

Halogenierung und Alkylierung der  
*closo*-Dodecaborate  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  
 $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$  zur Entwicklung neuer schwach  
koordinierender Anionen



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 M. Sc. Christoph Kirsch

Wuppertal, 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20160609-141634-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20160609-141634-9>]

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2012 bis März 2016 unter der Anleitung von Prof. Dr. Carsten Jenne am Institut für Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt.

## **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 Kirsch

## DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen ganz besonders dafür bedanken, dass Sie mich bei meiner Arbeit immerzu unterstützt haben.

Zunächst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Carsten Jenne für das faszinierende Thema. Außerdem möchte ich mich dafür bedanken, dass er bei Problemen immer Zeit für meine Fragen hatte und mir die Möglichkeit gab, an zahlreichen Tagungen im In- und Ausland teilzunehmen.

Bei Prof. Dr. Detlef Gabel bedanke ich mich für die Begutachtung dieser Arbeit.

Ebenfalls für die Begutachtung dieser Arbeit möchte ich mich bei Prof. Dr. Fabian Mohr bedanken, der zusätzlich immer für konstruktive Gespräche offen war.

PD. Dr. Eduard Bernhardt danke ich für seine stetige Hilfsbereitschaft bei Problemen, sei es am Diffraktometer oder chemischen Fragen.

Da keine naturwissenschaftliche Arbeit ohne das Analysieren von Proben durchführbar ist, möchte ich mich für die Durchführung von „unendlich“ vielen Messungen bei Andreas Siebert (NMR), Ilka Polanz und Simone Bettinger (ESI-MS), sowie Anke Helfer (DSC/TGA), Martina Henseleit und Philipp Hagemann (TG-MS) bedanken.

Meinem Bacheloranden Philipp Bertocco danke ich für die fleißige und motivierte Mitarbeit, welche für meine Dissertation wichtige und spannende Ergebnisse hervorgebracht hat.

Für das schnelle Einarbeiten und die freundliche Aufnahme am Anfang meiner Promotionszeit danke ich Christoph Bolli und Mathias Keßler. Der gesamten Arbeitsgruppe und den Mitgliedern der Anorganischen Chemie danke ich für die angenehme Atmosphäre während der vergangenen Jahre. Marion Litz danke ich

für die bürokratischen Hilfen, Bernd Mell für die Unterstützung bei computertechnischen Problemen.

Bei Helene Seeger und Janis Derendorf möchte ich mich sowohl für das Korrekturlesen dieser Arbeit, als auch für hochwissenschaftliche Diskussionen bedanken.

Christine Kasper danke ich für die schöne Zeit in Wuppertal, vor allem abseits der Chemie.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Freunden, meiner Familie und vor allem meinen Eltern für ihre Unterstützung, motivierende Worte und ihren Rückhalt!

## Kurzzusammenfassung

*Closo*-Dodecaborate zählen zu den schwach koordinierenden Anionen und besitzen außerordentliche Eigenschaften. Durch diese Eigenschaften ist es möglich, beispielsweise Ionische Flüssigkeiten zu designen und reaktive Kationen zu stabilisieren. Weiter ist die Darstellung der Radikale durch Oxidation dieser Anionen möglich, welche in der Folge selber als Oxidationsmittel einsetzbar sind. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde eine Syntheseroute zur Herstellung der Anionen des Typs  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$ ;  $R = \text{propyl, octyl, dodecyl}$ ) entwickelt. Diese können in guter Ausbeute effektiv durch Halogenierung des bekannten  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  Anions, dessen Syntheseroute ebenfalls optimiert wurde, mit  $Cl_2$  oder  $Br_2$ , gefolgt von der *O*-Alkylierung mit den entsprechenden Alkylhalogeniden, synthetisiert werden. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde zum einen die Trialkylierung der Ammonio-Gruppe von  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  untersucht. Zum anderen wurde eine Syntheseroute zur Herstellung der Anionen des Typs  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]^-$  ( $R = \text{ethyl - pentyl}$ ) und  $[B_{12}Cl_6H_5N(\text{propyl})_3]^-$  entwickelt. Diese konnten ebenfalls in guter Ausbeute über eine zweistufige Synthese, ausgehend vom bekannten  $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$  Anion hergestellt werden. Dessen Ammonio-Gruppe wurde dabei zunächst mittels eines Alkylhalogenids trialkyliert und das resultierende Anion anschließend mit  $Cl_2$  oder *N*-Bromsuccinimid teilhalogeniert. Im dritten Teil dieser Arbeit wurde versucht, zwei *closo*-Dodecaboratanionen über eine organische Brücke zu verknüpfen.

Die erfolgreich synthetisierten Anionen aus den beiden ersten Teilen dieser Arbeit wurden spektroskopisch charakterisiert, sowie thermisch und elektrochemisch untersucht. Dabei wiesen die Anionen  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  und  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]^-$  in diesen Bereichen ähnlich gute Eigenschaften auf, wie jene der perhalogenierten *closo*-Dodecaborate aber auch der 1-Carba-*closo*-dodecaborate. Mit beiden Anionentypen konnten Ionische Flüssigkeiten mit dem Kation  $[C_6mim]^+$  hergestellt werden. Weiter konnte die Löslichkeit der Natriumsalze von  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]^-$  in Dichlormethan, verglichen mit jener von  $Na[B_{12}Cl_{11}N(\text{methyl})_3]$ , um bis zu zwei Größenordnungen erhöht werden. Diese Eigenschaften und die simple Herstellung der Anionen  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$ ,  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]^-$  ( $R = \text{ethyl - pentyl}$ ) und

$[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  erweitern damit die Anwendungsmöglichkeiten dieser Klasse von schwach koordinierenden Anionen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>11</b>
1.1 Schwach koordinierende Anionen	11
1.1.1 Historisches zu schwach koordinierenden Anionen	11
1.1.2 Definition von schwach koordinierenden Anionen	12
1.1.3 Klasseneinteilung von schwach koordinierenden Anionen	13
1.1.4 Einsatz von schwach koordinierenden Anionen	16
1.2 Borcluster	17
1.2.1 Fundamentales zum Aufbau von Borclustern	17
1.2.2 Ikosaedrische Borcluster	19
1.2.3 Synthese der <i>closo</i> -Dodecaborate	21
1.3 Ionische Flüssigkeiten	23
1.3.1 Definition Ionischer Flüssigkeiten	23
1.3.2 Aufbau von Ionischen Flüssigkeiten	24
1.3.3 Historische Entwicklung von Ionischen Flüssigkeiten	26
<b>2. Zielsetzung</b>	<b>28</b>
<b>3. Synthese der schwach koordinierenden Anionen</b>	
<b><math>[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]^{2-}</math> (X = Cl, Br; R = Alkyl)</b>	<b>30</b>
3.1 Hydroxylierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$	31
3.1.1 Syntheserouten und deren Optimierung	31
3.1.2 Spektroskopische Charakterisierung	33
3.2 Halogenierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$	35
3.2.1 Syntheserouten und deren Optimierung	35
3.2.2 Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$	40
3.2.2.1 ESI-Massenspektrometrie	40
3.2.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung	41
3.2.2.3 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	45
3.2.2.4 Röntgenographische Strukturuntersuchung	47

3.3	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$ (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl)	49
3.3.1	Alkylierung von $[B_{12}X_{11}OH]^{2-}$ (X = Cl, Br)	49
3.3.2	Charakterisierung von $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$ (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl)	50
3.3.2.1	ESI-Massenspektrometrie	50
3.3.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung	52
3.3.2.3	Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	56
3.3.2.4	Thermoanalytische Untersuchungen	60
3.3.2.5	Elektrochemische Untersuchungen	67
3.3.3	Kristallstrukturen von $[PPh_4]_2[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$ (X = Cl, Br; R = propyl, octyl)	71
<b>4. Synthese der schwach koordinierenden Anionen</b>		
	<b><math>[B_{12}X_{11-y}H_yNR_3]^-</math> (X = Cl, Br; R = Alkyl; y = 0, 5)</b>	<b>79</b>
4.1	Alkylierungen des $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$ Anions	80
4.1.1	Syntheseversuche zur Herstellung von $[B_{12}Cl_{11}NR_3]^-$ Anionen (R = butyl, methyl)	81
4.1.2	Bestätigung der Hoffmann-Eliminierung	86
4.1.3	Synthesen von $K[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$ und $K[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]$	88
4.1.3.1	Synthese von $K[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$	88
4.1.3.2	Synthese von $K[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]$	93
4.1.4	Syntheseversuche zu Herstellung von $[B_{12}Cl_{11}NR_3]^-$ Anionen nach Route 1 (R = propargyl, benzyl, methyl)	97
4.1.4.1	Syntheseversuche des Anions $[B_{12}Cl_{11}N(\text{benzyl})_3]^-$	98
4.1.4.2	Syntheseversuche des Anions $[B_{12}Cl_{11}N(\text{propargyl})_3]^-$	101
4.1.4.3	Kristallstruktur von $[PPh_4]_2[B_{12}Cl_{11}N(\text{propargyl})_2]$	105
4.2	Synthese von $[B_{12}X_6H_5NR_3]^-$ Anionen nach Route 2 (X = Cl, Br; R = ethyl - pentyl)	108
4.2.1	Synthese von $[B_{12}Cl_6H_5N(\text{propyl})_3]^-$ mit elementarem Chlor	108
4.2.2	Synthese von $[B_{12}X_6H_5NR_3]^-$ nach Route 2 (X = Cl, Br; R = ethyl - pentyl) mit NCS und NBS	115

4.2.3	Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{X}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$ (X = Cl, Br; R = ethyl - pentyl)	118
4.2.3.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	118
4.2.3.2	IR-spektroskopische Charakterisierung	125
4.2.3.3	Thermoanalytische Untersuchungen	127
4.2.3.4	Elektrochemische Untersuchungen	131
4.2.3.5	Untersuchungen zur Löslichkeit der Natriumsalze von $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$ (R = ethyl - pentyl) und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$	134
4.2.4	Kristallstrukturen von $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_7\text{H}_4\text{N}(\text{propyl})_3]$ , $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$ (R = ethyl - propyl) und $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]$	137
4.2.4.1	$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$	141
4.2.4.2	$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_7\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ und $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]$	145
<b>5.</b>	<b>Versuche zur Verknüpfung von zwei</b>	
	<b><i>closo</i>-Dodecaboratanionen</b>	<b>147</b>
5.1	Kupplungsversuche unter Verwendung von <i>p</i> -Xyloldibromid	147
5.2	Kupplungsversuche unter Verwendung von Glyoxal	151
5.3	Kupplungsversuche unter Verwendung Dibromalkanen	153
5.4	Weitere Kupplungsversuche von <i>closo</i> -Dodecaboraten	156
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>159</b>
<b>7.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>162</b>
7.1	Verwendete Chemikalien	162
7.2	Verwendete Messmethoden	163
7.3	Synthesen	166
7.3.1	Darstellung von $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$ (M = Na, K)	166
7.3.2	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$	167
7.3.3	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]$	168

7.3.4	Darstellung von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$ (X = Cl, Br / R = propyl, octyl, dodecyl)	169
7.3.5	Darstellung von $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$ (X = Cl, Br / R = propyl, octyl, dodecyl)	172
7.3.6	Darstellung von $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$ (X = Cl, Br / R = propyl, octyl, dodecyl)	174
7.3.7	Darstellung von $\text{M}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$ (M = Na, K, $[\text{HNMe}_3]^+$ , $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ , $[\text{NBu}_4]^+$ ; R = ethyl-pentyl)	177
7.3.8	Darstellung von $\text{M}[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ (M = Na, K, $[\text{HNMe}_3]^+$ , $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ , $[\text{NBu}_4]^+$ )	183
7.3.9	Darstellung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuH}_2]$	185
7.3.10	Darstellung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuMeH}]$	186
7.3.11	Untersuchung von gasförmigen Nebenprodukten	187
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>189</b>
A1	Kristallstrukturdaten	189
A2	Koordinaten der berechneten Strukturen von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ , $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$	198
A3	Berechnung der Löslichkeiten von $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$ (R = ethyl – pentyl) und $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]$ in Dichlormethan	202
A4	Simulierte Massenspektren der Experimente zu den Kapiteln 4.1.1, 4.1.4.1, 4.1.4.2, 4.2.1, 5.1, 5.2 und 5.3	203
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>208</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>210</b>

# 1. Einleitung

## 1.1 Schwach koordinierende Anionen

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden die so genannten ikosaedrischen *closo*-Dodecaborate. Bei diesen handelt es sich um schwach koordinierende Anionen. In diesem Kapitel wird daher genauer auf diese Verbindungsklasse eingegangen. Im Folgenden wird zunächst ein kurzer historischer Überblick über schwach koordinierende Anionen gegeben. Danach wird der Begriff als solches genau definiert und die charakteristischen Eigenschaften werden zusammengefasst. Zum Abschluss dieses Kapitels werden einige der bekanntesten Klassen von schwach koordinierenden Anionen und deren Anwendungsgebiete beschrieben.

### 1.1.1 Historisches zu schwach koordinierenden Anionen

Der Begriff „schwach koordinierendes Anion“ (englisch: weakly coordinating anion(s), WCA(s)) ist erst in den letzten 50 Jahren geprägt worden. Zunächst wurde der Begriff „nicht koordinierendes Anion“ verwendet. O'Reilly et al. publizierten im Jahr 1973 mit dem  $[\text{BF}_4]^-$  erstmals ein „nicht koordinierendes Anion“.<sup>1</sup> Die Existenz eines Anions, welches tatsächlich nicht koordiniert, konnte aber bis in die heutige Zeit nicht bewiesen werden. Allerdings konnte, ebenfalls im Jahr 1973, von Rosenthal et al. durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, dass die bisher als nicht koordinierend geltenden Anionen wie  $[\text{ClO}_4]^-$  oder  $[\text{BF}_4]^-$  eine schwache Koordination zu Kationen unter wasserfreien Bedingungen aufweisen.<sup>2</sup> Weiter ist man dazu übergegangen die These zu vertreten, dass ein nicht koordinierendes Anion (wie auch Kation) unter Standardbedingungen nicht existieren kann.<sup>3</sup> Aus diesem Grund wurde die Bezeichnung nicht koordinierendes Anion „abgeschwächt“ in „schwach koordinierendes Anion“.<sup>4</sup> Darüber hinaus wurden im selben Zeitraum die „superweak anions“ erwähnt.<sup>5</sup>

### 1.1.2 Definition von schwach koordinierenden Anionen

Um die Fähigkeit eines Anions, Wechselwirkungen mit einem Kation einzugehen, auf ein Minimum zu reduzieren, sollte eine Vielzahl von Bedingungen erfüllt sein, die im Folgenden stichpunktartig genannt werden:<sup>6</sup>

- Die Ladung sollte im Idealfall minus eins betragen. Ausnahmen für schwach koordinierende Anionen mit zweifach negativer Ladung sind allerdings bekannt (und teilweise auch erwünscht, beispielsweise zur Stabilisierung reaktiver Dikationen).<sup>7</sup>
- Eine Delokalisierung dieser Ladung über das Anion sollte gegeben sein, um die Ladungskonzentration zu verkleinern.
- Da die Coulombkraft zwischen Anion und Kation quadratisch vom Abstand der Ladungen abhängig ist, sollte das Anion raumerfüllend sein, um den Abstand zu vergrößern.
- Um eine geringe Basizität und Nukleophilie zu erreichen, sollte die Peripherie aus inerten und schlecht polarisierbaren Atomen (Wasserstoff, Fluor) bestehen. Die Lipophilie wird durch Alkylketten zusätzlich erhöht.
- Falls basische Gruppen dennoch vorhanden sind, ist eine sterische Abschirmung dieser von Vorteil, um einen Angriff des Kations zu verhindern.
- Da die schwach koordinierenden Anionen in verschiedensten Bereichen zum Einsatz kommen, ist es ebenso erforderlich, dass sie thermisch und chemisch stabil gegenüber Oxidations- oder Zersetzungsprozessen sind.

In verschiedenen Übersichtartikeln wurden schwach koordinierende Anionen in mehrere Klassen eingeteilt.<sup>6,8</sup> Diese werden im nächsten Unterkapitel vorgestellt.

### 1.1.3 Klasseneinteilung der schwach koordinierenden Anionen

**Ikosaedrische Borclusterverbindungen** Eine wichtige Verbindungsklasse innerhalb der Gruppe der schwach koordinierenden Anionen sind die Monocarba-*closo*-dodecaborate und die *closo*-Dodecaborate, welche allesamt auf Bor basierende ikosaedrische Clusterverbindungen sind. Da diese, genauer die *closo*-Dodecaborate, den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden, wird diese Verbindungsklasse in einem separaten Kapitel (1.2) genauer erläutert.

**Perfluorierte schwach koordinierende Anionen: Borate** In Kapitel 1.1.2 wurde bereits auf die Vorteile eines Anions mit einer schwach basischen Peripherie, beispielsweise basierend auf Fluor, hingewiesen. Daher ist eine weit erforschte Klasse innerhalb der Gruppe der schwach koordinierenden Anionen jene der perhalogenierten WCAs. Einer der ersten Vertreter dieser Klasse ist das Aluminatanion  $[\text{AlX}_4]^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), sowie das Perchlorat- ( $[\text{ClO}_4]^-$ ) und das Tetrafluoroboratanion  $[\text{BF}_4]^-$ . Bei diesen handelt es sich noch um relativ kleine Anionen. Vor allem bezüglich des Letzteren gab es daher Bemühungen dessen räumliche Ausdehnung durch die Substitution mit größeren Liganden zu erhöhen. Im Zuge dessen wurden die Anionen  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  und  $[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3)_4]^-$  (siehe Abbildung 1.1) erfolgreich hergestellt.<sup>9,10</sup> Die fluorierten Methylgruppen von  $[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3)_4]^-$  wurden im weiteren Verlauf der Forschung durch längere fluorierte Alkylketten ersetzt, was sich nicht nur positiv auf die Basizität, sondern auch positiv auf die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln auswirkte.<sup>11</sup> Ein genereller Nachteil dieses Verbindungstyps ist allerdings die mit hohen Kosten und großem Aufwand verbundene Synthese. Dazu sei als Beispiel das  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$  Anion genannt, welches über eine zweistufige Syntheseroute hergestellt werden muss. Im ersten Schritt wird dabei das Tetracyanoborat  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  synthetisiert,<sup>12</sup> welches in einem zweiten Schritt mit wasserfreiem Fluorwasserstoff und überschüssigem  $\text{ClF}$  oder  $\text{ClF}_3$  fluoriert wird.<sup>13</sup> Der Preis des kommerziell erhältlichen  $\text{Na}[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3)_4]$  beträgt für ein Gramm 373 € (Stand 02.03.2016, Sigma-Aldrich).

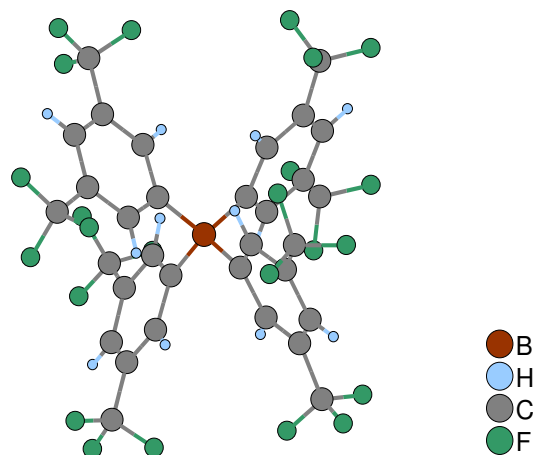


Abbildung 1.1: Struktur des Anions  $[B(3,5-(CF_3)_2-C_6H_3)_4]^-$ .

**Perfluorierte schwach koordinierende Anionen: Auf Teflaten basierende Borate/Arsenate/Antimonate/Bismutate/Niobate** Neben der Varietät der räumlich anspruchsvollen Arylliganden ist es ebenfalls möglich, die Fluoratome des  $[BF_4]^-$  Anions und der  $[MF_4]^-/[MF_6]^-$  Anionen ( $M = As, Bi, Nb, Sb$ ) durch Teflatliganden ( $[OTeF_5]^-$ ) zu ersetzen. Für die daraus resultierenden Anionen ergeben sich die Summenformeln  $[B(OTeF_5)_4]^-$  (siehe Abbildung 1.2) und  $[M(OTeF_5)_6]^-$  ( $M = As, Bi, Nb, Sb$ ).<sup>14,15</sup> Die Folge ist eine Verteilung der einfach negativen Ladung über eine Vielzahl von Fluoratomen (30 Fluoratome im Antimonat  $[Sb(OTeF_5)_6]^-$ ). Auf diese Weise sind diese WCAs stabil gegenüber Elektrophilen und in der Lage, die Kationen  $[MX_4]^+$  ( $M = As, Sb; X = Cl, Br$ ) oder  $[Ag(CO)]^+$  zu stabilisieren.<sup>16,17,18</sup> Diese WCAs zersetzen sich allerdings bereits durch geringe Spuren von Wasser, was ein diszipliniertes Arbeiten unter inerten Bedingungen erfordert.

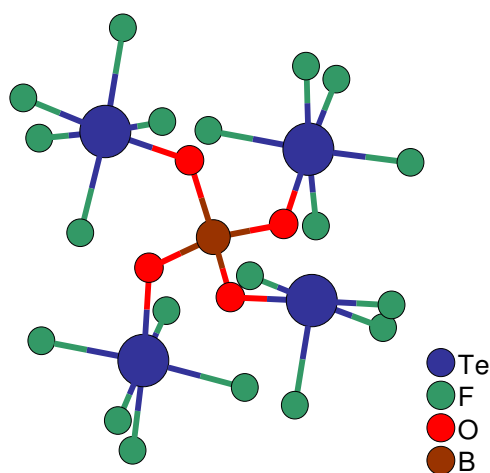


Abbildung 1.2: Struktur des Anions  $[B(OTeF_5)_4]^-$ .



**Perfluorierte schwach koordinierende Anionen: Aluminate** Hochfluorierte, alkoxylierte beziehungsweise aryloxyierte Metallate sind eine weitere Gruppe von schwach koordinierenden Anionen. Ein sehr interessantes Beispiel innerhalb dieser Gruppe sind die Alkoxyaluminate des Typs  $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  ( $\text{OR}_F = \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$  (HFIP),  $\text{OC}(\text{Me})(\text{CF}_3)_2$  (HFTB),  $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  (PFTB) (siehe Abbildung 1.3)), die von Krossing et al. entwickelt wurden.<sup>19</sup> Dabei besitzt das mit PFTB-Liganden aufgebaute Aluminat insgesamt 36 Fluoratome, auf welche die einfach negative Ladung verteilt ist. Daraus folgt, auf Grund der starken Abschirmung des Aluminiumatoms im Zentrum, dass dieses Anion sogar in siedender konzentrierter Salpetersäure beständig ist.<sup>19</sup> Ebenfalls stabil, trotz einer geringen Wasserempfindlichkeit, sind die beiden Aluminate, welche die Liganden [HFIP]<sup>-</sup> und [HFTB]<sup>-</sup> enthalten. So sind diese in der Lage die reaktiven Kationen  $[\text{AsBr}_4]^+$ ,<sup>20</sup>  $[\text{CCl}_3]^+$ ,<sup>21</sup> und eine große Reihe auf Phosphor basierender reaktiver Kationen, wie  $[\text{PX}_4]^+$ ,<sup>22</sup>  $[\text{P}_2\text{X}_5]^+$ ,<sup>22</sup>  $[\text{P}_5\text{X}_2]^+$ ,<sup>8</sup>  $[\text{P}_7\text{S}_6\text{I}_2]^+$ ,<sup>23</sup> und  $[\text{P}_5\text{S}_2\text{X}_2]^+$ ,<sup>24</sup> zu stabilisieren (X = Halogen).

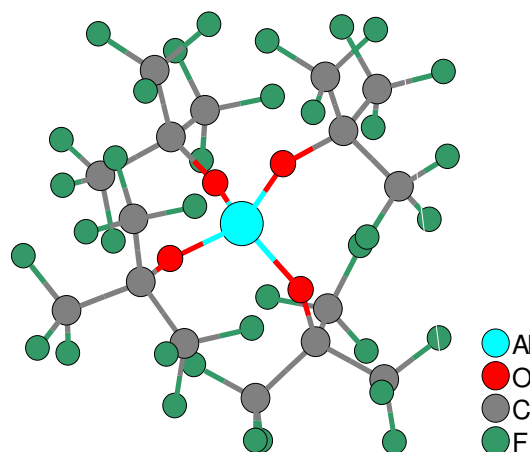


Abbildung 1.3: Struktur des Anions  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ .

Aber auch hier liegt der Nachteil darin, dass deren Synthesen äußerst aufwendig und damit verbunden kostenintensiv sind. Weiter ist die Entstehung von giftigen Nebenprodukten wie dem Epoxid  $\text{C}_4\text{F}_8\text{O}$  bei der Herstellung von  $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  unvorteilhaft.

### 1.1.4 Einsatz von schwach koordinierenden Anionen

Diese beschriebenen Nachteile in Form einer kostenintensiven, aufwendigen und teilweise toxischen Synthese der schwach koordinierenden Anionen gilt es weiterhin zu minimieren und zusätzlich deren Eigenschaften für spezifische Anwendungen zu verbessern. Dies ist damit zu begründen, dass sich die Anzahl der Bereiche, in denen schwach koordinierende Anionen zur Anwendung kommen, bis zur Gegenwart immer weiter vergrößert hat. Die Stabilisierung von reaktiven Kationen wurde bereits in der obigen Gruppeneinteilung der WCAs erwähnt. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Elektrochemie. Gängige Leitsalze wie  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  oder  $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$  können mit den während einer cyclovoltammetrischen Messung entstehenden oxidierten Spezies reagieren und sich darauf folgend irreversibel zersetzen.<sup>25</sup> Ein Salz mit in dieser Hinsicht deutlich besseren Eigenschaften ist  $[\text{NBu}_4][\text{Al}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4]$ , welches nicht nur eine hohe Oxidationsstabilität, sondern auch eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufweist.<sup>26</sup> Dies trifft auch auf das Anion  $[\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}]^-$  zu, das aber auf Grund seiner teuren und aufwendigen Synthese keine breite Anwendung findet.<sup>27</sup> Außerdem spielen WCAs in der Katalyse chemischer Reaktionen eine bedeutende Rolle. In der homogenen ionischen Katalyse entsteht dabei durch den Austausch eines Halogenidanions gegen ein WCA an einem Metallzentrum eine freie Koordinationsstelle. Diese erhöht die Aktivität des elektrophilen Katalysatorkomplexes deutlich. Zum Einsatz kommt dabei das schon erwähnte  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  Anion und das  $[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3)_4]^-$  Anion.<sup>28,29</sup> Ebenso ist der Einsatz von schwach koordinierenden Anionen wegen ihrer geringen Coulombwechselwirkungen mit großen Kationen im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten umfangreich publiziert.<sup>30,31,32,33</sup> Auf diese wird separat in Kapitel 1.3 eingegangen, da die in dieser Arbeit dargestellten Anionen für eine Anwendung im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten ebenfalls in Frage kommen.

## 1.2 Borcluster

### 1.2.1 Fundamentales zum Aufbau von Borclustern

Borcluster werden je nach vorliegender Architektur unterschieden in die so genannten *closo*- (geschlossenen), *nido*- (nestartigen), *arachno*- (spinnennetzartigen) und *hypho*- (netzartigen) Cluster. Falls die Summenformel bekannt ist, lässt sich der Aufbau anhand der Regeln von Wade und Mingos vorhersagen,<sup>34,35,36,37</sup> welche nicht nur für neutrale, sondern auch für anionische Cluster gültig sind. Innerhalb dieser Cluster liegen Mehrzentrenbindungen vor. Dieser Sachverhalt sei an einem bekannten Beispiel, dem Diboran  $B_2H_6$ , erläutert. Wird dessen Summenformel gekürzt, wird die Formel für das Monoboran  $BH_3$  erhalten. Da es sich bei Bor um ein Element der zweiten Periode handelt, sollte die Oktettregel erfüllt sein, was aber nicht der Fall ist. Es handelt sich um eine Elektronenmangelverbindung. Zur Kompensation dieses Mangels an Elektronen werden die genannten Mehrzentrenbindungen (hier „zwei Elektronen-drei Zentren-Bindungen“ (2e-3c)) erzeugt. Im Fall des  $BH_3$  dimerisieren zwei  $BH_3$ -Moleküle über zwei einzelne Wasserstoffatome zu einem  $B_2H_6$ -Molekül.<sup>38,39</sup> Diese Art der Kompensation ist auch bei Boranen mit einer größeren Anzahl von Boratomen zu finden. In diesen Fällen werden jedoch komplexere, dreidimensionale Borverbindungen gebildet: Die bereits beschriebenen Borcluster, genauer polyedrische Borane. Die *closo*-Borcluster kommen als oktaedrisches  $[B_6H_6]^{2-}$ , als zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  und als ikosaedrisches  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  vor.

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Borcluster ist die Anwendung der Molekülorbital-Theorie.<sup>40,41</sup> Mit Hilfe von MO-Berechnungen konnte bereits fünf Jahre vor der ersten Synthese des  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Anions dessen Existenz von Longuet-Higgins und Roberts vorhergesagt werden.<sup>42</sup> In aktuellen Arbeiten wird die Bindungssituation im  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Dianion über die Wechselwirkung von zwei *nido*- $[B_6H_6]$  Fragmenten und dem Überlappen der Fragment-Molekülorbitale beschrieben. Dabei ist es wichtig die Biegung der B-H Bindungen aus der Ebene hinaus zu beachten (Winkel  $\theta$ , siehe Abbildung 1.4, rechts), wodurch man von der  $D_{5d}$  Punktgruppensymmetrie zur  $I_h$  Punktgruppensymmetrie gelangt.<sup>44</sup>

Die MO-Schemata sind ebenfalls in Abbildung 1.4 zu sehen (das MO-Schema von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  in  $I_h$  Punktgruppensymmetrie ist in der Abbildung rechts dargestellt). Die *closo*-Borate und *closo*-Borane werden auch als dreidimensionale Aromaten bezeichnet.<sup>43</sup> Durch Berechnung des Nucleus Independent Chemical Shift (NICS) der neutralen Dicarba-*closo*-borane, der 1-Carba-*closo*-borat-Monoanionen und der *closo*-Borat-Dianionen konnte gezeigt werden, dass deren stabilste Vertreter jeweils die ikosaedrischen Cluster sind.<sup>47</sup>

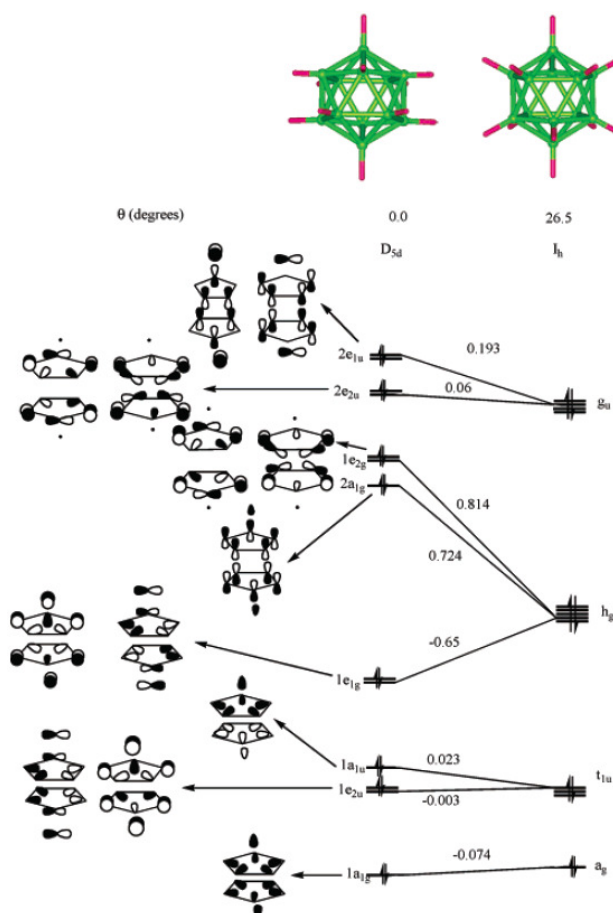


Abbildung 1.4: Korrelationsdiagramm von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Die Änderungen der Energieniveaus (eV) sind bezüglich der Neigung der B-H Bindungen aus der Ebene der Ringe heraus dargestellt. Abbildung aus [44]. Das für  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  relevante MO-Schema ist in der Abbildung rechts dargestellt. Copyright 2003 American Chemical Society.

Da sich diese Arbeit ausschließlich mit den geschlossenen polyedrischen Boraten, den *closo*-Borclustern beschäftigt, wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels nicht auf die *nido*-, *arachno*- und *hypho*-Cluster eingegangen.

## 1.2.2 Ikosaedrische Borcluster

Die verschiedenen heute bekannten ikosaedrischen Borcluster sind zunächst in Abbildung 1.5 im Vergleich dargestellt. Wird im zweifach negativ geladenen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  eine B-H Einheit durch eine C-H Einheit ersetzt, werden die einfach negativ geladenen Monocarborate erhalten. Durch das Ersetzen von zwei B-H Einheiten durch zwei C-H Einheiten entstehen die neutralen Carborane.

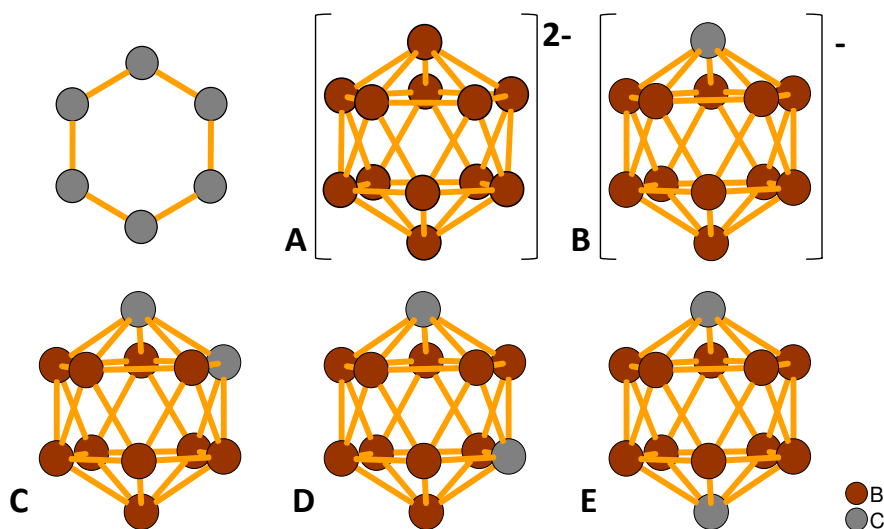


Abbildung 1.5: Maßstabsgetreue Darstellung der Molekülstrukturen der isoelektronischen *closo*-Borcluster  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  (A) und  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  (B) sowie der neutralen *ortho*- (C), *meta*- (D) und *para*-Carborane (E)  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ . Zum Größenvergleich ist zusätzlich oben links das organische Benzol dargestellt:  $d(\text{C1-C4}, \text{Benzol})$  280 pm,  $d(\text{B1-B12}, \text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})$  339 pm.<sup>45</sup> Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ikosaedrische Borcluster weisen im Vergleich zu Benzol große Ähnlichkeiten auf, sowohl hinsichtlich der Stabilität, als auch hinsichtlich der Größe (siehe Abbildung 1.5). Auch daher nahm das Interesse an dieser Stoffklasse immer weiter zu, wie ein Übersichtsartikel von Michl et al. zeigt.<sup>46</sup> Weiter liegen mit den ikosaedrischen Borclustern dreidimensionale Aromaten vor, was ebenso wie beim zweidimensionalen Aromaten Benzol zu einer hohen Stabilität führt.<sup>46,47</sup> Berechnungen haben gezeigt, dass die ikosaedrischen Borcluster im Vergleich zu ihren kleineren Verwandten die größte Stabilität aufweisen.<sup>47</sup> Daher wurden auch erfolgreiche Versuche unternommen, phenylische Substituenten durch ikosaedrische Borcluster zu ersetzen. Zum Beispiel war es möglich, den

aromatischen Baustein der Acetylsalicylsäure durch einen *ortho*-Carboran Baustein auszutauschen,<sup>48</sup> was eine Verbesserung der Wirkungseigenschaften des Medikaments zur Folge hatte.<sup>49</sup> Auch die anionischen *closo*-Dodecaborate fanden bereits Anwendung in der Medizin im Bereich der BNCT Therapie (Boron Neutron Capture Therapy, deutsch: Bor-Neutroneneinfangtherapie).<sup>50,51</sup> Die Anwendung als WCA ist aber sowohl bezüglich der Derivate des einfach negativ geladenen  $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$  als auch des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  am bekanntesten. Deren teil- oder vollständig halogenierte Verwandte sind sogar noch schwächer koordinierend (siehe Kapitel 1.1) und stabiler gegen Oxidationsprozesse. So war es Willner et al gelungen, mit Hilfe von  $[\text{1-methyl-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$  und  $[\text{1-ethyl-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$  das hochreaktive Trimethylsilylium  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$  Kation zu stabilisieren.<sup>52</sup>

Seit wenigen Jahren ist das *closo*-Dodecaborat  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  als Ausgangsstoff deutlich leichter und günstiger synthetisierbar.<sup>53</sup> Folglich treten die Derivate dieses Dianions in Konkurrenz zu den weiterhin teuren Derivaten des  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  und des  $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ . Eine sehr elegante Methode *closo*-Dodecaborate als WCA zu nutzen sei am folgenden Beispiel beschrieben. Mit Hilfe des starken Oxidationsmittels  $\text{AsF}_5$  ist es möglich, in flüssigem  $\text{SO}_2$  das Dianion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  zum  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot -}$  Radikalanion zu oxidieren. Dieses Radikalanion ist ebenfalls ein starkes Oxidationsmittel und in der Lage, Nichtmetalle wie elementaren Schwefel zu oxidieren. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Fall  $\text{S}_8[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ , in welchem wieder das Dianion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  als WCA vorliegt.<sup>54</sup> Die Stabilisierung von Dikationen auf der Basis von Alkalimetallen, wie dem  $[\text{Li}_2(\text{SO}_2)_8]^{2+}$ - und dem  $[\text{Cs}_2(\text{NCCH}_3)_2]^{2+}$ -Dikation durch *closo*-Dodecaboratdianionen, ist ebenfalls nachgewiesen worden.<sup>7,55,56</sup>

Ebenso war es möglich, das  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$  Kation, welches bereits durch Willner et al. durch  $[\text{1-R-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$  (R = methyl, ethyl) stabilisiert werden konnte, mit dem Dodecachloro-*closo*-dodecaborat-Dianion zu stabilisieren.<sup>57</sup> Auch das neue, starke Methylierungsmittel  $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  konnte synthetisiert werden.<sup>58</sup>

Da die in dieser Arbeit hergestellten Anionen als potentielle Anionen für die Verwendung in Ionischen Flüssigkeiten zum Einsatz kommen sollen, wird diese spezielle Gruppe von Salzen in Kapitel 1.3 gesondert besprochen. Arbeiten auf dem

Gebiet der Ionischen Flüssigkeiten unter Verwendung von *closo*-Dodecaborat Dianionen sind bereits bekannt.<sup>59,60</sup>

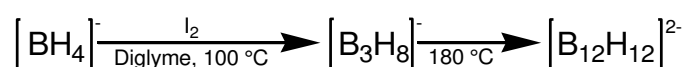
Trotz dieser interessanten Einsatzmöglichkeiten der *closo*-Dodecaborate, welche durch die leichte Zugänglichkeit des  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Dianions als Ausgangsstoff effektiver untersucht werden können, ist dennoch die zweifach negative Ladung von Nachteil. Dies betrifft zum Beispiel die geringe Löslichkeit der entsprechenden Salze in unpolaren Lösungsmitteln. Diesbezüglich sind Funktionalisierungen des  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Dianions von wichtiger Bedeutung. So war es Raasch et al. erstmals möglich, die zweifach negative Ladung durch die Funktionalisierung mit einer Ammoniogruppe abzusenken.<sup>61</sup> Die Synthese des dabei entstandenen  $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$  Anions wurde im Folgenden weiter optimiert. Durch die Alkylierung der Ammoniogruppe war es Gabel et al. möglich Ionische Flüssigkeiten auf Basis des  $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$  Anions herzustellen.<sup>62,63</sup> Weiter konnten durch den Einsatz des Natriumsalzes des  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  Anions als Aktivator von Gold(I)-Katalysatoren in der homogenen Katalyse gute Ergebnisse erreicht werden.<sup>64</sup>

### 1.2.3 Synthese der *closo*-Dodecaborat Anionen

Da sich diese Arbeit ausschliesslich mit der Chemie der *closo*-Dodecaborate befasst, beschränkt sich dieses Unterkapitel auf deren Synthese.

Die Grundlage aller in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen ist das  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Dianion.

Im Jahr 2009 wurde für das  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Dianion von Knapp et al. eine Synthese publiziert, bei welcher als Ausgangsverbindung Natriumborhydrid verwendet wird. Dieses wird mit Hilfe von elementarem Iod zum  $[B_3H_8]^-$  oxidiert, welches im weiteren Verlauf zum Produkt  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  und  $[BH_4]^-$  disproportioniert.<sup>53</sup> Dabei findet die Oxidation bei 100 °C und die anschließende Disproportionierung bei 180 °C statt. Zusammengefasst läuft die Reaktion nach dem folgenden Schema in Diglyme als Lösungsmittel ab.



Eine von Hawthorne et al. veröffentlichte Synthese nutzte 2-Iodododecaboran und Triethylamin als Ausgangsmaterialien.<sup>65</sup> Da durch die neue Syntheseroute von Knapp et al. allerdings eine sehr viel günstigere und weniger aufwendige Variante entwickelt wurde (eine Ausbeute von bis zu 50 % / 30 g pro Ansatz sind möglich), eröffnen die *closo*-Dodecaborate neue Wege im Forschungsbereich der schwach koordinierende Anionen.

Auf Grund der größeren Bindungsstärke der Bor-Halogen-Bindung im Vergleich zur Bor-Wasserstoff-Bindung wurde das  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Dianion perhalogeniert.<sup>53,66,67,68</sup>

Die Syntheserouten sind in der folgenden Abbildung 1.6 dargestellt.

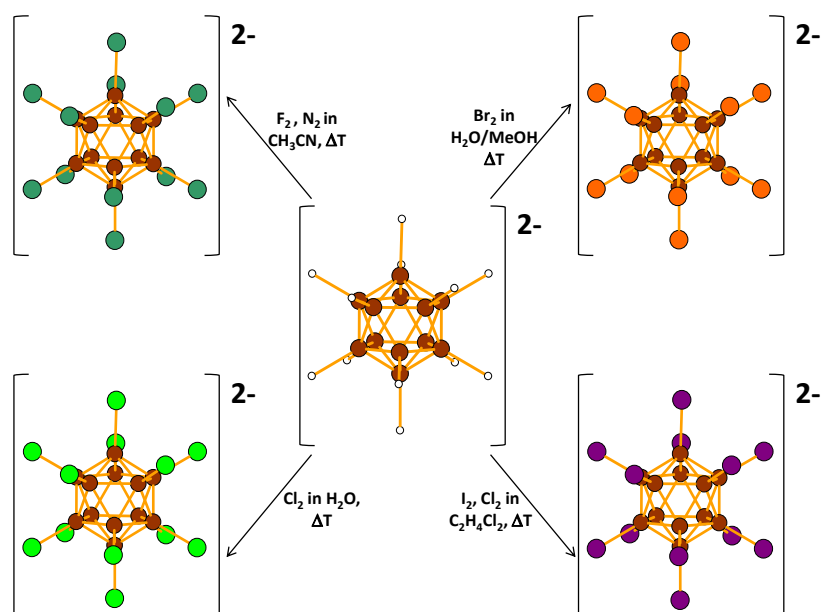


Abbildung 1.6: Reaktionsrouten für die Synthese von  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  ( $X = F - I$ ) ausgehend von  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .

Die Synthese von teilhalogenierten *closo*-Dodecaboraten ist ebenfalls bekannt. So wurden die funktionalisierten Cluster  $[B_{12}H_{11}O-C(O)CH_3]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  und  $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$  mit elementarem Iod in Wasser bei 0 °C einfach iodiert.<sup>69</sup> Ebenso gelang die Teilhalogenierung des nicht funktionalisierten  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . So veröffentlichen Muettertjes et al. 1964 eine Arbeit, welche die erfolgreiche Synthese einer breiten Reihe von  $[B_{12}H_{12-y}X_y]^{2-}$  ( $X = F-I$ ;  $y = 1-11$ ) Clustern zusammenfasst.<sup>68</sup> Für die genauen experimentellen Details sei auf die Publikation verwiesen.<sup>68</sup> Die Analyse dieser von Muettertjes et al. synthetisierten halogenierten Cluster stützte sich auf Elementaranalyse, wodurch jedoch keine Garantie für deren Isomerenreinheit gegeben ist. Weitere Arbeiten zur Synthese



von Derivaten des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Dianions sind in den Unterkapiteln 3.1, 3.2, 4.1, 4.2 und Kapitel 5 beschrieben.

## 1.3 Ionische Flüssigkeiten

Um Ionische Flüssigkeiten, im Englischen ionic liquids (ILs) genannt, entwickelte sich in den letzten 20 Jahren ein sehr aktiv bearbeitetes Forschungsgebiet. Dies steigerte sich, da rasch potentielle Anwendungen für Ionische Flüssigkeiten erkannt wurden. Unter anderem ist es möglich, diese als Lösungsmittel für Synthesen in der organischen Chemie einzusetzen.<sup>70</sup> Dies trifft auch auf biokatalytische Reaktionen zu, in denen der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel zu einer Erhöhung der Ausbeuten führen kann.<sup>71</sup>

Die Vorteile von Ionischen Flüssigkeiten sind außerdem geringe Dampfdrücke, aber auch eine hohe thermische Stabilität.<sup>72</sup>

### 1.3.1 Definition Ionischer Flüssigkeiten

Bei Ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um Salze, welche im Gegensatz zu klassischen Vertretern wie Natriumchlorid, einen niedrigen Schmelzpunkt haben. In Zusammenhang damit wurde von Peter Wasserscheid eine Definition formuliert. Nach dieser werden Salze mit einem Schmelzpunkt von unter 100 °C als Ionische Flüssigkeiten bezeichnet.<sup>73</sup> Liegt dieser unter 25 °C, wird der Begriff „room temperature ionic liquid“ verwendet.<sup>72</sup> Allerdings ist die Definition dieser Begriffe nicht verbindlich. Als Folge dessen werden beispielsweise in Japan nur Salze als Ionische Flüssigkeiten deklariert, deren Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur liegt.<sup>74</sup>

### 1.3.2 Aufbau von Ionischen Flüssigkeiten

Da es sich bei einer Ionischen Flüssigkeit um ein Salz handelt, setzen sich diese aus einem Kation und einem Anion zusammen. Für Ionische Flüssigkeiten klassisch zur Anwendung kommen Imidazolium-, Pyridinium-, Tetraalkylammonium- und Tetraalkylphosphoniumkationen. Als Anionen kommen häufig Halogenide, Nitrate, große organische Anionen aber auch anorganische Borclusteranionen zum Einsatz. Auf Letztere wurde im Verlauf der Einleitung bereits genauer eingegangen. Insgesamt ist durch die Vielzahl der möglichen Kation-Anion-Kombinationen eine Anzahl von  $10^{18}$  Ionischen Flüssigkeiten denkbar.<sup>75</sup> Um eine Schmelztemperatur von unter  $100\text{ °C}$  zu erreichen, sollten möglichst viele der im Folgenden genannten Kriterien eingehalten werden:

- Für geringe Coulomb-Wechselwirkungen sollten einfach geladene Kationen wie Anionen verwendet werden.
- Um die Coulomb-Wechselwirkungen weiter zu minimieren, sollten diese Ladungen gleichmäßig über die Ionen delokalisiert sein.
- Weiter gilt es einen Kompromiss bezüglich der Ionengröße zu finden: Sie sollten nicht zu klein sein, da sonst wegen des geringen Abstands die attraktiven Kation-Anion-Wechselwirkungen zu groß werden. Weiter dürfen die Ionen nicht zu groß sein, da in diesem Fall die Schmelzpunkte durch die Zunahme der van der Waals-Wechselwirkungen erhöht werden.
- Um einen zu engen Kontakt zwischen Kation und Anion zu verhindern, sollten sterisch anspruchsvolle Ionen eingesetzt werden, was die Coulomb-Wechselwirkungen reduziert.
- Die Ionen sollten eine geringe Symmetrie aufweisen. Dadurch wird die Ausbildung einer regelmäßigen und dichten Kristallstruktur vermieden.
- Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Anion sollte vermieden werden.
- Auch sei hier auf die schon in Kapitel 1.1 erwähnte Peripherie der beteiligten Ionen verwiesen. Ils bestehend aus fluorierten Kationen/Anionen weisen generell niedrigere Schmelzpunkte auf, als jene bestehend aus nicht fluorierten Ionen.<sup>76,77,78</sup>

Die daraus entstehende enorme Abhängigkeit des Schmelzpunktes von Kation und Anion ist in Tabelle 1.1 vergleichend dargestellt.

Tabelle 1.1: Kationen- und Anionenabhängigkeit des Schmelzpunkts verschiedener Salze.<sup>73</sup>

Kationenabhängigkeit		Anionenabhängigkeit	
Verbindung	Smp. / °C	Verbindung	Smp. / °C
NaCl	803	[C <sub>1</sub> mim]Cl	87
KCl	772	[C <sub>1</sub> mim][NO <sub>2</sub> ]	55
[C <sub>1</sub> mim]Cl	125	[C <sub>1</sub> mim][NO <sub>3</sub> ]	38
[C <sub>2</sub> mim]Cl	87	[C <sub>1</sub> mim][AlCl <sub>4</sub> ]	7
[C <sub>4</sub> mim]Cl	65	[C <sub>1</sub> mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	-9
		[C <sub>1</sub> mim][CF <sub>3</sub> COO]	-14

Weitere literaturbekannte, auf Borclustern basierende Imidazolium- beziehungsweise Tetraalkylammoniumsalze sind inklusive der entsprechenden Schmelzpunkte in Tabelle 1.2 aufgelistet.

Tabelle 1.2: Schmelzpunkte verschiedener, auf Borclustern basierender Ionischer Flüssigkeiten.

Verbindung	T <sub>m</sub> / °C	Referenz
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	265	59
[C <sub>16</sub> mim] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	105	59
[N <sub>2 2 2 4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	> 300	60
[N <sub>1 1 1 16</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]	104	60
[C <sub>2</sub> mim] <sub>2</sub> [SnB <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ethyl]	106	79
[C <sub>4</sub> mim] <sub>2</sub> [SnB <sub>12</sub> H <sub>11</sub> butyl]	55	79
[C <sub>2</sub> mim][HCB <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ]	122	80
[C <sub>2</sub> mim][propyl-CB <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ]	45	80
[C <sub>4</sub> mim][B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N(ethyl) <sub>3</sub> ]	128-130	63
[C <sub>4</sub> mim][B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N(dodecyl) <sub>3</sub> ]	25	63

Die Abkürzungen der Kationen [C<sub>x</sub>mim]<sup>+</sup> und [N<sub>x x x y</sub>]<sup>+</sup> sind in Abbildung 1.7 erläutert. Der Alkylrest R des Imidazoliumkations kennzeichnet aliphatische Ketten deren Länge durch den entsprechenden Index beschrieben wird. Dies ist ebenso für das Tetraalkylammoniumkation [N<sub>x x x y</sub>]<sup>+</sup> der Fall, deren Indizes x und y

die Länge der aliphatischen Ketten  $R_1 - R_4$  beschreiben. Diese Kationen stellen gleichzeitig typische, für Ionische Flüssigkeiten verwendete Kationen dar.<sup>81,82</sup>

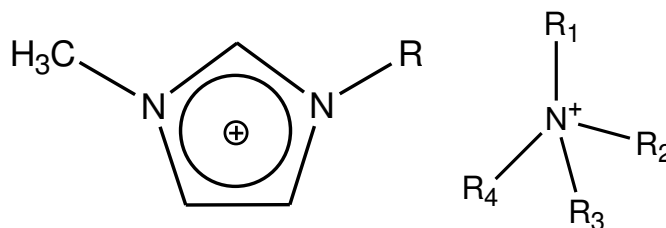


Abbildung 1.7: Allgemeine Strukturen des 1-Alkyl-3-Methylimidazolium- und des Tetraalkylammoniumkations.

Typische Anionen, welche für Ionische Flüssigkeiten zum Einsatz kommen, sind das  $[\text{BF}_4]^-$ , das  $[\text{PF}_6]^-$  oder das Trifluoroacetatanion  $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ .<sup>81,83</sup>

### 1.3.3 Historische Entwicklung und Anwendung von Ionischen Flüssigkeiten

Die ersten Ionischen Flüssigkeiten bestanden häufig aus hydrolyseempfindlichen Anionen, wie zum Beispiel Chloroaluminaten. Aus diesem Grund wurden stabilere Anionen für Ionische Flüssigkeiten entwickelt, und die so genannte zweite Generation der ILS ließ damit das Interesse an dieser Gattung von Salzen wachsen. Diese wurden in chemischen Reaktionen unter anderem als Lösungsmittel eingesetzt. Daraus entstand die dritte Generation der ILS, welche spezifisch für ihre spätere Verwendung maßgeschneidert wurden. Daher werden diese auch als "task-specific ionic liquids" bezeichnet.<sup>84</sup> Es zeigte sich schnell, dass sich diese ideal für elektrochemische Zwecke verwenden lassen.<sup>85,86,87</sup> Da die Eigenschaften von ILS auch von deren Reinheit abhängen, ist die Vergleichbarkeit mit literaturbekannten Werten oft erschwert. So unterscheidet sich der Schmelzpunkt von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  je nach Reinheit um bis zu 14 °C.<sup>88</sup> Aus diesem Grund wurden massenspektrometrische Untersuchungen zu Verunreinigungen in Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt.<sup>89</sup> Grundsätzlich ist es nur schwer möglich ILS zu reinigen. Wenige Beispiele sind bekannt, in denen eine Reinigung durch eine Vakuumdestillation erfolgreich war.<sup>90,91</sup> In der Regel stellt das Entfernen von

volatilen Bestandteilen im Vakuum oder das Extrahieren/Ausfällen von Verunreinigungen die Methode der Wahl zur Reinigung dar. Die Entstehung von Nebenprodukten oder eine nicht vollständige Umsetzung der Edukte sollte daher von Beginn an ausgeschlossen werden.<sup>72</sup>

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse wurden im Laufe der letzten zwanzig Jahre Ionische Flüssigkeiten entwickelt, die in einer Vielzahl von organischen Reaktionen als Reaktionsmedium eingesetzt wurden. Dazu zählen bekannte Namensreaktionen, wie Fridel-Crafts Acylierungen, Diels-Alder- oder Heck-Reaktionen.<sup>92,93,94</sup> Für die Acetylierungsreaktionen von  $\beta$ -D-Glucose und 1-Acetoxyethylen konnte mit 1-(2-methoxyethyl)-3-methyl-3H-imidazoliumchlorid als Lösungsmittel die Monoacetylierung mit 99 %-iger Ausbeute und 93 %-iger Selektivität synthetisiert werden. Bei dieser Reaktion war die Löslichkeit der Glucose in der Ionischen Flüssigkeit gegenüber Aceton um das 100-fache höher.<sup>95</sup> Zudem ist die Löslichkeit von Gasen in Ionischen Flüssigkeiten von Bedeutung. So wurde im Jahr 2002 erstmals die Speicherung von CO<sub>2</sub> in einer task-specific ionic liquid berichtet.<sup>96</sup> In Anbetracht der intensiver werdenden Umweltprobleme ist dieser Forschungsbereich bezüglich der Anwendung Ionischer Flüssigkeiten ein aktiv bearbeitetes Gebiet. So wurde auch die Speicherung weiterer umweltschädigender Gase wie SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S und deren anschließende Umwandlung in elementaren Schwefel berichtet.<sup>97,98</sup>

Diese vielfältigen Einsatzmöglichkeiten machen Ionische Flüssigkeiten zu einem wichtigen Gegenstand der Forschung.

## 2. Zielsetzung

In Kapitel 1 wurde beschrieben, dass es sich bei den *closo*-Dodecaboraten um schwach koordinierende Anionen handelt. Aus diesem Grund weckten jene das Interesse der Forscher, unter anderem im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten.

Nachteilig war bisher allerdings deren Synthese, welche mit hohem Aufwand und hohen Kosten verbunden war. Durch eine neue und effiziente Synthesemethode des Grundbausteins  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  ergab sich vor wenigen Jahren die Möglichkeit, das Potential der *closo*-Dodecaborate intensiver zu erforschen.<sup>53</sup> Häufig werden die nicht halogenierten ikosaedrischen Borclusteranionen (sowohl Carborate als auch *closo*-Dodecaborate) eingesetzt. Wegen der im Vergleich zur Bor-Halogen Bindung schwächeren Bor-Wasserstoff Bindung weisen diese jedoch eine geringere chemische und physikalische Stabilität auf. Daher sind die halogenierten Derivate der *closo*-Dodecaborate prinzipiell attraktiver für die Anwendung als schwach koordinierendes Anion. Erste Arbeiten zum Einsatz des  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  Anions zur Synthese von Ionischen Flüssigkeiten wurden bereits veröffentlicht.<sup>59,60</sup> Dessen zweifach negative Ladung erweist sich jedoch weiterhin als Nachteil, um als schwach koordinierendes Anion Einsatz zu finden, was sowohl durch höhere Wechselwirkungen mit dem verwendeten Kation, als auch durch schlechtere Löslichkeitseigenschaften der Salze in unpolaren Lösungsmitteln deutlich wird. Daher ist ein Ziel dieser Arbeit, das zweifach negativ geladene Anion  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  zum einen zu halogenieren, und zum anderen durch die Alkylierung der Hydroxylgruppe mit aliphatischen Alkylketten zu vergrößern. Durch den letzten Schritt sollen die Coulombwechselwirkungen abgesenkt werden, und weiter die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erhöht werden. Durch die Halogenierung der Boratome soll gleichzeitig eine bessere chemische und thermische Stabilität sowie eine schwächere Basizität erreicht werden.

Die Derivate des mit einer Ammonio-Gruppe funktionalisierten Clusters  $[B_{12}X_{11}NH_3]^-$  (X = Halogen) sind, wenn auch in nur wenigen Arbeiten, literaturbekannt. Strauss veröffentlichte die erfolgreiche Synthese der perfluorierten Anionen  $[B_{12}F_{11}NR_3]^-$ .<sup>99</sup> Dabei konnte die Ammonio-Gruppe mit

aliphatischen Ketten mit einer Länge von bis zu zwölf Kohlenstoffatomen alkyliert werden. Weitere Arbeiten zur Untersuchung der alklierten, halogenierten Cluster auf Basis des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$  Anions erschienen erst in den Jahren 2014 und 2015. Jenne et al. stellten das schwach koordinierende Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  dar,<sup>100</sup> welches von Kirsch et al. als Aktivator von Gold(I)-Katalysatoren erfolgreich eingesetzt wurde.<sup>64</sup> Daher ergibt sich im Bereich der Anionen des Typs  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{NR}_3]^-$  (X = Halogen, R = alkyl) ein neues Forschungsfeld. Im Rahmen dieser Arbeit soll zum einen untersucht werden, ob eine Synthese von Anionen des Typs  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NR}_3]^-$  (R = Alkyl, mit Ausnahme von einfachen Methylgruppen) durchgeführt werden kann. Des Weiteren soll die Möglichkeit zur Synthese von teilhalogenierten Anionen des Typs  $[\text{B}_{12}\text{X}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$  (X = Cl, Br; R = ethyl-pentyl) erforscht werden. Für die Salze dieser Anionen sollen anschließend die Löslichkeiten in unpolaren Lösungsmitteln, sowie deren thermische Eigenschaften und damit deren Tauglichkeit als schwach koordinierende Anionen für Ionische Flüssigkeiten bestimmt werden.

Im dritten Teil dieser Arbeit soll die Synthesemöglichkeit von zwei mit Hilfe eines organischen Linkers verknüpften Borclusteranionen untersucht werden. Wenige Beispiele zur Verknüpfung von ikosaedrischen Borclustern sind bereits literaturbekannt, allerdings beziehen sich diese hauptsächlich auf die Verknüpfung von neutralen Carboranen oder Monocarpa-*closo*-dodecaboraten.<sup>101,102,103</sup> Die Verknüpfung zweier *closo*-Dodecaborate ist bislang nur in einer Arbeit von Preetz et al. publiziert worden, eine Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen erfolgte in jener Arbeit allerdings nicht.<sup>104</sup> Auf Grund der potentiellen Anwendung von organisch verknüpften Borclustern als „rigid rod“ Moleküle, soll in dieser Arbeit auch die Synthese zu deren Herstellung auf der Basis von  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_3]^-$  erforscht werden.

### 3. Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$ (X = H, Cl, Br; R = Alkyl)

Die Einleitung dieser Arbeit befasste sich nicht nur mit schwach koordinierenden Anionen als solches, sondern es wurden auch deren Einsatzgebiete, beispielsweise in Ionischen Flüssigkeiten behandelt. Demnach sind die schwach koordinierenden Anionen vom Typ  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  (X = Cl, Br; R = Alkyl) ebenfalls interessant für eine Anwendung auf diesem Gebiet.

Die halogenierten Derivate der *O*-alkylierten Anionen von  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  sind bisher nahezu unbekannt. Da im Normalfall eine möglichst niedrige Ladung der beteiligten Ionen wünschenswert ist, wurden bislang keine Bestrebungen unternommen, die Eignung dieses Verbindungstyps als schwach koordinierendes Anion zu untersuchen. Die hier angesprochenen Verbindungen sind synthetisch mit kostengünstigen Edukten leicht synthetisierbar. Weiter besitzen sie auf Grund der im Vergleich zur B-H-Bindung stärkeren B-Halogen-Bindung eine bessere chemische und physikalische Stabilität, zum Beispiel gegen hohe Temperaturen. Daher sollten die Anionen der Summenformel  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  eine potentielle Attraktivität für eine Anwendung als schwach koordinierende Anionen aufweisen. Um diese Eigenschaften untersuchen zu können, ist nicht nur eine hohe Reinheit der Endprodukte wichtig, sondern auch die Optimierung der Syntheseroute hinsichtlich der Ausbeute.

Der Grundbaustein der für diese Arbeit gewählten Syntheseroute ist das *closo*-Dodecaborat  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Das Einbringen der Hydroxylgruppe folgt als Erstes. Dies geschieht in stark saurem Medium mit Hilfe einer durch Schwefelsäure katalysierten Hydroxylierung.<sup>105</sup> In einem zweiten Schritt werden alle übrigen elf Boratome des Clusters halogeniert, entweder mit Chlor oder mit Brom.

Dies hat den Vorteil, dass die Alkylgruppe, welche erst im Folgenden nach dem Prinzip einer Veretherung an das Sauerstoffatom des Anions gebunden wird, nicht unkontrolliert durch das Halogenierungsmittel angegriffen werden kann.



Die genaue Durchführung dieser Syntheseroute wird in diesem Kapitel beschrieben und die Ergebnisse diskutiert.

## 3.1 Hydroxylierung von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

### 3.1.1 Syntheserouten und deren Optimierung

Die Synthese des  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  Anions ausgehend von  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  ist bereits seit 1993 bekannt. Semioshkin et al. synthetisierten das Tetraalkylammoniumsalz des  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  aus  $Na_2[B_{12}H_{12}]$  mit Hilfe von Acetylchlorid in Aceton.<sup>106</sup> Die Ausbeute war mit 69 % zwar zufriedenstellend, jedoch zeigte sich, dass sich der als Nebenprodukt entstandene monoacetylierte Cluster  $[B_{12}H_{11}OCH_3]^{2-}$  nur schwer vom eigentlichen Hauptprodukt trennen lies. Daraufhin wurde eine weitere Synthese entwickelt, bei welcher unter wasserfreien Bedingungen *N*-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel verwendet wurde. Es konnten nahezu reine Produkte erhalten werden, mit einer Ausbeute von 86 %.<sup>107</sup> Allerdings liegt das Produkt als Tetrabutylammoniumsalz vor, wodurch die Folgechemie stark eingeschränkt wird, da eine Metathese nur schwierig durchführbar ist. Die Synthese der für Folgereaktionen interessanten Alkalisalze von  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  wurde erstmals im Jahre 2000 von Hawthorne et al. über eine säurekatalysierte Hydroxylierung von  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  durchgeführt.<sup>105</sup> Die Ansatzgröße betrug 0.5 g  $Cs_2[B_{12}H_{12}]$  und es wurde eine Ausbeute von 78 % des hydroxylierten Clusters erhalten. Da dies eine zu geringe Menge zur Durchführung weiterer Folgechemie ist, wurde diese Synthesemethode in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich ihrer Ansatzgröße optimiert. Dazu wurde zunächst der zeitliche Verlauf der Hydroxylierung eines kleinen Ansatzes NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurden in Abständen von fünf Minuten Proben aus der Reaktionslösung entnommen und von diesen  $^{11}B$ -NMR sowie  $^{11}B\{-^1H\}$ -NMR Spektren gemessen. Mit diesen Kenntnissen des zeitlichen Verlaufs der Hydroxylierung wurde ein größerer Ansatz mit fünf Gramm  $K_2[B_{12}H_{12}]$  durchgeführt. Das  $^{11}B\{-^1H\}$ -NMR Spektrum des zeitlichen Reaktionsverlaufs ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

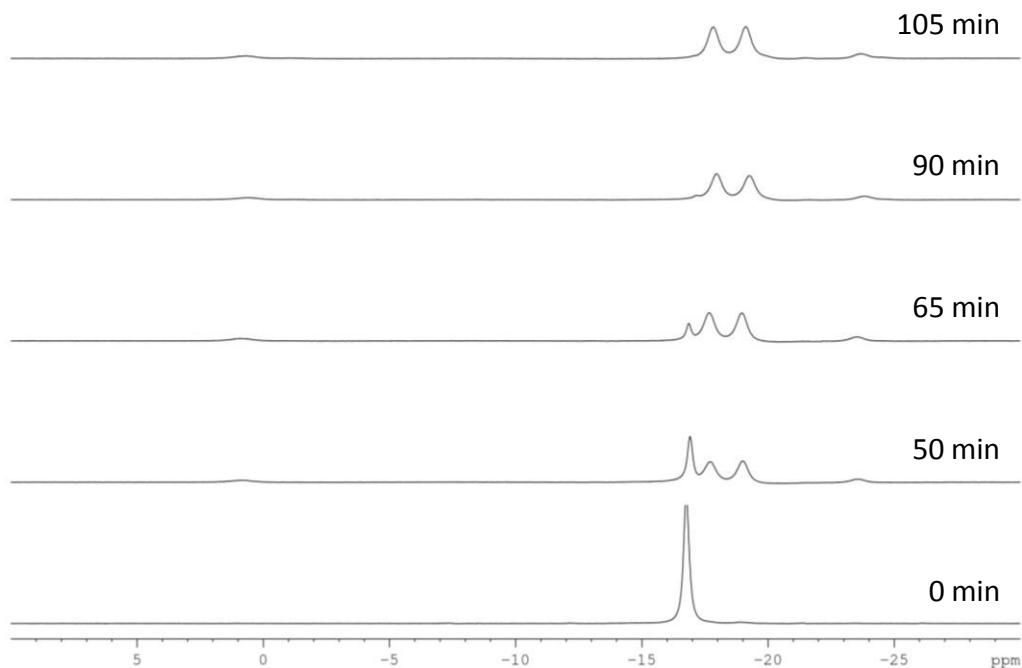


Abbildung 3.1:  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (128.39 MHz, 298 K) des zeitlichen Verlaufs der durch Schwefelsäure katalysierten Hydroxylierung von  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (pH 1).

Zunächst ist im untersten Spektrum deutlich der scharfe Peak des noch nicht umgesetzten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions bei -17.3 ppm zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird die Intensität dieses Signals geringer und es ist letztlich nicht mehr zu erkennen. Die Resonanzen bei -17.8 sowie -19.1 ppm sind den beiden Fünfringen B2-B6 und B7-B8 des gebildeten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Anions zuzuordnen. Die eher schwach ausgeprägten Signale bei -0.7 beziehungsweise -23.7 ppm sind dem durch die OH-Gruppe funktionalisierten Boratom B1 beziehungsweise dem dazu antipodalen Boratom B12 zuzuordnen. In Anbetracht der Tatsache, dass die Hydroxylierungsreaktion schon während des Aufheizens beginnt, konnte in einem weiteren Schritt diese Zeit mit in die Gesamtreaktionszeit einbezogen werden. Dadurch konnte die Synthese, bezogen auf fünf Gramm Edukt, soweit optimiert werden, dass nach dem Zutropfen zwei Stunden bei 90 °C gerührt werden muss (zuzüglich 45 Minuten Aufheizen). Eine gängige Isolierung als Triethylammoniumsalz für eine anschließende Metathesereaktion zum Natriumsalz war in diesem Fall nicht möglich. Auch längerkettige Trialkylammoniumsalze ( $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}]^+$ ,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}]^+$ ) ließen sich nicht isolieren. Daher wurde auf eine Isolierung verzichtet und die Lösung, welche

das Produkt  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  enthielt, direkt für die nachfolgende Halogenierung verwendet. Aus diesem Grund ist eine Berechnung der Ausbeute nicht möglich.

### 3.1.2 Spektroskopische Charakterisierung

Auf eine Charakterisierung im Detail wurde in dieser Arbeit verzichtet, da das Anion bereits literaturbekannt ist. Lediglich die  $^{11}B$ - $^{11}B$ -COSY-Messungen sowie IR-spektroskopische Daten werden hier zusätzlich zu den von Hawthorne et al. veröffentlichten Daten aufgeführt.<sup>105</sup>

**NMR-Spektroskopie:** Die Verschiebungen im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR Spektrum sind stark pH-Wert abhängig. Im neutralen Milieu sowie in organischen Lösungsmitteln zeigt das Spektrum ein 1:5:5:1 Muster. Das sauerstoffgebundene Boratom B1 wird bei fünf ppm und die beiden Fünfringe zwischen -15 und -18 ppm beobachtet, das antipodale B12 Atom bei -24 ppm. Bei Messungen im stark sauren Milieu findet eine Hochfeldverschiebung des Boratoms B1 um ca. fünf ppm statt. Diese resultiert aus der Protonierung der Hydroxylgruppe in saurer Lösung. Eine Auflistung der  $^{11}B$ -NMR Verschiebungen findet sich in Tabelle 3.1. In organischen Lösungsmitteln ist eine geringe Tieffeldverschiebung der B1-Resonanz zu beobachten, welche aber im Fall von  $CD_3CN$  im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden kann.

Tabelle 3.1:  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR Verschiebungen (in ppm) von  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  in verschiedenen Lösungsmitteln.

	B1	B2-B7	B8-B11	B12
$B_{12}H_{11}OH$ ( $D_2O$ , pH 7)	5.4	-15.5	-18.0	-24.1
$B_{12}H_{11}OH$ ( $D_2O$ , pH 1)	0.7	-17.8	-19.1	-23.7
$B_{12}H_{11}OH$ ( $CD_3CN$ )	5.5	-15.7	-17.9	-24.0
$B_{12}H_{11}OH$ (DMSO) [105]	6.9	-14.4	-16.6	-22.7

Zum Zweck der genaueren NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde das Tetrabutylammoniummsalz hergestellt. Im  $^{11}B$ - $^{11}B$  COSY Spektrum in Abbildung 3.2 ist deutlich die Kopplung des oberen Fünfrings mit dem sauerstoffgebundenen B1 Atom zu erkennen. Im Umkehrschluss ist ebenfalls die Kopplung des unteren Fünfrings mit dem antipodalen B12 Atom zu erkennen.

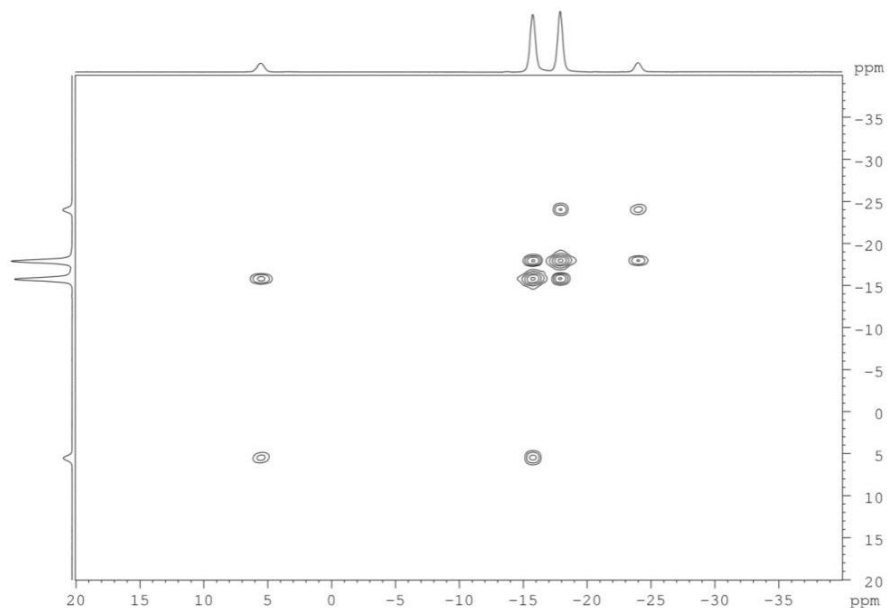


Abbildung 3.2:  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY}$ -Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

**Schwingungsspektroskopie:** In Abbildung 3.3 ist eine zwar schwache, aber für die Zielverbindung charakteristische Bande bei  $3664\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ) zu erkennen. Die sehr intensive Bande bei  $2463\text{ cm}^{-1}$  lässt sich der  $\nu_{\text{BH}}$ -Schwingung zuordnen. Eine weitere intensive Bande bei  $1017\text{ cm}^{-1}$  kennzeichnet die  $\nu_{\text{BB}}$  Schwingung. Die übrigen intensiven Banden lassen sich den  $\nu_{\text{CH}}$  Schwingungen ( $2873\text{ cm}^{-1}$ ,  $2959\text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\delta_{\text{CH}_2}$ - und  $\delta_{\text{CH}_3}$ -Schwingung ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$ ) des Kations zuordnen.<sup>108</sup>

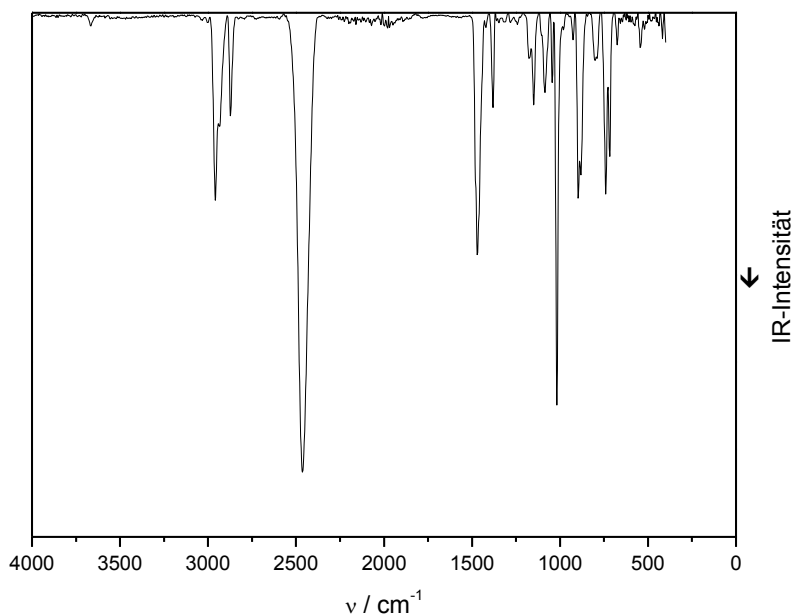


Abbildung 3.3: IR-Spektrum (ATR-Diamant) von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$ .

## 3.2 Halogenierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$

In diesem Unterkapitel wird genauer auf die Chlorierung und die Bromierung der Boratome des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Anions eingegangen. In der Literatur sind diese Reaktionen zwar erwähnt, jedoch finden sich nur sehr wenige analytische Daten über die gebildeten Produkte, sowie unzureichende Angaben zur Synthese.<sup>109,114</sup> Vor allem die Synthese der Alkalimetallsalze ist interessant, da diese durch einfache Metathesereaktionen eine vielfältige Folgechemie ermöglichen. Nach der Hydroxylierung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  wurden zuerst die übrigen Borpositionen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Anions chloriert beziehungsweise bromiert, und anschließend die Hydroxylgruppe alkyliert. Auf Versuche zur Durchführung von Halogenierung und Alkylierung in umgekehrter Reihenfolge wurde verzichtet. In diesem Fall wäre eine unkontrollierte Halogenierung der Alkylgruppe möglich. Weiter würde wahrscheinlich durch den sterischen Anspruch der Alkylkette die Halogenierung des oberen Fünfrings des Borclusters nur unvollständig verlaufen.

### 3.2.1 Syntheserouten und deren Optimierung

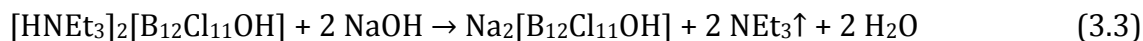
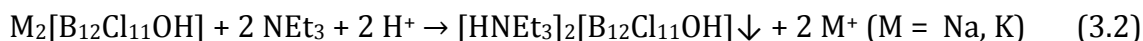
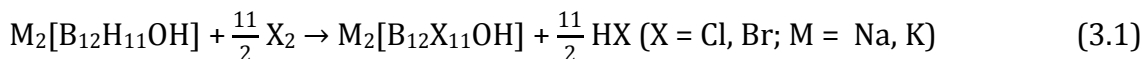
Die Synthese des Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  wird in einem Übersichtsartikel von Sivaev et al. zwar erwähnt<sup>109</sup>, jedoch finden sich in der dort angegebenen Quelle keine Angaben zu dessen Darstellung. Erst im Jahr 2011 wurde das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Dianion von Dülcks und Knapp et al. massenspektrometrisch nachgewiesen.<sup>110</sup> In jener Arbeit wurde die Reaktivität der perhalogenierten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (X = F, Cl, Br, I) in der Gasphase massenspektrometrisch untersucht. Die bei den Fragmentierungsreaktionen im Massenspektrometer entstandenen hydroxylierten, halogenierten Cluster konnten dabei eindeutig nachgewiesen werden. Eine Synthese des isolierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  ist aber bisher unbekannt. Zur Chlorierung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  wurden mehrere Varianten untersucht. Die Umsetzung mit elementarem Chlor wird in diesem Abschnitt genauer diskutiert. Die Chlorierung mittels *N*-Chlorsuccinimid wurde ebenfalls untersucht. Da für die Chlorierung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  keine Daten in der Literatur zu

finden sind, wurden Vorschriften zur Chlorierung anderer ikosaedrischer Borclusteranionen als Grundlage genommen. Dies sind die Chlorierungen von  $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  sowie  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^{2-}$ . Ersteres lässt sich mit Hilfe von Iodchlorid in  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  in einer geschlossenen Druckampulle zum chlorierten Derivat umsetzen. Dazu sind jedoch eine Reaktionstemperatur von  $220\text{ }^\circ\text{C}$  sowie zwei Tage Reaktionszeit, also äußerst unzuverlässige Bedingungen, erforderlich.<sup>111</sup> Ebenfalls erfolgreich wurden die Chlorierungsmittel  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SbCl}_5$  von Ozerov et al. eingesetzt. Diese Synthesen sind allerdings nicht einwandfrei reproduzierbar.<sup>112</sup> Bezüglich des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  wurde von Knapp et al. die relativ einfache Synthese in Wasser mit  $\text{Cl}_2$ -Gas entwickelt.<sup>53</sup> Der aminierte Cluster  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_3]^-$  konnte von Strauss et al. durch Zugabe von *N*-Chlorsuccinimid in siedendem Eisessig hergestellt werden. Das perchlorierte Produkt war jedoch verunreinigt durch  $[\text{B}_{12}\text{HCl}_{10}\text{NH}_3]^-$ .<sup>99</sup> Parallel zu hier vorgelegten Arbeit wurden Chlorierungen von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$  mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  von Duttwyler et al. durchgeführt.<sup>113</sup> Ebenfalls parallel zu dieser Arbeit wurden innerhalb unserer Arbeitsgruppe Chlorierungen von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$  mit  $\text{SbCl}_5$  untersucht.<sup>100</sup>

Die Synthese von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]$  wurde erstmals im Jahr 1964 von Muetterties et al. erwähnt.<sup>114</sup> Dabei wurde elementares Brom tropfenweise zu einer wässrigen Lösung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_3]$  addiert und im Anschluss refluxiert. Es wurde eine Ausbeute von 62 % erzielt. Bezüglich der Charakterisierung wurde aber lediglich auf elementaranalytische Werte verwiesen.

In dieser Arbeit diente zur Darstellung des Anions  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  eine Vorschrift von Schleid et al. als Grundlage.<sup>66</sup> Dazu wurde das Alkalimetallsalz von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  in einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Methanol nach Zugabe von 30 ml Brom unter Rückfluss für 24 Stunden erhitzt. Auf eine Messreihe zur Untersuchung des Bromierungsverlaufs wurde in diesem Fall verzichtet.

Die gesamte Reaktionssequenz für die Hydroxylierung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  und die Halogenierungen von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  einschließlich der Metathesereaktionen ist in den Gleichungen 3.1 – 3.3 ersichtlich. Die nicht weiter verfolgten Reaktionen mit *N*-Chlorsuccinimid beziehungsweise *N*-Bromsuccinimid in Acetonitril sind den Gleichungen 3.4-3.5 zu entnehmen.



**Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie:** In Abbildung 3.4 ist der mittels  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie untersuchte Reaktionsverlauf der Chlorierung von  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  in Wasser mit Chlorgas gezeigt. Nachdem zunächst für drei Stunden bei Raumtemperatur Chlorgas durch eine wässrige Lösung von  $M_2[B_{12}H_{11}OH]$  geleitet wurde, konnte nur ein geringer Fortschritt der Chlorierung festgestellt werden. Daraufhin wurde die Lösung zum Sieden erhitzt und weiterhin ein konstanter Chlorgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Über einen Zeitraum von 24.5 Stunden wurden zu mehreren Zeitpunkten Proben entnommen. Es ist zu sehen, dass durch Erhöhung der Reaktionstemperatur die Chlorierung deutlich beschleunigt werden konnte, und nach 8.5 Stunden nur noch kleine Veränderungen in den  $^{11}B$ -NMR Spektren festzustellen sind. Die Abwesenheit von B-H-Kopplungen im  $^{11}B$ -NMR Spektrum deutet auf eine vollständige Umsetzung des Eduktes hin. Es wurden auch Chlorierungsversuche von  $[NBu_4]_2[B_{12}H_{11}OH]$  in Acetonitril mit *N*-Chlorsuccinimid in mehreren Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Menge des *N*-Chlorsuccinimids, der Initiator (HCl bzw.  $SO_2Cl_2$ ) sowie die Reaktionsdauer variiert wurden. Der Reaktionsverlauf aller Versuche wurde mittels  $^{11}B$ - und  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR Spektroskopie kontrolliert. In Abbildung 3.5 ist der Verlauf für eine erfolgreiche Synthese mit HCl als Initiator dargestellt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 54 Stunden bei 90 °C und Zugabe eines 40-fachen molaren Überschusses an *N*-Chlorsuccinimid konnte  $[NBu_4]_2[B_{12}Cl_{11}OH]$  erhalten werden.

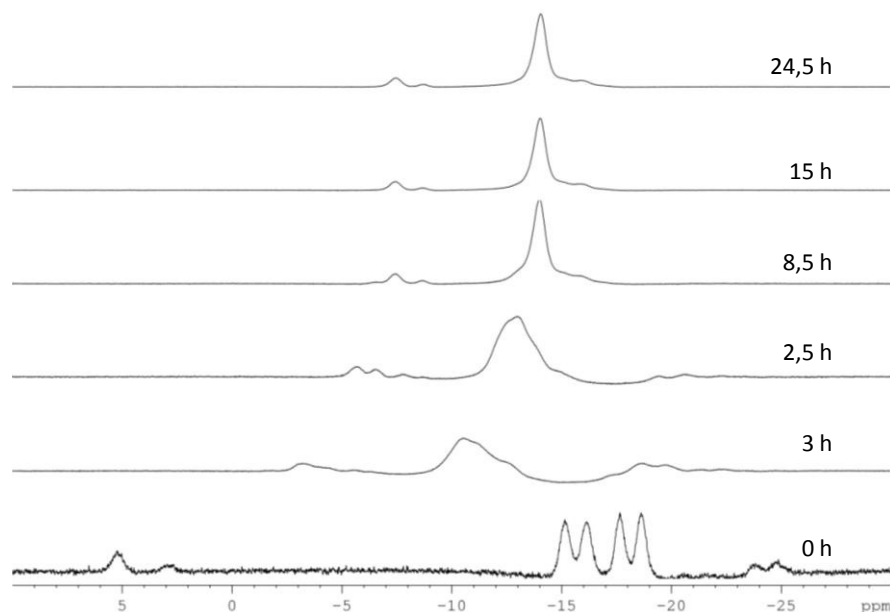


Abbildung 3.4:  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.39 MHz, 298 K) des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $[\text{M}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) mit elementarem Chlor in Wasser.

Der Vergleich dieser Syntheseroute zur Chlorierung mit Chlorgas zeigt einen deutlichen Vorteil der Letzteren, da zum einen die Reaktionszeit geringer ist, und zum anderen die Folgechemie durch das Vorliegen eines Alkalimetallsalzes weitaus vielfältiger ist. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]$  nach 24-stündigem Rühren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$  mit einem 25-fachen molaren Überschuss an *N*-Bromsuccinimid in Acetonitril bei 90 °C mit HBr als Initiator ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Weiter ist beiden Fällen große Überschuss des jeweiligen Halogenierungsmittels (NCS oder NBS) unvorteilhaft.



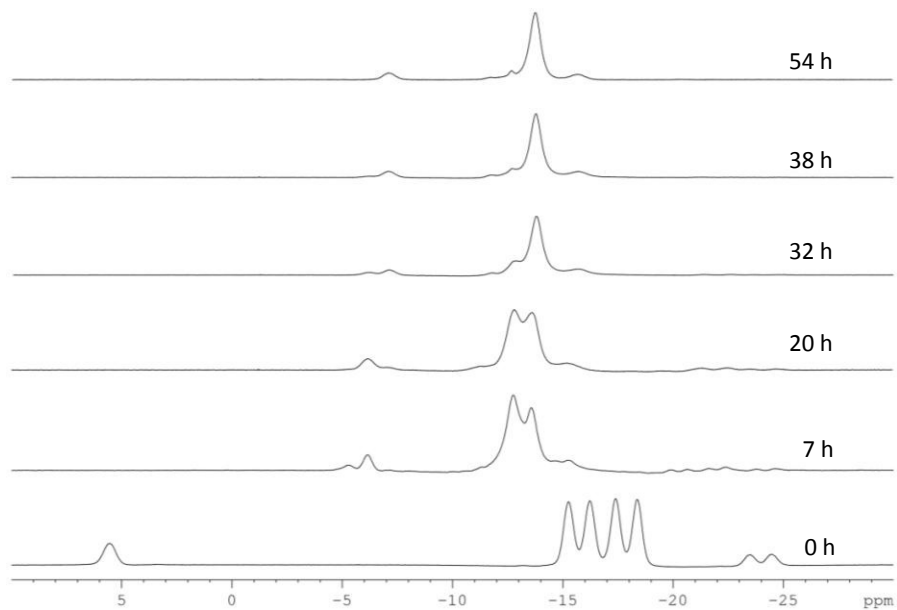


Abbildung 3.5:  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.39 MHz, 298 K) des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  mit *N*-Chlorsuccinimid in Acetonitril.

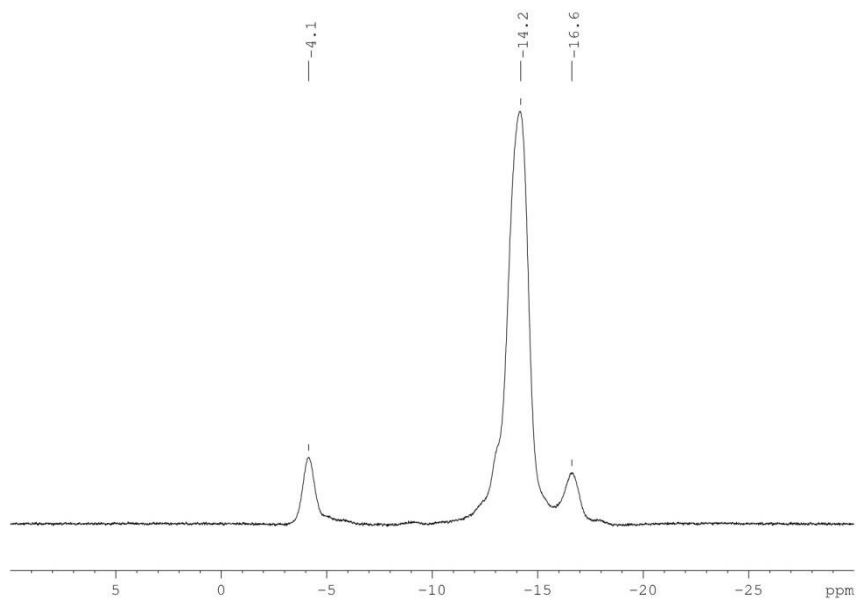


Abbildung 3.6:  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.39 MHz, 298 K) von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]$  nach der Bromierung von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  mit *N*-Bromsuccinimid in Acetonitril.

### 3.2.2 Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$

In diesem Kapitel werden die nach Kapitel 3.2.1 synthetisierten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  mit Hilfe von massenspektrometrischen Daten, sowie von NMR-, IR- und Raman-Daten diskutiert. Ebenso war es möglich Einkristalle der Tetraphenylphosphoniumsalze beider Anionen herzustellen. Die erhaltenen Daten der röntgenografischen Einkristallstrukturuntersuchungen werden in diesem Kapitel ebenfalls diskutiert.

#### 3.2.2.1 ESI-Massenspektrometrie

Die erfolgreiche Synthese der Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  konnte mit ESI-Massenspektrometrie bewiesen werden. Die erhaltenen Spektren beider Anionen sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Das Hauptsignal bei einem m/z-Verhältnis von 268 korreliert mit dem berechneten Wert für das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Anion. Bezüglich des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Anions ist das Hauptsignal bei einem m/z-Verhältnis von 513 zu finden und korreliert mit dem berechneten Wert. Das Signal des m/z-Verhältnisses von 558 bezieht sich auf das Ionenpaar  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH} + \text{Na}]^-$ . Die Entstehung von Ionenpaaren von *closo*-Dodecaborat-Dianionen mit einfach positiv geladenen organischen Kationen während massenspektrometrischer Messungen sind bekannt aus den veröffentlichten Daten von Dülcks und Knapp et al.<sup>110</sup> Ein Ionenpaar vom Typ  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH} + \text{Na}]^-$  wird nicht beobachtet.

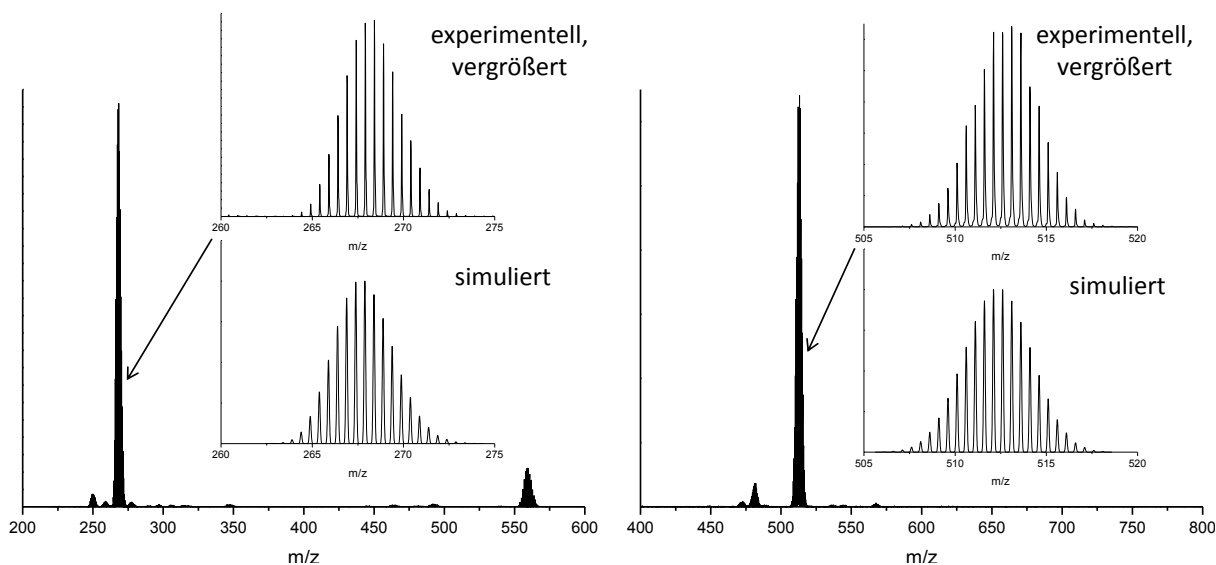


Abbildung 3.7: ESI-Massenspektren (negativer Modus) des  $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$  Anions (links) nach der Chlorierung von  $[M]_2[B_{12}H_{11}OH]$  ( $M = Na, K$ ) mit elementarem Chlor in Wasser und des  $[B_{12}Br_{11}OH]^{2-}$  Anions (rechts) nach der Bromierung von  $[M]_2[B_{12}H_{11}OH]$  ( $M = Na, K$ ) mit elementarem Brom in einem Wasser/Methanol Gemisch (1:1). Zusätzlich sind die simulierten Spektren und eine Vergrößerung der Hauptpeaks (experimentell) dargestellt.

### 3.2.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum wäre analog zum nicht halogenierten Cluster eine Intensitätenverteilung von 1:5:5:1 der Resonanzen für die vier unterschiedlichen Arten von Boratomen der  $[B_{12}X_{11}OH]^{2-}$  Dianionen zu erwarten. Aus Abbildung 3.8 ist ersichtlich, dass es sich um ein 1:10:1 Verhältnis handelt. Im Spektrum von  $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$  überlagern sich die Signale der beiden Fünfringe B(2-6) und B(7-11) zu einem scharfen Signal. Die Verschiebungen finden sich in  $CD_3CN$  bei -15.5 (B12), -13.8 (B(2-6), B(7-11)) und -7.3 (B1) ppm. Das Signal bei -12.7 ppm ist auf im Überschuss vorliegendes, nicht umgesetztes  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  aus der Hydroxylierungsreaktion zurückzuführen. Dieses wurde ebenfalls chloriert und liegt als  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  vor. In  $D_2O$  ist das Spektrum nahezu identisch und die Signale liegen bei -15.8, -13.9 und -7.4 ppm. Dieser geringe Unterschied kann allerdings auf Fehler im Rahmen der Messgenauigkeit zurückgeführt werden. Die genaue Zuordnung der B1 bzw B12 Resonanzen ist über zweidimensionale NMR-Spektroskopie möglich.

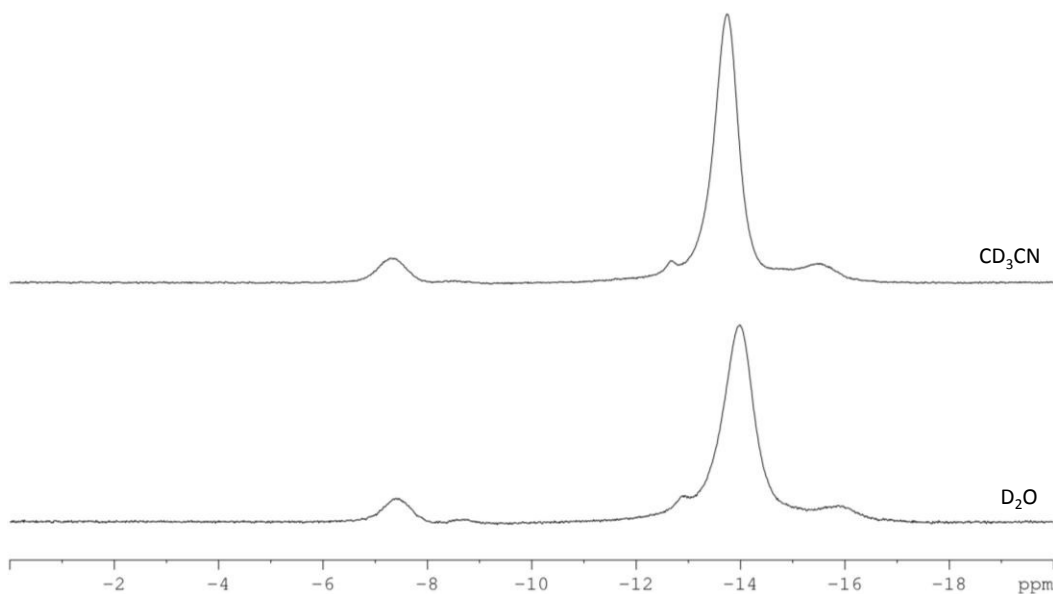


Abbildung 3.8:  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (128.39 MHz, 298 K) von  $[\text{NEt}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (oben) und  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$  (unten).

Gleiches gilt für das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$ . In Abbildung 3.8 ist eine Intensitätenverteilung von 1:10:1 zu sehen. Die Signale der beiden Fünfringe B(2–B6) und B(7–11) überlagern sich zu einem scharfen Signal. Die Verschiebungen finden sich bei -16.6 (B12), -14.2 (B(2-6), B(7-11)) und -4.2 (B1) ppm. Das Signal bei -12.0 ppm ist auf im Unterschuss vorliegendes, nicht umgesetztes  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  aus der Hydroxylierungsreaktion zurückzuführen. Dieses wurde ebenfalls bromiert und liegt hier als  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  vor.

In Abbildung 3.9 ist das  $^1\text{H}$ - $^{11}\text{B}$ -HSQC-Spektrum (Heteronuclear Single Quantum Coherence) von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$  in getrocknetem  $\text{CD}_3\text{CN}$  zu sehen.

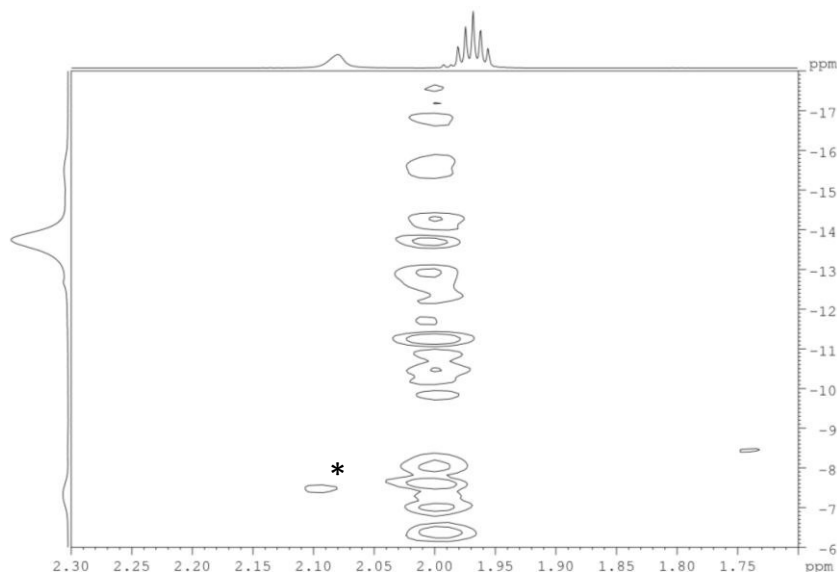


Abbildung 3.9:  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ -Korrelation (400.13 MHz, 298 K, HSQC, optimiert auf  $J_{\text{BH}} = 100$  Hz) von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$  in getrocknetem  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Es ist ein schwacher Crosspeak zwischen der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz bei -7.3 ppm und dem Protonensignal bei 2.1 ppm zu erkennen (siehe Markierung). Bei der Verschiebung von 2.1 ppm findet sich allerdings auch das Protonensignal für Verunreinigungen durch Wasser in Acetonitril. Obwohl die Qualität des getrockneten  $\text{CD}_3\text{CN}$  im Vorfeld mit Hilfe eines Karl Fischer Titrators überprüft wurde, kann an dieser Stelle nicht sicher davon ausgegangen werden, dass es sich um die Kopplung des Boratoms zum Proton der Hydroxylgruppe handelt. Das Signal bei -7.3 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum lässt sich also nicht eindeutig dem sauerstoffgebundenen B1 Atom zuordnen. Das Gleiche gilt im Umkehrschluss auch für das Signal bei -15.5 ppm, welches nicht eindeutig dem antipodalen Boratom B12 zugeordnet werden kann. Demnach kann eine antipodale Verschiebung, wie sie für Halogenierungen von anderen Borclusterverbindungen wie Dicarba-*closo*-dodecaboranen bekannt ist, hier nicht eindeutig ausgeschlossen werden.<sup>100,115,116</sup> Da dieses Anion an seiner funktionellen Gruppe *O*-alkyliert werden soll, wurde NMR-spektroskopisch untersucht, unter welchen Bedingungen eine Deprotonierung möglich ist. Dazu wurden von Lösungen des Natriumsalzes von

$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  in DMSO nach Zugabe verschiedener Deprotonierungsmittel  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen durchgeführt. Die Spektren sind in den Abbildungen 3.10 und 3.11 gezeigt.

Daraus ist klar zu erkennen, dass in der Reihe der Alkalimetallhydroxide die Tendenz zur Deprotonierung vom Lithiumhydroxid zum Caesiumhydroxid stark ansteigt. Dies ist vor allem daran zu sehen, dass das Signal des an die Hydroxylgruppe gebundenen B1-Atoms eine immer schwächere Intensität aufweist, und im deprotonierten Zustand sämtliche Borresonanzen in einem breiten Signal zusammenfallen. Als Erklärung kann die bessere Löslichkeit der Alkalimetallhydroxide in DMSO mit zunehmender Kationengröße genannt werden. Andere Basen wie Pyridin oder Kaliumcarbonat oder die Wahl eines anderen Lösungsmittels wie Wasser erzeugen keine Bedingungen, welche in der Lage sind die Hydroxylgruppe zu deprotonieren.

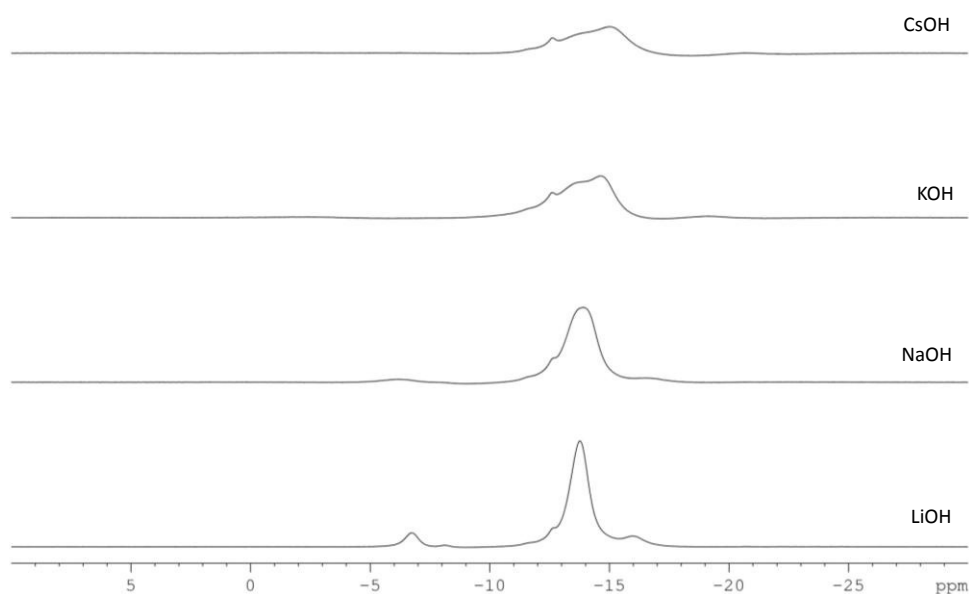


Abbildung 3.10:  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (128.39 MHz, 298 K) von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$  in  $\text{DMSO}-d_6$  nach der Zugabe verschiedener Deprotonierungsmittel.

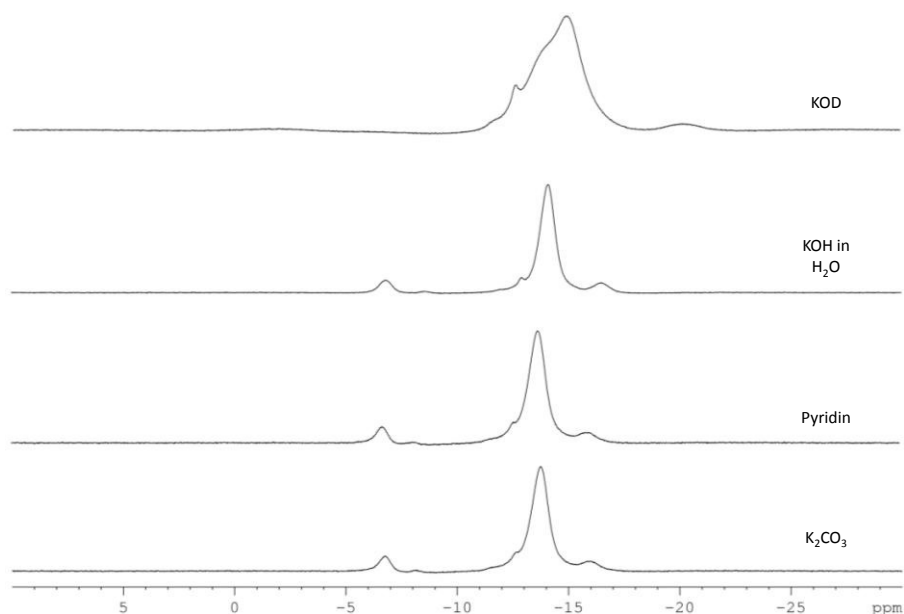


Abbildung 3.11:  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (128.39 MHz, 298 K) von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$  in  $\text{DMSO-d}_6$  (bzw. KOH in Wasser) nach der Zugabe verschiedener Deprotonierungsmittel.

### 3.2.2.3 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Von den Natriumsalzen von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  wurden IR- und Ramanspektren aufgenommen. Die Salze wurden vorher im Vakuum getrocknet und die IR-Spektren in einer Glovebox mittels ATR-Technik aufgenommen. Für die Ramanspektren wurden die Proben in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Spektren sind in den Abbildungen 3.12 und 3.13 gezeigt. Die für die Existenz der Hydroxylgruppe charakteristischen Banden sind bei  $3597\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ) beziehungsweise bei  $3674\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ) zu erkennen. Weiter sind sehr intensive  $\nu_{\text{B-Cl}}$ - und  $\delta_{\text{B-Cl}}$ -Banden bei  $1029\text{ cm}^{-1}$  und  $545\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ), sowie bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $446\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ) zu beobachten. Die für das Anion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  typische Bande  $\nu_{\text{B-H}}$  bei  $2489\text{ cm}^{-1}$  ist nicht mehr zu sehen. Dies ist ein weiterer Beweis für die erfolgreiche Chlorierung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$ . Die restlichen, weniger intensiven Banden, können nicht einwandfrei zugeordnet werden.

In den Ramanspektren sind nur drei Banden zu sehen. Bei  $301\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ) und  $274\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ) finden sich die  $\nu_{\text{B-B}}$ -Schwingungen. Die übrigen, schwächeren Banden können nicht sicher zugeordnet werden.

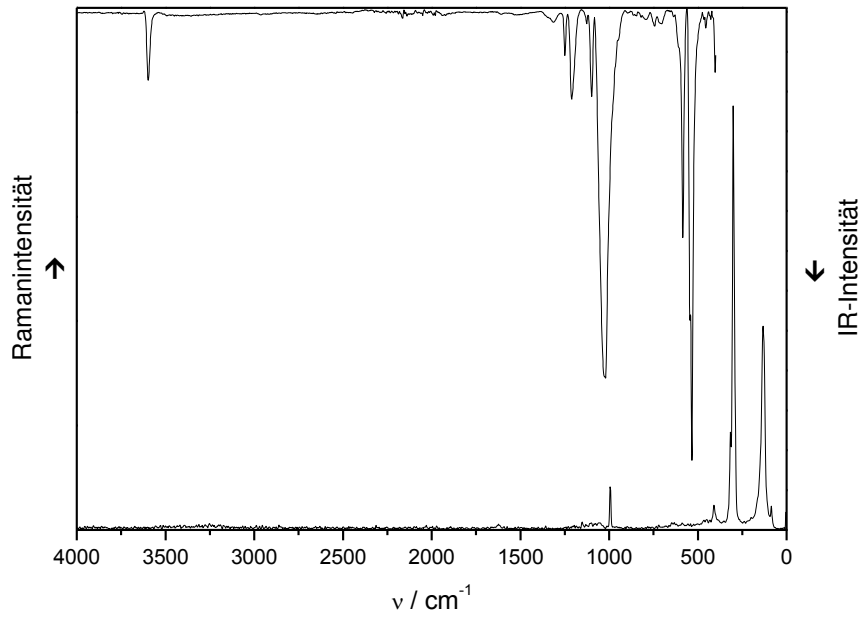


Abbildung 3.12: IR- (ATR-Diamant, oben) und Ramanspektrum (1000 Scans, 300 mW, unten) von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$ .

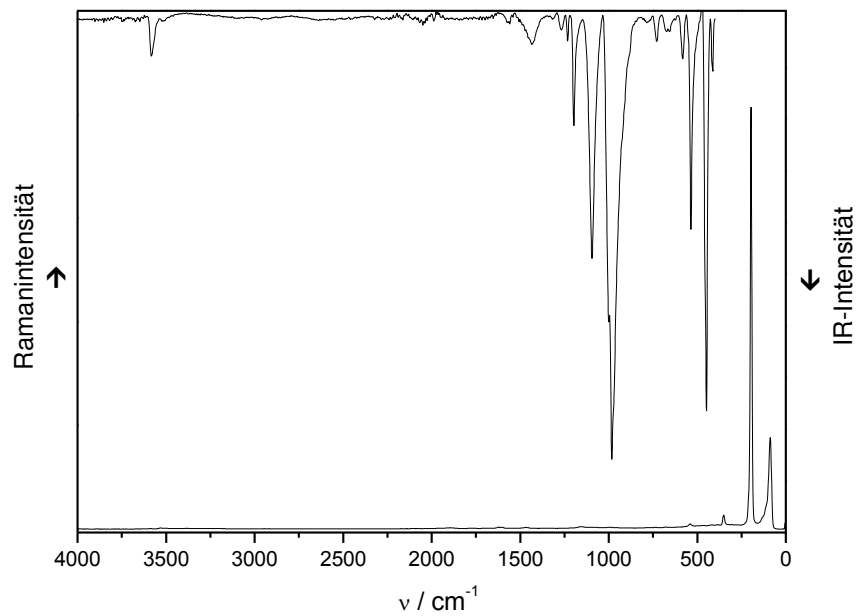
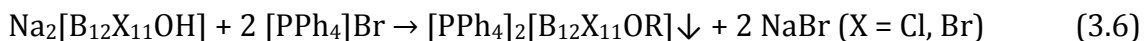


Abbildung 3.13: IR- (ATR-Diamant, oben) und Ramanspektrum (1000 Scans, 300 mW, unten) von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]$ .



### 3.2.2.4 Röntgenographische Strukturuntersuchung

Um detailliertere Informationen über die Struktur von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  zu bekommen, wurden die Tetraphenylphosphoniumsalze nach Gleichung 3.6 hergestellt.



Von beiden Salzen konnten Einkristalle via Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OH}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Acetonitril erhalten werden.

Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die erhaltenen Kristallstrukturen sind in Abbildung 3.14 zu sehen. Auf Grund der vorhandenen Symmetrie ist die Hydroxylgruppe des Anions über zwei Positionen fehlgeordnet. Im Vergleich zum nicht halogenierten Cluster  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  verringert sich der Bor-Sauerstoff Abstand von 142.6(8) pm auf 140.45(10)  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  beziehungsweise auf 140.18(10)  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  pm.<sup>105</sup> Im Rahmen der Standardabweichungen kann dieser Unterschied als vernachlässigbar eingeordnet werden. Zur Verfeinerung der Sauerstoff- und der Halogenatome am B1 Atom wurde des Weiteren ein DFIX-Befehl verwendet. Der Vergleich der durchschnittlichen Bindungslängen mit den Literaturwerten der perchlorierten beziehungsweise perbromierten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  sowie von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Auf die Bor-Halogen-Abstände hat die eingeführte Hydroxylgruppe keinen nennenswerten Einfluss. Allerdings ist der Tabelle zu entnehmen, dass die Einbringung der Hydroxylgruppe in den Cluster in Verbindung mit der Halogenierung zu einer Verkürzung der Bor-Bor-Abstände führt. Beim Vergleich der durchschnittlichen Bor-Halogenabstände zu jenen der festen Bortrihalogenide liegen diese in einem ähnlichen Rahmen. Für  $\text{BCl}_3$  findet sich in der Literatur ein Wert von B-Cl von 175 pm und für B-Br ein Wert von 189 pm.<sup>117,118</sup> Es liegt demnach eine leichte Vergrößerung der Abstände vor.

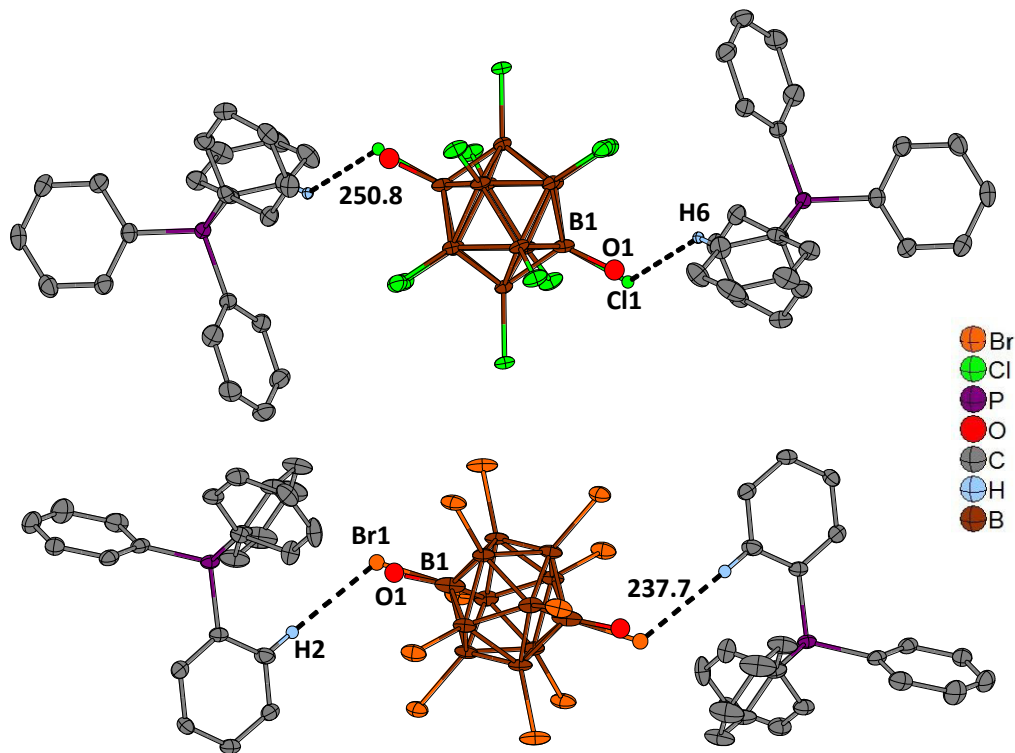


Abbildung 3.14: Kristallstrukturen von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OH}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht vollständig abgebildet. Die an die B1 Atome gebundenen Halogen- und Sauerstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Zur Verfeinerung dieser Atome kam ein DFIX-Befehl zur Anwendung. Die Halogen...H-Abstände sind in pm angegeben.

Tabelle 3.2: Vergleich der durchschnittlichen Bindungslängen (B1-B), (B-Halogen) und (B-O) in pm von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OH}]^{2-}$  mit literaturbekannten Werten von  $[\text{MePPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Anion	gem. B1-B(2-6) / pm	gem. B-Cl / pm	gem. B-Br / pm	(B-O) / pm
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$	175.8	179.8	-	140.5
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ [66]	178.3	179.3	-	-
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$	170.8	-	195.2	140.2
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ [66]	179.1	-	196.1	-
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$ [105]	177.1	-	-	142.6

Werden zusätzlich die Summen der Kovalenzradien betrachtet, so liegt eine gute Übereinstimmung vor. Diese betragen für Bor  $r_{\text{kov}} = 84$  pm, für Chlor  $r_{\text{kov}} = 102$  pm und für Brom  $r_{\text{kov}} = 120$  pm.<sup>119</sup> Des Weiteren sind Kation-Anion Wechselwirkungen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Halogenatome und der Wasserstoffatomen der Phenylringe der Kationen zu erkennen. Deren Abstände

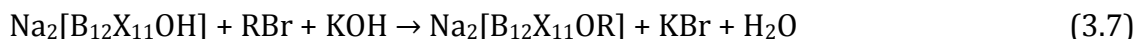
betragen für B-Cl...H-C 250.8 pm und für B-Br...H-C 237.7 pm. Dies sind deutlich geringere Werte als die Summe der van der Waals-Radien für Wasserstoff und Chlor (290-335 pm) beziehungsweise Brom (300-345 pm) erhalten werden.<sup>144</sup>

### 3.3 Synthese von $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$ (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl)

In diesem Kapitel wird die Alkylierung der Hydroxylgruppe von  $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$  und  $[B_{12}Br_{11}OH]^{2-}$  mit aliphatischen Bausteinen diskutiert. Ziel war es, verschiedene Salze herzustellen, und diese im Hinblick auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wurden sowohl Natriumsalze, als auch Salze mit organischen Kationen wie  $[NBu_4]^+$ ,  $[C_6mim]^+$  und  $[PPh_4]^+$  hergestellt.

#### 3.3.1 Alkylierung von $[B_{12}X_{11}OH]^{2-}$ (X = Cl, Br)

Für die Alkylierung von  $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$  und  $[B_{12}Br_{11}OH]^{2-}$  wurden die entsprechenden Natriumsalze mit einem fünffachen molaren Überschuss Kaliumhydroxid in DMSO gelöst und nach fünf Minuten Rühren das Alkylierungsreagenz in zehnfachem molaren Überschuss hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde danach für zwei Tage gerührt und anschließend aufgearbeitet (für die genauen Details siehe Kapitel 7.3.4). Die Reaktion wird durch Gleichung 3.7 beschrieben. Die Durchführung ist also bis auf den Einsatz der Natrium- statt der Caesiumsalze analog zu der von Gabel et al. zur Alkylierung von  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  publizierten Methode.<sup>51</sup> Versuche zur Alkylierung dieses Anions unter milderer Bedingungen wurden von Gabel et al. ebenfalls unternommen.<sup>120</sup> Dabei wurde Aceton als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base verwendet, was sich aber auf die halogenierten Analoga nicht übertragen ließ. Zur Abstraktion des Protons der Hydroxylgruppe der halogenierten Anionen ist das Carbonatanion ein zu schwaches Deprotonierungsmittel.



Die Alkylierungen wurden mit *n*-Brompropan, *n*-Bromoctan und *n*-Bromdodecan durchgeführt.

### 3.3.2 Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]^{2-}$ (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl)

Die neu synthetisierten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]^{2-}$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl) werden in diesem Unterkapitel mit Hilfe von Massenspektrometrie, sowie NMR-, IR- und Ramanspektroskopie diskutiert. Ebenfalls war es möglich Einkristalle der Tetraphenylphosphoniumsalze herzustellen und röntgenographisch zu untersuchen.

#### 3.3.2.1 ESI-Massenspektrometrie

Die erfolgreiche Synthese der Anionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]^{2-}$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl) konnte mit ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die erhaltenen Spektren der Anionen sind in Abbildung 3.15 dargestellt. Die Hauptsignale bei *m/z* 289 ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$ ), *m/z* 324 ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$ ), *m/z* 352 ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]^{2-}$ ), sowie *m/z* 534 ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$ ), *m/z* 569 ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$ ) und *m/z* 597 ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-dodecyl}]^{2-}$ ) korrelieren in allen Fällen mit den simulierten Werten für das entsprechende Anion. Ionenpaare mit einem Natrium- oder Kaliumkation, welche bereits in Kapitel 3.2 im ESI-Massenspektrum von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  gefunden wurden, konnten auch im Falle der alkoxylierten Cluster beobachtet werden. Diese sind allerdings zur besseren Übersichtlichkeit nicht in den Massenspektren in Abbildung 3.15 dargestellt. Der Peak für den *m/z*-Wert 268 bezieht sich auf das Anion vom Typ  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ . Bezüglich des bromierten Analogons liegt der entsprechende *m/z*-Wert für  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  bei 513.

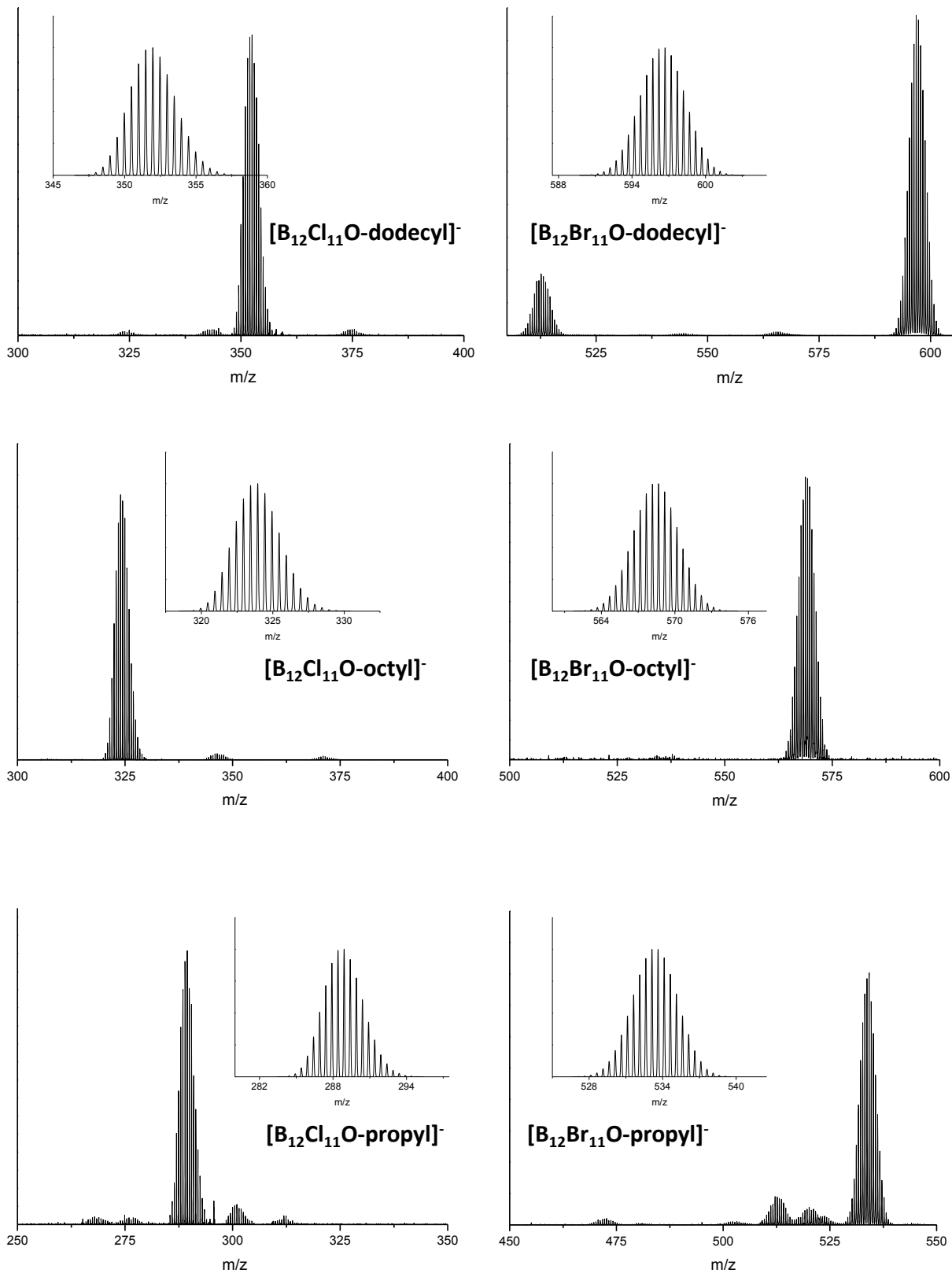


Abbildung 3.15: Experimentelle ESI-Massenspektren (negativer Modus) und simulierte Spektren (verkleinert abgebildet) der Salze von  $Na_2[B_{12}X_{11}O\text{-propyl}]$  ( $X = Cl, Br$ ;  $R = \text{propyl, octyl, dodecyl}$ ).

### 3.3.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der neu hergestellten Anionen fand mittels deren Natrium- beziehungsweise  $[\text{NBu}_4]^+$ -Salze statt. Erstere wurden in  $\text{D}_2\text{O}$ , Letztere in  $\text{CD}_3\text{CN}$  untersucht. Unpolare Lösungsmittel wurden auf Grund der wie erwartet schlechten Löslichkeiten der entsprechenden Salze nicht verwendet. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR- und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren würde man analog zu den nicht alkylierten Clustern eine Intensitätenverteilung von 1:10:1 der Resonanzen für die vier unterschiedlichen Borspezies der jeweiligen Verbindungen erwarten. Dies ist auch der Fall für die alkylierten Derivate. In Tabelle 3.3 sind die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen im Vergleich zu den Verschiebungen der nicht alkylierten Cluster aufgelistet. Die sauerstoffgebundenen B1-Kerne zeigen jeweils eine leichte Verschiebung ins hohe Feld um 0.2 ppm. Für die beiden Fünfringe ist lediglich im Falle der bromierten Anionen eine Verschiebung ins tiefe Feld um 0.3 ppm zu sehen. Die Signale für die antipodalen B12-Atome weisen ebenfalls eine geringe Tieffeldverschiebung (0.1 ppm) auf. In Abbildung 3.16 sind die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{O-propyl}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) exemplarisch für alle Salze des Typs  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$  in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{CD}_3\text{CN}$  gezeigt.

Tabelle 3.3:  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Verschiebungen (in ppm) von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Anion	B1	B2-B6	B7-B11	B12
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OR}]^{2-}$	-7.5	-13.8	-13.8	-15.6
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OR}]^{2-}$	-4.4	-14.4	-14.4	-16.7
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$	-7.3	-13.8	-13.8	-15.5
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$	-4.2	-14.1	-14.1	-16.6

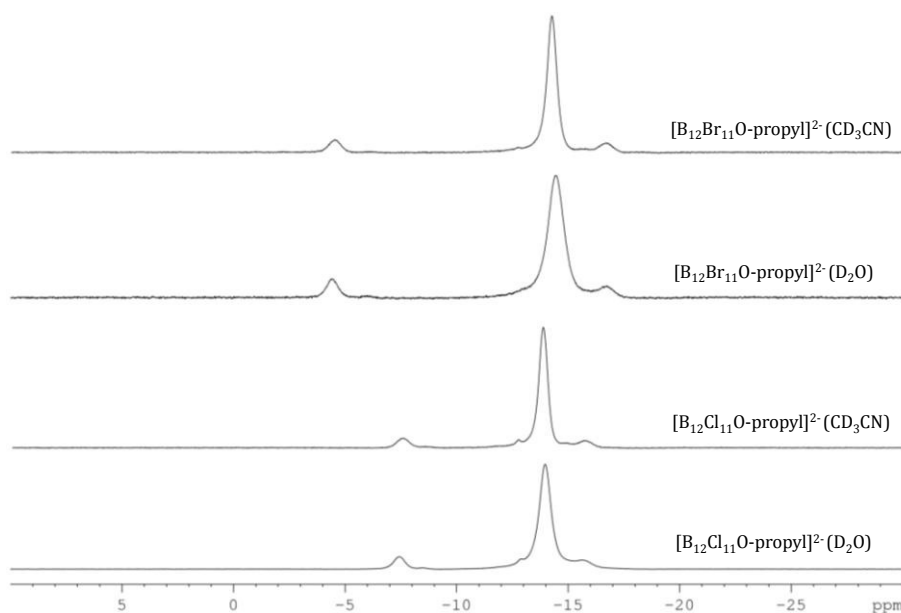


Abbildung 3.16:  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (128.39 MHz, 298 K) von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$  und  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Natriumsalze betrachtet, so fällt auf, dass die Signale der Protonen der sauerstoffgebundenen Methylengruppe unabhängig von der Art der Halogenatome am Cluster zu tieferem Feld verschoben sind, je länger die Alkylkette ist (siehe Abbildungen 3.17 – 3.18). Derselbe Effekt ist ebenfalls für die endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu beobachten. Zusammengefasst sind die entsprechenden Werte in Tabelle 3.4 zu finden. In  $\text{D}_2\text{O}$  ist dieser Shift etwas stärker als in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Wird dieser Shift in Abhängigkeit des Halogens am Cluster betrachtet, so ist der Effekt stärker bei den bromierten Anionen zu beobachten. Die Protonenresonanzen bei circa 2.6 ppm beziehungsweise circa 1.2 ppm stammen von DMSO und Isopropanol. Im Falle der Natriumsalze wurden für die hier vorliegenden Messungen die Rohprodukte verwendet, welche nach Kapitel 7.3.4 hergestellt und im Anschluss daran direkt in die organischen Salze überführt wurden. Die Protonensignale der übrigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen zeigen allesamt Spektren höherer Ordnung. Die liegen bei circa 1.5-1.6 beziehungsweise 1.3-1.4 ppm und überlagern einander. Mit Zunahme der Kettenlänge vergrößert sich deren Integralverhältnis in Relation zu den endständigen Protonensignalen.

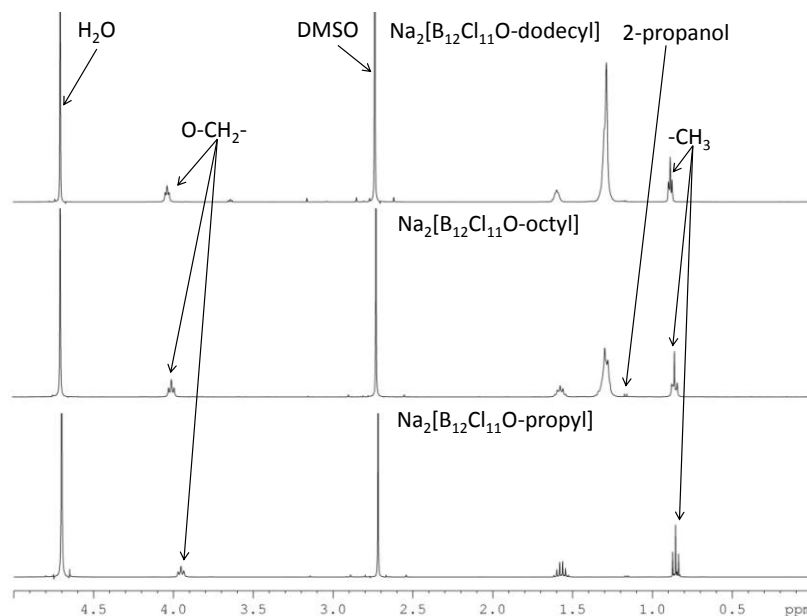


Abbildung 3.17:  $^1\text{H-NMR}$  Spektren (400.13 MHz, 298 K) von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$  (unten),  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$  (Mitte)  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]$  (oben) in  $\text{D}_2\text{O}$ . Die nicht markierten Signale zwischen 1.2 und 1.7 ppm beziehen sich auf die aliphatischen Methylenprotonen der Alkylketten.

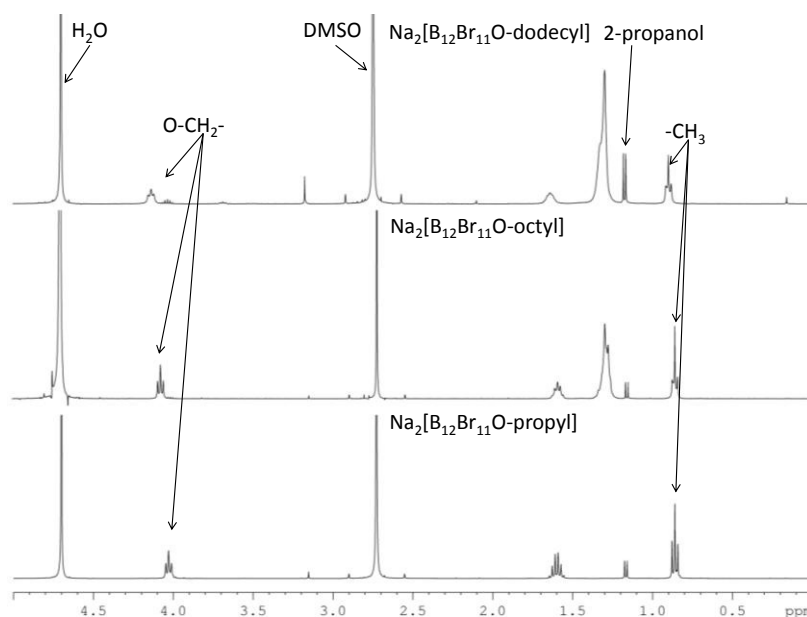


Abbildung 3.18:  $^1\text{H-NMR}$  Spektren (400.13 MHz, 298 K) von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]$  (unten),  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]$  (Mitte)  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-dodecyl}]$  (oben) in  $\text{D}_2\text{O}$ . Die nicht markierten Signale zwischen 1.2 und 1.7 ppm beziehen sich auf die aliphatischen Methylenprotonen der Alkylketten.



Tabelle 3.4:  $^1\text{H}$ -NMR Verschiebungen (in ppm) der Methylenprotonen am sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatom sowie der  $\text{CH}_3$ -Gruppen von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R} = \text{propyl, octyl, dodecyl}$ ) in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Anion	O-CH <sub>2</sub> -		-CH <sub>3</sub>	
	D <sub>2</sub> O	CD <sub>3</sub> CN	D <sub>2</sub> O	CD <sub>3</sub> CN
[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> O-propyl] <sup>2-</sup>	3.95	3.93	0.86	0.89
[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> O-octyl] <sup>2-</sup>	4.01	3.97	0.86	0.91
[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> O-dodecyl] <sup>2-</sup>	4.03	3.97	0.90	0.92
[B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> O-propyl] <sup>2-</sup>	4.03	4.02	0.86	0.90
[B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> O-octyl] <sup>2-</sup>	4.07	4.06	0.86	0.91
[B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> O-dodecyl] <sup>2-</sup>	4.13	4.06	0.91	0.91

Im Fall der  $[\text{NBu}_4]^+$ - und der  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ -Salze (Reaktionsgleichungen zu deren Synthesen siehe Kapitel 3.3.2.4) konnte für alle synthetisierten Verbindungen durch Integration der Protonenresonanzen der Kationen gegen die Protonenresonanzen der Alkylketten am Cluster ein weiterer Beweis für deren erfolgreiche Synthese erbracht werden (siehe Abbildung 3.19,  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$  dient exemplarisch für alle dargestellten Verbindungen).

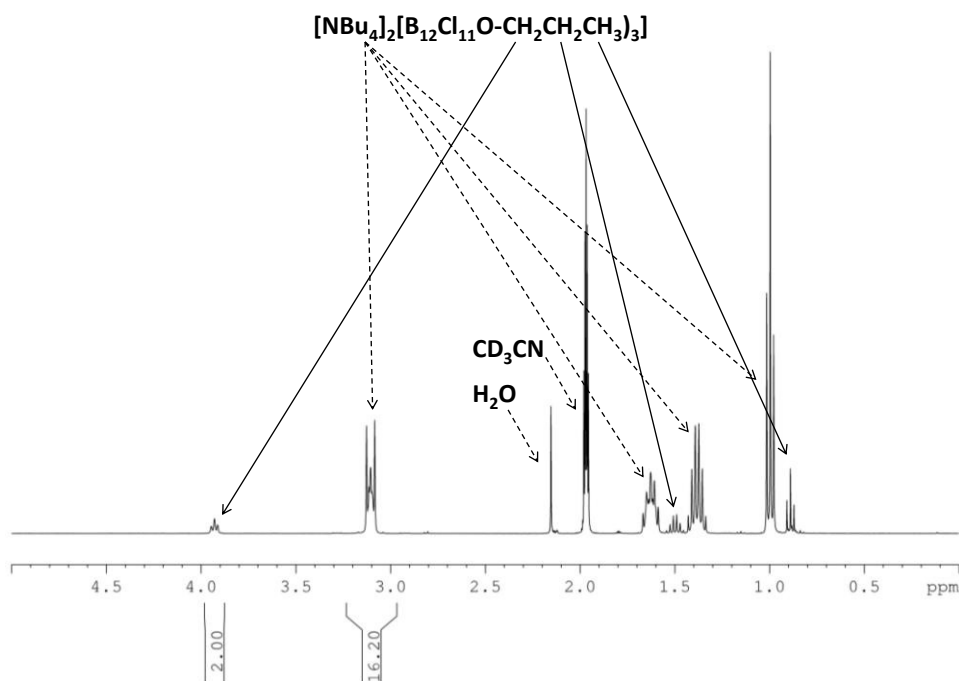


Abbildung 3.19:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}] \text{CD}_3\text{CN}$ .

Zur Vergewisserung, dass es sich in Bezug auf die Borresonanzen bei tiefstem Feld (-7.5 ppm für die chlorierten Cluster, -4.4 ppm für die bromierten Cluster) um die Resonanzen der B1-Atome handelt, wurde vom Natriumsalz des  $[B_{12}Br_{11}O\text{-propyl}]^{2-}$  Anions ein  $^1H,^{11}B$ -HSQC Korrelationsspektrum aufgenommen. In Abbildung 3.20 ist deutlich ein Crosspeak zwischen den Protonen der sauerstoffgebundenen  $CH_2$ -Gruppe der Propylgruppe und der Borresonanz bei -4.4 ppm zu erkennen. Demnach lässt sich das Signal bei tiefstem Feld (-4.4 ppm) dem B1-Atom zuordnen. Eine antipodale Verschiebung, wie sie für andere Borclusterverbindungen wie Dicarba-*closo*-dodecaboranen bekannt ist, kann an dieser Stelle folglich ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 3.2.2.2).<sup>100,115,116</sup>

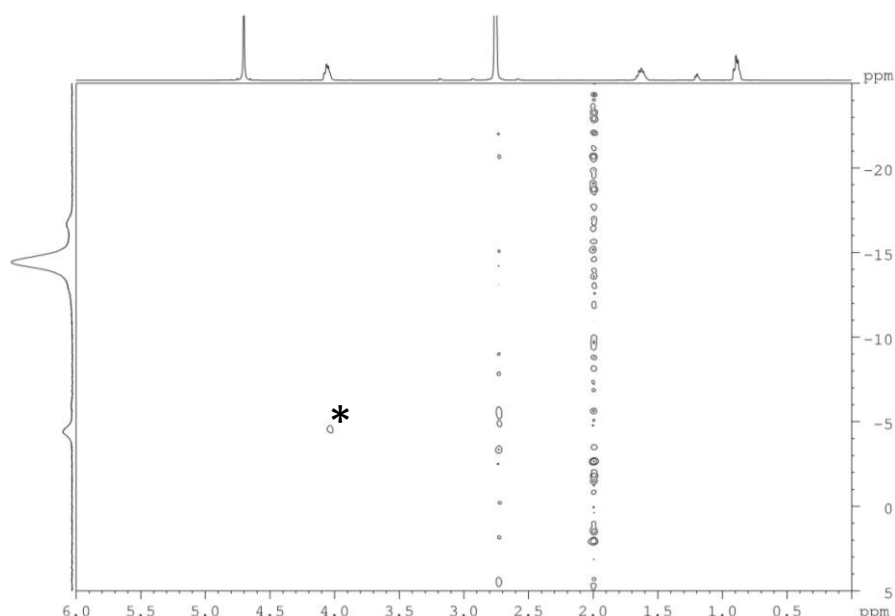


Abbildung 3.20:  $^1H,^{11}B$ -Korrelation (400.13 MHz, HSQC, optimiert auf  $J_{BH} = 100$  Hz) von  $Na_2[B_{12}Br_{11}O\text{-propyl}]$  in  $CD_3CN$  bei 298 K. Der Crosspeak des B1-Atoms und der Protonen des sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatoms ist mit einem Sternchen markiert.

### 3.3.2.3 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Von den Natriumsalzen von  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  wurden IR- und Ramanspektren aufgenommen. Für die schwingungsspektroskopische Charakterisierung der Anionen mittels IR- und Ramanspektroskopie eignen sich am besten deren Metallsalze, da keine zusätzlichen Banden der Kationen im resultierenden Spektrum zu sehen sind. Dies wäre bei Salzen mit organischen Kationen der Fall.

Allerdings müssten die Metallsalze über den Zwischenschritt eines Trialkylammoniumsalzes gewonnen werden. Die Isolierung dieser Salze aus dem Rohprodukt ist mit größeren Ausbeuteverlusten verbunden, so dass darauf verzichtet wurde und die schwingungsspektroskopischen Messungen an den Metallsalzen der Rohprodukte durchgeführt wurden. Die Proben wurden im Vorfeld getrocknet und die IR-Spektren in einer Glovebox mittels ATR-Technik aufgenommen. Für die Ramanspektren wurden die Proben in Glaskapillaren eingeschmolzen. In Tabelle 3.5 sind die für die entsprechenden Anionen charakteristischen experimentellen Werte der IR-Messungen zusammengefasst. Sämtliche IR- und Raman Spektren aller Anionen sind in Abbildung 3.21 zu sehen. Auf Grund der Einbringung der Alkoxygruppen liegt im Vergleich zu den perchlorierten Clusteranionen  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  (X = F, Cl, Br, I) eine Symmetrierniedrigung vor, wodurch die Anzahl der Banden erhöht und somit eine Interpretation der Spektren erschwert wird. Ein Vergleich mit literaturbekannten, verwandten Verbindungen lässt allerdings einige Zuordnungen zu.<sup>104,121</sup>

Tabelle 3.5: Charakteristische IR-Bandenlagen von  $Na_2[B_{12}X_{11}OR]$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl)

Anion	$\nu_{CH}$	$\nu_{B-X}$	$\delta_{BBX}$	$\nu_{C-O}$
$[B_{12}Cl_{11}O\text{-propyl}]^{2-}$	3012, 2971	1023	540	1156
$[B_{12}Cl_{11}O\text{-octyl}]^{2-}$	2952, 2926, 2856	1037	540	1178
$[B_{12}Cl_{11}O\text{-dodecyl}]^{2-}$	2922, 2852	1023	538	1201
$[B_{12}Br_{11}O\text{-propyl}]^{2-}$	3002, 2966	983	453	1190
$[B_{12}Br_{11}O\text{-octyl}]^{2-}$	2954, 2924, 2853	986	453	1177
$[B_{12}Br_{11}O\text{-dodecyl}]^{2-}$	2922, 2852	984	452	1188

Zunächst fällt bei einem Vergleich der IR-Spektren der nicht alkylierten Cluster (siehe Kapitel 3.1 und 3.2) mit den alkylierten Clustern die nicht mehr vorhandene  $\nu_{OH}$  Bande bei circa  $3600\text{ cm}^{-1}$  auf, welche auf das Fehlen der Hydroxylgruppe hindeutet. Die  $\nu_{CH}$ -Banden liegen im erwarteten Bereich von  $2852 - 3012\text{ cm}^{-1}$  für die chlorierten Anionen und  $2852 - 3002\text{ cm}^{-1}$  für die bromierten Anionen. Deren Intensität steigt mit der Länge der in den Cluster eingebrachten Alkylkette. Die

$\delta_{\text{BBX}}$ - und  $\nu_{\text{BX}}$ -Banden sind, wie ebenfalls erwartet, für die chlorierten Anionen bei etwas höheren Wellenzahlen zu finden, als jene der bromierten Anionen. Dies lässt sich auf die deutlich größere Masse der Bromatome zurückführen. Die Wellenzahlen der  $\delta_{\text{BBX}}$ -Banden sind im Falle der chlorierten Anionen um durchschnittlich  $43 \text{ cm}^{-1}$  höher, verglichen mit jenen der bromierten Anionen. Für die  $\nu_{\text{BX}}$ -Banden beträgt der Wert durchschnittlich  $87 \text{ cm}^{-1}$ .

Die erhaltenen charakteristischen Ramandaten, welche auf Grund von Literaturvergleichen zugeordnet werden konnten,<sup>121,121</sup> sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Charakteristische Raman-Bandenlagen von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R} = \text{propyl}, \text{octyl}, \text{dodecyl}$ ).

Anion	$\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{BB}}$	$\delta_{\text{BBO}}$
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$	3009, 2919, 2874	299	679
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$	3004, 2915, 2854	297	676
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]^{2-}$	3005, 2917, 2850	298	677
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$	2999, 2912	194	676
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$	3001, 2915	195	676
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-dodecyl}]^{2-}$	3000, 2914	194	676

Auch in den Ramanspektren ist auf Grund der größeren Masse der Bromatome die  $\nu_{\text{BB}}$ -Bande der bromierten Anionen bei geringeren Wellenzahlen zu finden, als diejenige der chlorierten Anionen. Ebenfalls steigt auch im Fall der Ramanspektren die Intensität der  $\nu_{\text{CH}}$ -Banden mit der Länge der an das Sauerstoffatom des Clusters gebundenen Alkylkette an.

Zur weiteren Verifizierung der Banden wurden quantenchemische Berechnungen auf Basis der erhaltenen experimentellen Kristallstrukturdaten durchgeführt. Diese ergaben jedoch keinen genaueren Aufschluß bezüglich der verbleibenden, nicht zugeordneten Banden.

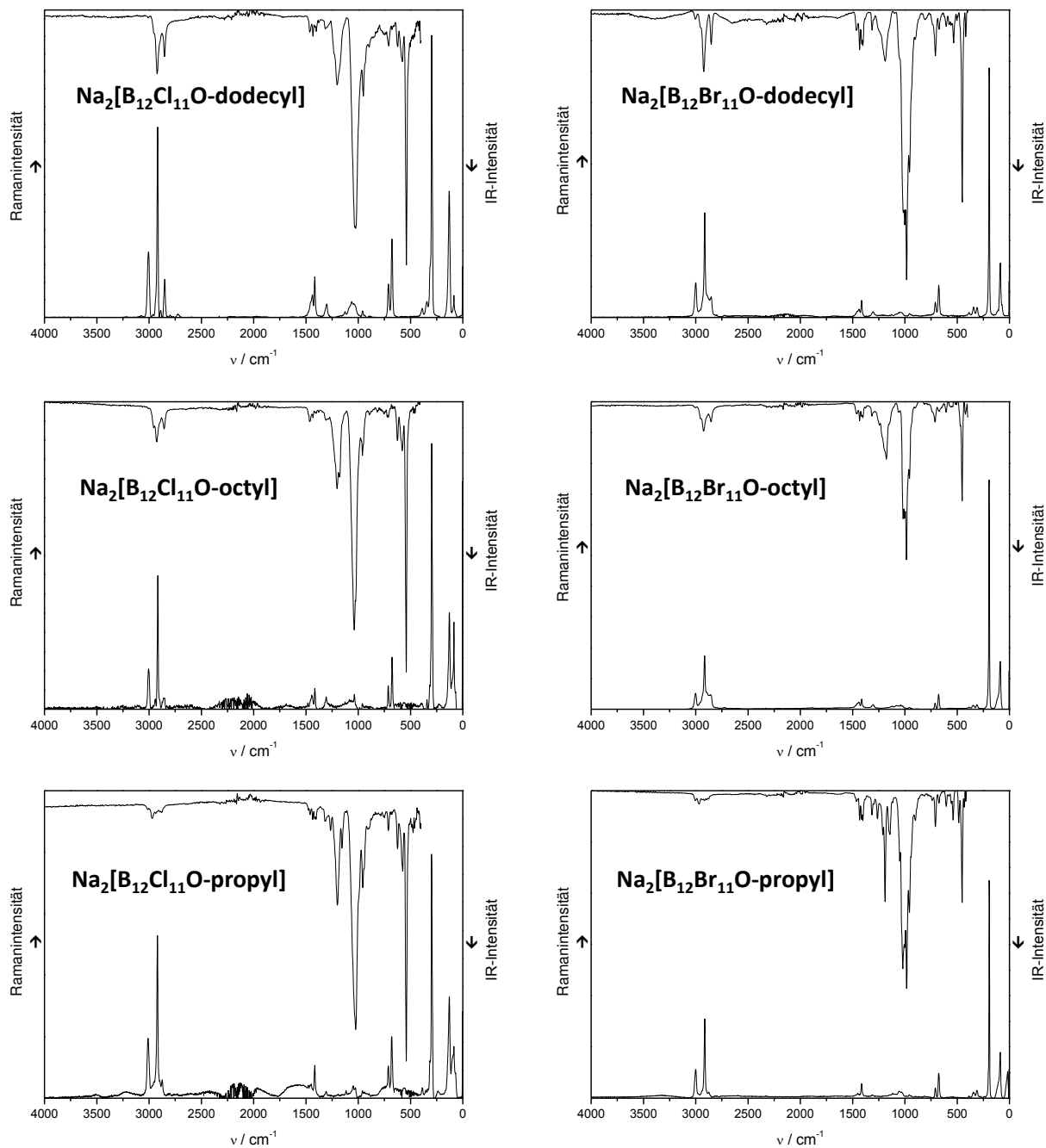
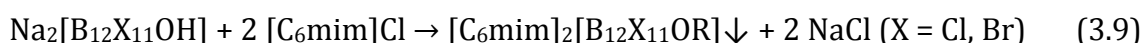
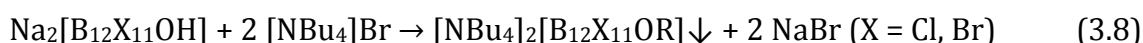


Abbildung 3.21: IR (ATR-Diamant, oben) und Raman (1000 scans, 300 mW, unten) Spektren von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl).

### 3.3.2.4 Thermoanalytische Untersuchungen

Da schwach koordinierende Anionen in vielen Bereichen Anwendung finden, ist deren Temperaturstabilität von großer Bedeutung. Die thermischen Stabilitäten der [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>-Salze der alkoxylierten Cluster werden in diesem Unterkapitel mit Hilfe von TGA-Messungen (Thermogravimetrische Analyse) diskutiert. Desweiteren wurden gekoppelte TGA-MS Messungen durchgeführt, bei denen die gasförmigen Zersetzungprodukte der [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>-Salze massenspektrometrisch analysiert wurden. Die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde zum einen durch DSC (Differential Scanning Calorimetry), als auch durch optische Schmelzpunktbestimmung durchgeführt. Es wurden sowohl die [NBu<sub>4</sub>]<sup>+</sup>- als auch die [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>-Salze untersucht, welche nach den Gleichungen 3.8 und 3.9 aus wässriger Lösung hergestellt wurden.



Da jedoch Erstere zum einen keine Schmelzpunkte unterhalb von 300 °C aufwiesen, und zum anderen niedrige, für Anwendungen wenig attraktive Zersetzungstemperaturen zeigten, konzentriert sich die Diskussion auf die thermischen Eigenschaften der [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>-Salze. Ein zusammenfassender Vergleich der Messwerte ist in Tabelle 3.7 zu sehen.

Die Kurven der erhaltenen thermogravimetrischen Werte sind in den Abbildungen 3.22 und 3.23 aufgetragen.

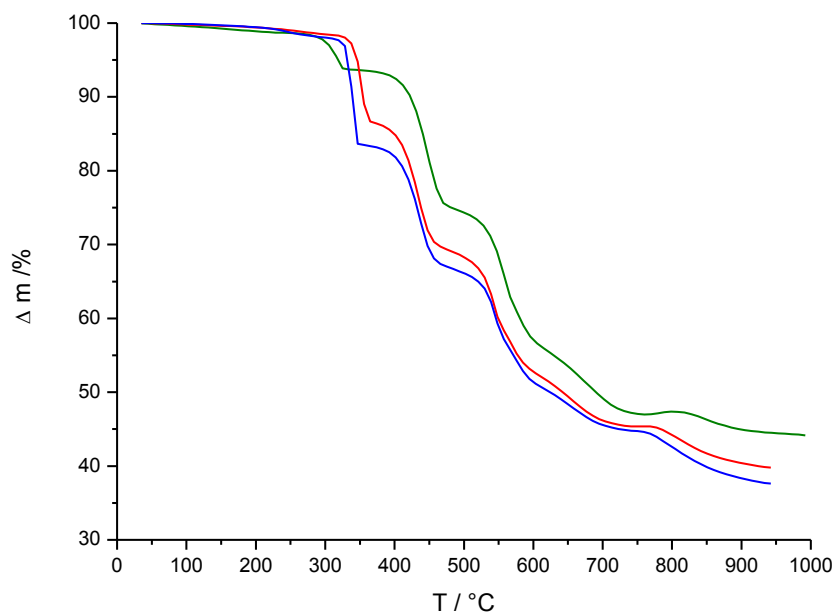


Abbildung 3.22: Thermogravimetrische Messungen von  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$ ,  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$  und  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]$ .

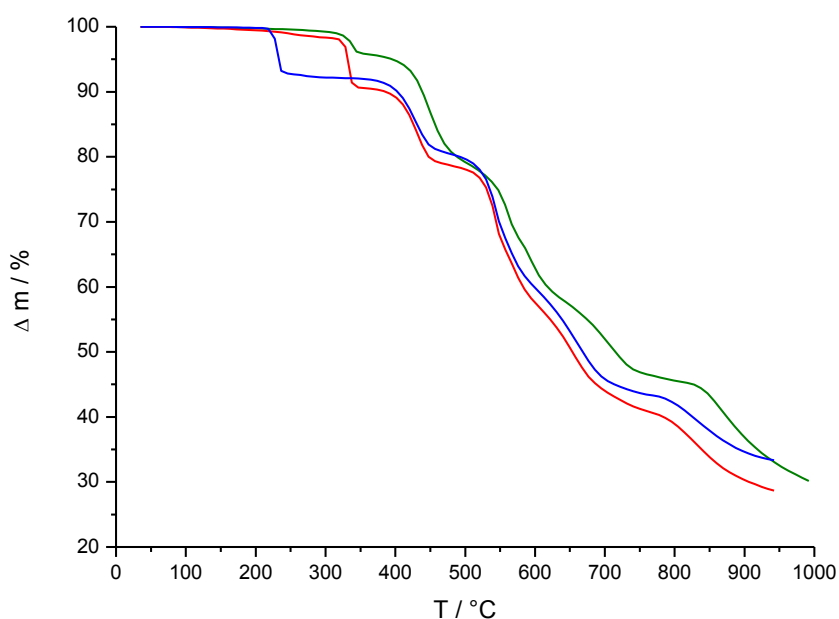


Abbildung 3.23: Thermogravimetrische Messungen von  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]$ ,  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]$  und  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-dodecyl}]$ .

Thermogravimetrische Untersuchungen von verwandten ikosaedrischen Borclusteranionen zeigten durchweg hohe Zersetzungstemperaturen. Die Verbindung  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  zersetzt sich ab circa 800 °C.<sup>66</sup> Die Alkalimetallsalze von  $[\text{1-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$  besitzen Zersetzungspunkte über 400 °C.<sup>122,123</sup>

Die Zersetzungstemperaturen der Salze sind stark abhängig vom Kation. So besitzt die Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  einen Zersetzungspunkt von circa  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>66</sup> die Verbindung  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  weist einen Zersetzungspunkt von  $480\text{ }^\circ\text{C}$  auf.<sup>59</sup> Im Fall von  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  wird der Mechanismus der Zersetzung mit einem nukleophilen Angriff ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) des Anions auf das Kation erklärt.<sup>59</sup> Dies ist bezüglich der alkoxylierten Cluster ebenfalls festzustellen. Die thermische Stabilität ist bei allen untersuchten Salzen verglichen mit den Caesiumsalzen von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  reduziert (siehe Abbildungen 3.24 und 3.25). Mit Ausnahme des  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-dodecyl}]$  Salzes, welches bereits ab  $240\text{ }^\circ\text{C}$  eine Zersetzungsreaktion zeigt, findet bei allen weiteren  $[\text{C}_6\text{mim}]$ -Salzen eine Zersetzung erst ab  $335\text{ }^\circ\text{C}$  statt. Das perchlorierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  weist als Caesiumsalz einen Zersetzungspunkt von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  auf, während das perbromierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  als  $\text{Cs}^+$ -Salz einen Zersetzungspunkt von  $983\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt.<sup>66</sup> Der Massenverlust des ersten Zersetzungsschritts der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$ -Salze ist jeweils in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für den Verlust der entsprechenden Alkylgruppe. Demnach findet bei den in Tabelle 3.7 aufgelisteten Zersetzungstemperaturen  $T_{\text{D}}$  ein Bruch der Sauerstoff-Kohlenstoff Bindung statt. In Folge des weiteren Erhitzens der Proben über den ersten Zersetzungspunkt hinaus tritt eine stetige thermische Zersetzung ein. Dabei handelt es sich wahrscheinlich sowohl um die Zersetzung des Kations, als auch um die Zersetzung des Borclusters. Beide Prozesse finden möglicherweise parallel zueinander statt. Die dazu gehörigen Massenverluste können daher nicht eindeutig zugewiesen werden. Generell muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass es sich um dynamische Daten handelt. Die Aufheizrate von  $10\text{ K/min}$  wurde während der gesamten Messung beibehalten. Die statischen Zersetzungspunkte liegen daher bei einer geringeren Temperatur.<sup>124</sup>

Zur weiteren Aufklärung der Zersetzung, wurden gekoppelte TG-MS Spektren der Verbindungen  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]$ ,  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]$  und  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-dodecyl}]$  aufgenommen. Dabei wurden die bei der thermischen Zersetzung der jeweiligen Verbindung entstehenden, flüchtigen Zersetzungsprodukte mit Hilfe eines inerten Spülgases (Stickstoff) in ein



Massenspektrometer überführt. Die erhaltenen Massenspektren sind in Abbildung 3.26 gezeigt.

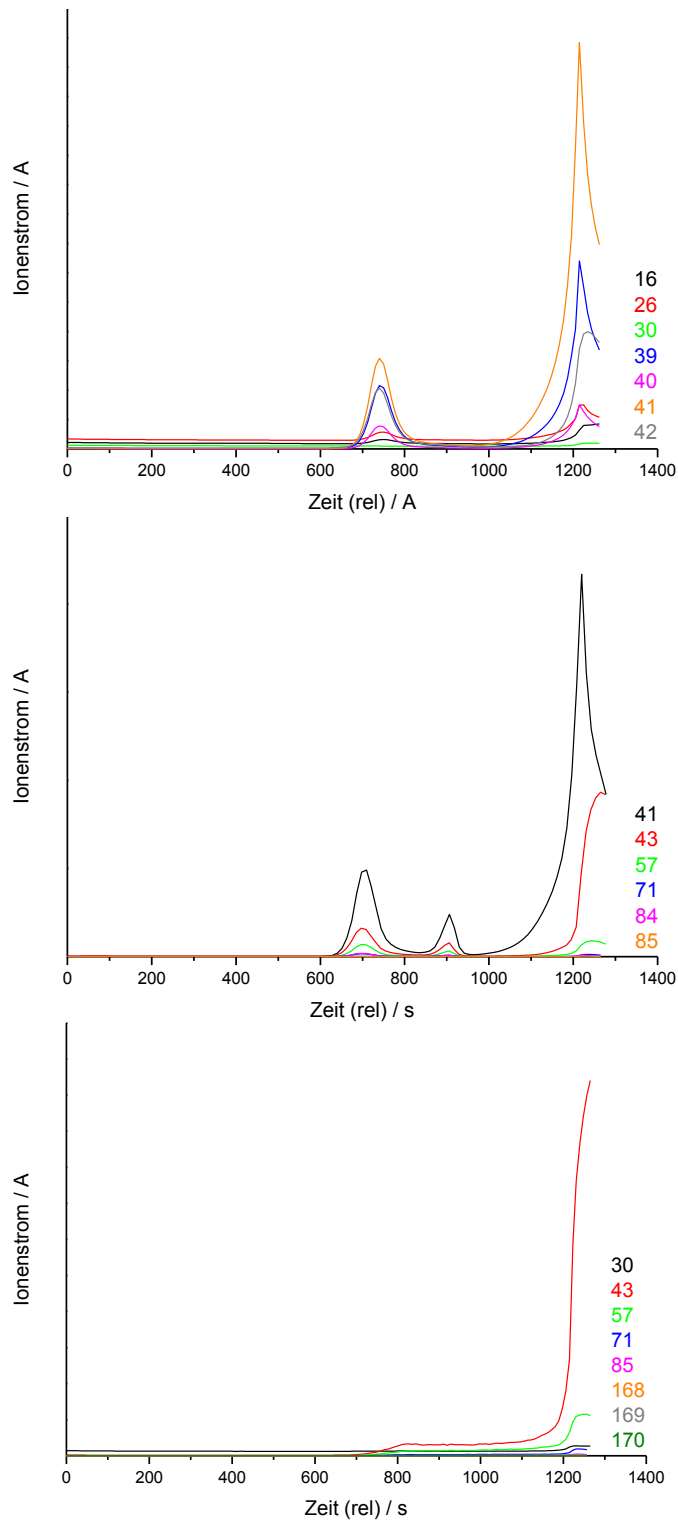


Abbildung 3.26: TG-MS Messungen von  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$  (oben),  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$  (Mitte) und  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]$  (unten).

Im Unterschied zur massenspektrometrischen Untersuchung einer Reinsubstanz müssen an dieser Stelle einige Besonderheiten erwähnt werden. Zum einen sind die durch die thermische Zersetzung entstehenden flüchtigen Bestandteile von sehr geringer Menge. Deren Konzentration wird zusätzlich durch das Spülgas verdünnt. Weiter ist das Zeitfenster, in dem für jeden Zersetzungsschritt massenspektrometrische Messungen durchgeführt werden können, durch die hohe Aufheizrate (20 K/min) sehr klein. Da die Aufnahme eines Massenspektrums circa drei Sekunden in Anspruch nimmt, ist die Anzahl der zu analysierenden Massen begrenzt. In den hier gezeigten Spektren beschränken sich die untersuchten Massen auf jene, die bei einer Abspaltung der Alkylgruppen der entsprechenden Anionen zu erwarten sind. Daher ergibt sich eine nicht zu vermeidende Ungenauigkeit bei dieser Messmethode. Die in Abbildung 3.26 gezeigten  $m/z$ -Werte stellen einen Teil der typischen Fragmente für die Massenspektren von 1-Brompropan, 1-Bromoctan und 1-Bromdodecan dar. Diese wurden der Datenbank des National Institute of Standards and Technology entnommen.<sup>125</sup> In allen Fällen lässt sich im Rahmen der oben erwähnten Ungenauigkeiten eine gute Übereinstimmung mit den zu erwartenden  $m/z$ -Werten feststellen. Demnach konnte der erste Zersetzungsschritt der jeweiligen Anionen als Verlust der Alkylgruppe verifiziert werden.

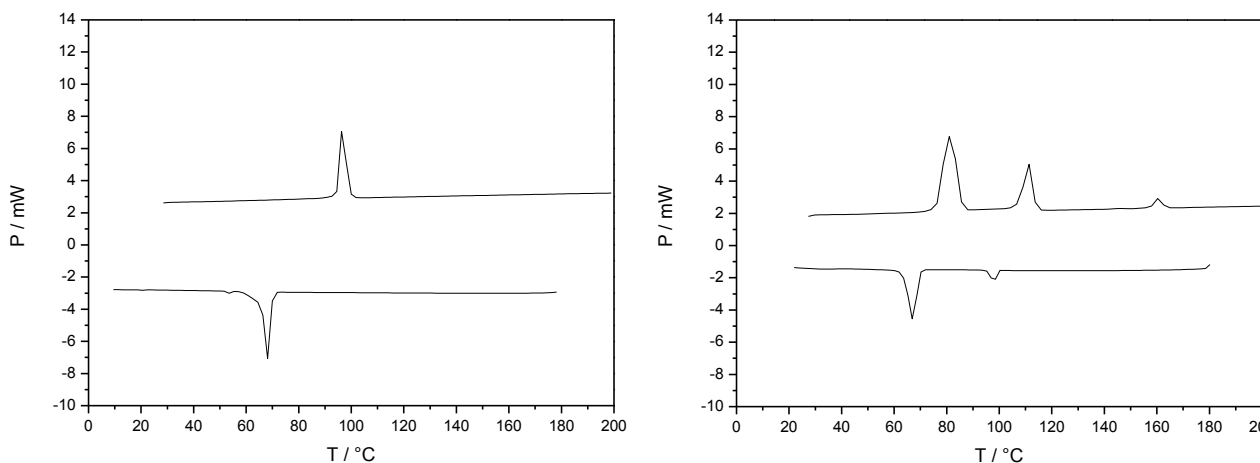


Abbildung 3.27: DSC-Kurven von  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$  (links) und  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]$  (rechts).

In Abbildung 3.27 sind die DSC-Kurven zweier ausgewählter Verbindungen zu sehen. Sämtliche  $[\text{NBu}_4]^+$ -Salze zeigten sowohl bei den DSC-Messungen, als auch bei den optischen Schmelzpunktbestimmungen keine Schmelzprozesse. Daher wird auf deren Diskussion, wie bereits erwähnt, verzichtet. Für die  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ -Salze konnte in den DSC-Aufheizkurven jeweils ein endothermer Peak beobachtet werden. Exemplarisch dafür ist in Abbildung 3.27 die DSC-Messung von  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$  dargestellt. Die Temperatur dieses Prozesses stimmt sehr gut mit der Temperatur des optisch bestimmten Schmelzpunkts überein. Da es sich um einen reversiblen Prozess handelt, was an der Kühlkurve zu erkennen ist, lässt sich dieser Effekt eindeutig einem Schmelzprozess zuordnen. Weiter ist für Schmelzprozesse eine hohe Intensität im Thermogramm kennzeichnend. Ein Sonderfall liegt mit der Verbindung  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]$  vor. Hier ist in der Aufheizkurve zum einen der Schmelzprozess bei  $161\text{ }^\circ\text{C}$  sichtbar, zum anderen aber auch zwei deutlich intensivere endotherme Prozesse. Diese lassen sich auf Phasenumwandlungen zurückführen. Da die untersuchte Substanz dafür eine mikrokristalline Beschaffenheit besitzen muss, wurde diese mit einem Pulverdiffraktogramm bestätigt. Allerdings weisen Peaks, welche durch Phasenumwandlungen entstehen, im Normalfall eine deutlich geringere Intensität auf als Peaks, welche auf den darauf folgenden Schmelzprozess zurückzuführen sind. Somit liegt hier ein zwar seltener, aber nicht unbekannter Fall vor. Die Verbindungen  $\text{K}[\text{HF}_2]$  und  $\text{Cs}[\text{HF}_2]$  zeigen diesbezüglich ein ähnliches Verhalten.<sup>126</sup> Insgesamt wird deutlich, dass keine klare Abhängigkeit der Schmelzpunkte, sowohl in Bezug auf das am Cluster befindliche Halogen, als auch die Länge der Alkylkette festgestellt werden kann. Den niedrigsten Schmelzpunkt weist das Salz  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$  mit  $96\text{ }^\circ\text{C}$  auf, welches somit als Ionische Flüssigkeit klassifiziert werden kann. Als Ionische Flüssigkeiten werden Salze bezeichnet, die unterhalb einer Temperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  als Flüssigkeit vorliegen.<sup>127</sup> Dies ist durchaus überraschend, da es sich um das kleinste Anion, mit dem im Vergleich zu Brom einen kleineren Chloratomen, als auch mit der kurzen Propylkette handelt. Dieses Verhalten ist allerdings nicht unbekannt. Die Ionischen Flüssigkeiten auf Carboranbasis vom Typ  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{RCB}_{11}\text{H}_{11}]$  zeigen eine Zunahme der

Schmelzpunkte, wenn die Alkylkette am Cluster mehr als zwei CH<sub>2</sub>-Einheiten enthält.<sup>80</sup>

Tabelle 3.7: Vergleich der thermoanalytischen Daten von [C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>OR] (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl)

Anion	<i>Smp</i> / °C <sup>a</sup>	experimenteller Massenverlust / % <sup>b</sup>	theoretischer Massenverlust / % <sup>c</sup>	<i>T<sub>D</sub></i> / °C <sup>d</sup>
[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> O-propyl] <sup>2-</sup>	94-98 (96)	5.15	4.72	350
[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> O-octyl] <sup>2-</sup>	138-143 (145)	12.97	11.51	368
[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> O-dodecyl] <sup>2-</sup>	136-142 (144)	16.08	16.29	355
[B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> O-propyl] <sup>2-</sup>	158-160 (161)	3.95	3.07	335
[B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> O-octyl] <sup>2-</sup>	120-124 (126)	8.89	7.69	349
[B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> O-dodecyl] <sup>2-</sup>	128-134 (139)	7.46	11.08	240

<sup>a</sup> Die optischen Schmelzpunkte wurden mit einem Stuart SMP10 Schmelzpunktmessgerät bestimmt. Die Werte in Klammern wurden durch Differential Scanning Calorimetry erhalten. <sup>b</sup> Massenverlust für den jeweils ersten Zersetzungspunkt basierend auf den TGA-Messungen. <sup>c</sup> Theoretischer Massenverlust berechnet für den Verlust der Alkylkette  
<sup>d</sup> Zersetzungstemperatur

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die thermische Stabilität der Anionen vom Typ [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>OR]<sup>2-</sup> (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl) abhängig vom Gegenkation ist. Eine klare Abhängigkeit vom Halogen oder der an den Cluster angebrachten Alkylgruppe konnte nicht festgestellt werden. Mit Ausnahme der Verbindung [C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O-dodecyl] ist die thermische Abspaltung des organischen Fragments der übrigen Anionen erst ab 335 °C zu beobachten. Dies sind zwar niedrigere Werte als bei typverwandten Verbindungen,<sup>59,66,122,123</sup> dennoch kann die thermische Stabilität als hoch eingestuft werden. Demnach besitzen die neu synthetisierten Anionen eine potentielle Attraktivität für eine Anwendung als schwach koordinierende Anionen. Bezüglich der Schmelzpunkte konnte mit der Verbindung [C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O-propyl] eine Ionische Flüssigkeit

hergestellt werden, welche ein zweifach negativ geladenes Anion besitzt. Dafür sind in der Literatur erst wenige Beispiele bekannt.<sup>128,129</sup> Insgesamt liegen die in Tabelle 3.7 erhaltenen Schmelzpunkte in guter Übereinstimmung mit Verbindungen bestehend aus zweifach negativ geladenen Borclusteranionen, welche ein für ionische Flüssigkeiten typisches Kation enthalten. So liegt der Schmelzpunkt von  $[\text{C}_2\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  bei 265 °C, der Schmelzpunkt von  $[\text{C}_{16}\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  bei 105 °C, sowie die Schmelzpunkte von  $[\text{N}_{2,2,2,2}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  und  $[\text{N}_{1,1,1,16}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  bei über 300 bzw. 104 °C.<sup>59</sup>

### 3.3.2.5 Elektrochemische Untersuchungen

Zur Messung der elektrochemischen Stabilität der alkoxylierten Cluster  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]^{2-}$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl) wurden deren Tetrabutylammoniumsalze verwendet. Diese wurden nach Gleichung 3.8 aus wässriger Lösung synthetisiert und im Vakuum getrocknet. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. Als Leitsalz wurde  $[\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$  verwendet (0.1 M in Acetonitril). Die Vorteile bei der Wahl dieses Leitsalzes liegen zum einen darin, dass die Borcluster ebenfalls als Tetrabutylammoniumsalze vorliegen. Und zum anderen darin, dass das  $[\text{NBu}_4]^+$ -Kation mit 4.9(1) V vs. SCE (SCE, engl. Saturated Calomel Electrode; gesättigte Kalomelektrode) eine hohe Stabilität gegen Oxidation besitzt.<sup>130</sup> Es wurde eine Platin-Arbeits Elektrode verwendet.

Das elektrochemische Fenster von Acetonitril liegt im Bereich von -2.5 bis +2.5 V (vs. SCE) mit 0.1 M  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ . Gegen  $\text{Fc}^{0/+}$  (Fc = Ferrocen) entspricht dies circa +2.05 bis -2.95 V.<sup>131</sup> In Abbildung den 3.28 und 3.29 sind die Cyclovoltamogramme (CV) und die Square-Wave-Voltamogramme (SWV) von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{O-propyl}]$ ,  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{O-octyl}]$  und  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{O-dodecyl}]$  (X = Cl, Br) dargestellt.

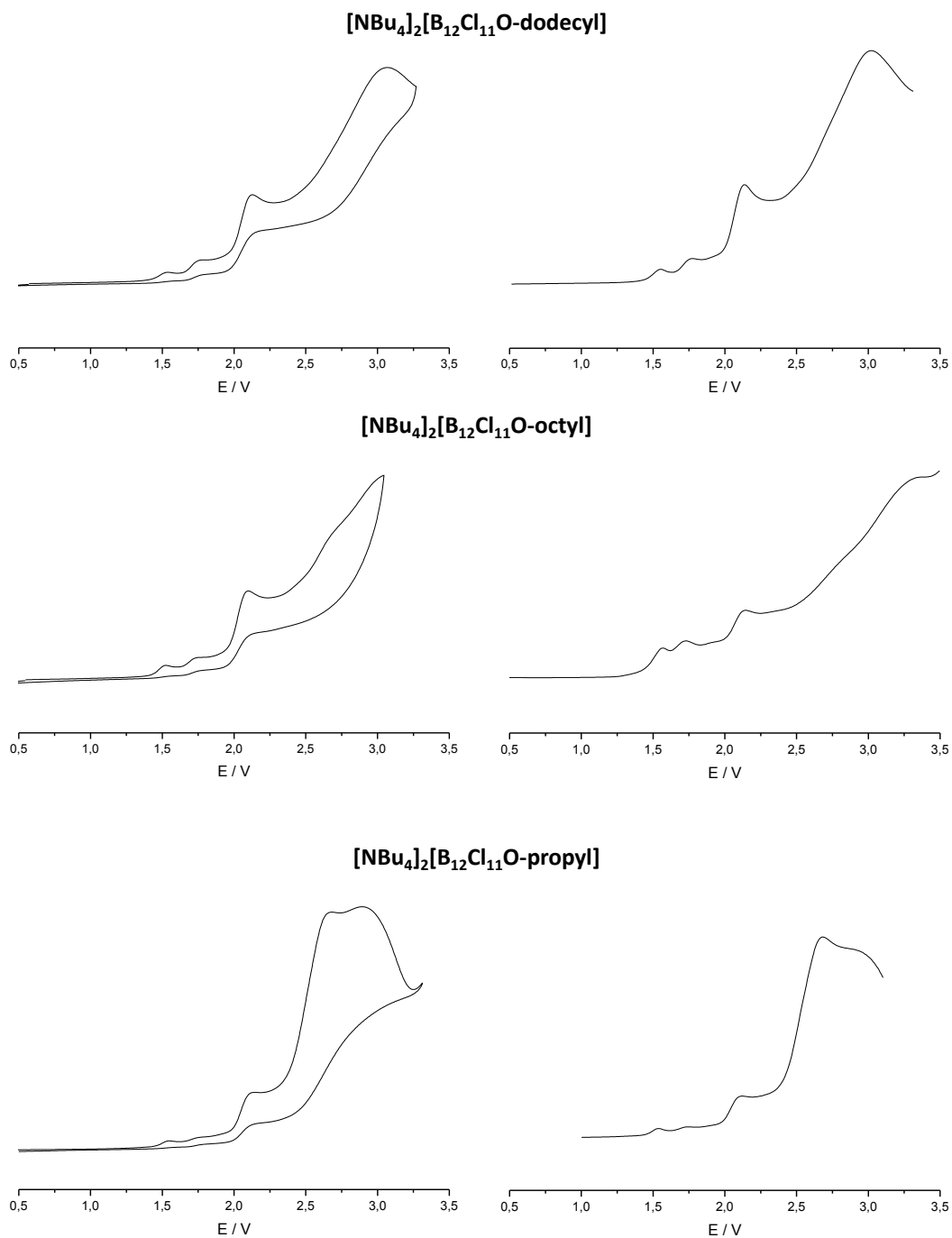


Abbildung 3.28: Cyclovoltammogramme ( $v = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , links) und Square-Wave-Voltammogramme ( $v = 0.125 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , rechts) von [NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O-propyl] (unten), [NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O-octyl] (Mitte) [NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O-dodecyl] (oben) in Acetonitril bei Raumtemperatur mit 0.1 M [NBu<sub>4</sub>][AsF<sub>6</sub>] an einer Platin-Arbeits Elektrode.

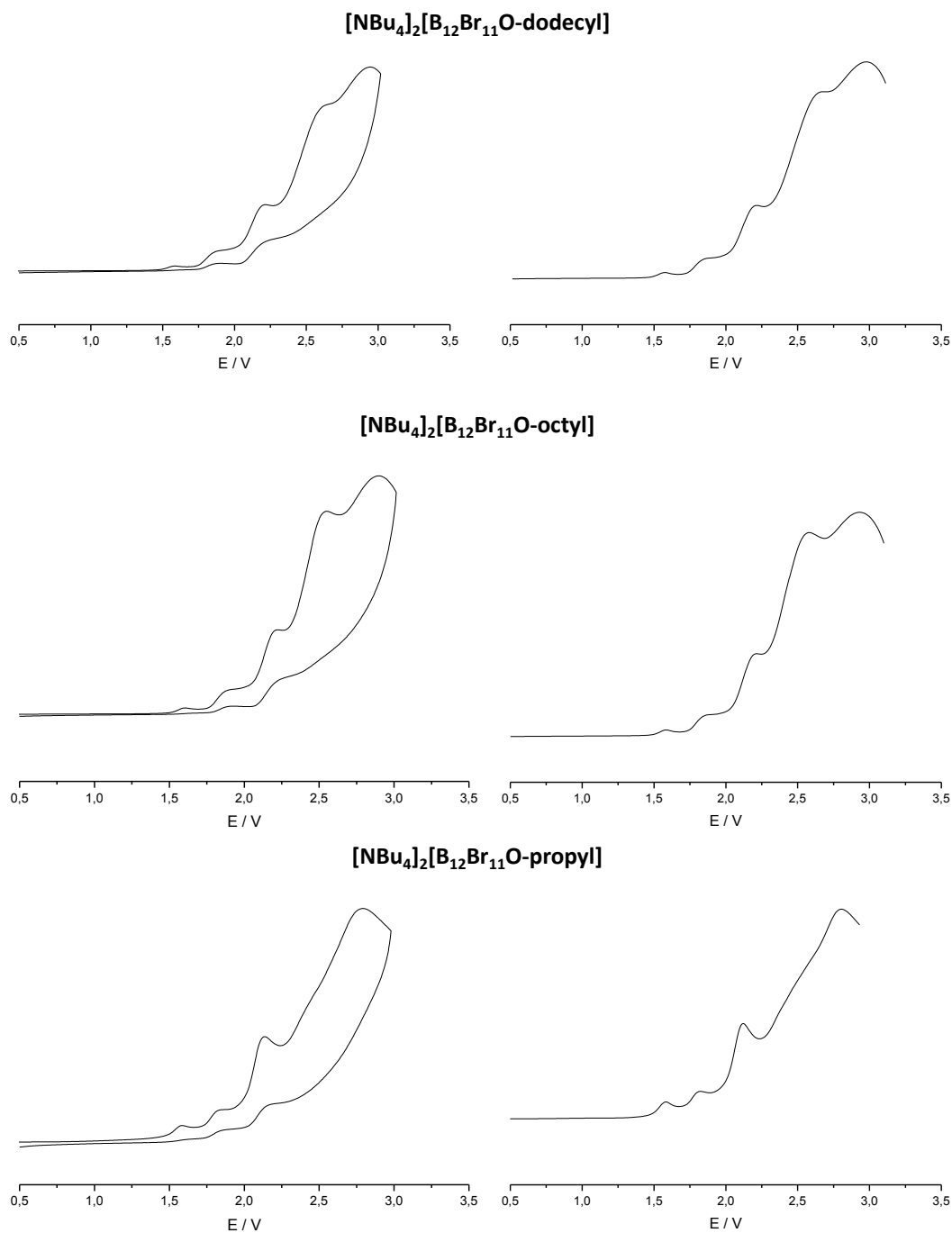


Abbildung 3.29: Cyclovoltammogramme ( $v = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , links) und Square-Wave-Voltammogramme ( $v = 0.125 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , rechts) von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]$  (unten),  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]$  (Mitte)  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-dodecyl}]$  (oben) in Acetonitril bei Raumtemperatur mit  $0.1 \text{ M } [\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$  an einer Platin-Arbeits Elektrode.

Da in einem Bereich von  $-0.1$  bis  $3.5$  Volt gemessen wurde, sind die Prozesse ab  $2.5 \text{ V}$  auf Reaktionen des Acetonitrils unter diesen Bedingungen zurückzuführen und damit vernachlässigbar. In allen Fällen zeigen sich aber auch innerhalb des

elektrochemischen Fensters von Acetonitril unerwartet viele Prozesse. Die Oxidationspotentiale für die erste Oxidationsstufe der chlorierten Anionen betragen 1.52 V (R = propyl, dodecyl) bzw. 1.51 V (R = octyl) gegen  $\text{Fc}^{0/+}$  und sind irreversibel. Die Oxidationspotentiale für die erste Oxidationsstufe der bromierten Anionen betragen 1.58 V (R = propyl, dodecyl) bzw. 1.56 V (R = octyl) gegen  $\text{Fc}^{0/+}$ . Diese sind in Tabelle 3.4 vergleichend zusammengefasst.

Tabelle 3.8: Gemessene Oxidationspotentiale (gegen  $\text{Fc}^{0/+}$ ) von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl) in Acetonitril bei Raumtemperatur.

Verbindung	$E_p^{a1}$ vs. $\text{Fc}^{0/+}$ / V
$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$	1.52
$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$	1.51
$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]$	1.52
$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]$	1.58
$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]$	1.56
$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-dodecyl}]$	1.58

Die übrigen Prozesse können nicht ohne Weiteres aufgeklärt werden. Eine Möglichkeit ist die Oxidation von zweifach alkoxylierten Anionen des Typs  $[\text{B}_{12}\text{X}_{10}(\text{OR})_2]^{2-}$  (X= Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl). Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ist bei der zeitkontrollierten Reaktion zur einfachen Hydroxylierung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  die zweifache Hydroxylierung nicht vollständig vermeidbar. Diese werden allerdings in den Massenspektren in Kapitel 3.3 nicht beobachtet und können somit ausgeschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Verunreinigung der untersuchten Proben durch überschüssiges Natriumbromid (siehe Gleichung 3.8). Ähnliche Vermutungen sind aus einer Abschlussarbeit der Universität Freiburg bekannt.<sup>132</sup> Elving et al. ermittelten für die Halbstufenpotentiale von Kaliumbromid bei -20 °C in flüssigem  $\text{SO}_2$  Werte von  $E_{h/2} = +0.93$  V und +2.3 V gegen  $\text{Ag}/\text{AgBr}$ .<sup>133</sup> Diese Werte sind wegen des abweichenden Referenzsystems nicht genau mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten vergleichbar, weichen jedoch zu stark von jenen ab. In den oben gezeigten Tabellen ist kein Oxidationsprozess unterhalb von 1 V zu erkennen. Es ist denkbar, dass unter den gegebenen Messbedingungen eine Abspaltung der

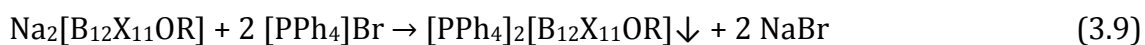


Alkylgruppen stattgefunden hat, und an den entstandenen Zersetzungsprodukten ebenfalls elektrochemische Reaktionen stattgefunden haben. Ebenso ist die Oxidation von in situ entstandenen  $[B_{12}X_{11}OR]^-$  Radikalanionen denkbar. Genauerem Aufschluss über die Prozesse oberhalb der Oxidationspotentiale der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen könnten quantenchemische Berechnungen der Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der vermessenen Anionen liefern. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Verglichen mit literaturbekannten Werten der Monocarbo-*closo*-dodecaborate und des  $[B_{12}Cl_{11}N(\text{methyl})_3]^-$  Anions sind die Oxidationspotentiale hier untersuchten  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  Dianionen um 0.71-1.34 V geringer.<sup>137,139</sup> Der Vergleich mit den Oxidationspotentialen der perhalogenierten Dianionen  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  (X = F, Cl) zeigt ein zufriedenstellenderes Ergebnis. So beträgt das Oxidationspotential für die erste Oxidationsstufe von  $[B_{12}F_{12}]^{2-}$  1.50 V und ist damit etwas geringer als die in Oxidationspotentiale der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen.<sup>137</sup> Das Dianion  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  weist einen Wert von 2.17 V auf und ist somit etwas oxidationsstabiler.<sup>137</sup>

### 3.3.3 Kristallstrukturen von $[PPh_4]_2[B_{12}X_{11}OR]$ (X = Cl, Br; R = propyl, octyl)

Um Einkristalle von ausreichender Qualität für röntgenografische Strukturuntersuchung zu erhalten, wurden Experimente mit verschiedenen organischen Kationen ( $[NBu_4]^+$ ,  $[NMe_4]^+$ ,  $[NEt_3H]^+$ ) als auch mit Metallkationen ( $Cs^+$ ,  $Na^+$ ) durchgeführt. Die Bedingungen wurden ebenfalls variiert, beispielsweise durch Kühlen der gesättigten Lösungen (auf 5 °C bzw. -25 °C), durch Einengen der gesättigten Lösungen bei Raumtemperatur oder durch Überschichten der gesättigten Lösungen in Acetonitril mit Diethylether. Keiner der Versuche war erfolgreich. Geeignete Einkristalle konnten schließlich durch Diffusion von Diethylether in die gesättigten Lösungen (in Acetonitril) der Tetraphenylphosphoniumsalze der  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  Anionen (X = Cl, Br; R = propyl, octyl) hergestellt werden.

Die  $[\text{PPh}_4]^+$ -Salze der Anionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]^{2-}$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl) wurden nach Gleichung 3.9 aus wässriger Lösung hergestellt.



Mittels  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie wurde die Reinheit der Verbindungen bestätigt. Da sich keine nennenswerten Unterschiede der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen zu den  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ - und  $[\text{NBu}_4]^+$ -Salzen zeigten, wird auf eine Diskussion an dieser Stelle verzichtet. Via Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung der entsprechenden Salze in Acetonitril wurden nach mehreren Wochen Einkristalle erhalten und deren Struktur röntgenografisch bestimmt. Diese Messungen ergaben für die jeweiligen Einkristalle die Zusammensetzungen  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . Die erhaltenen Strukturen sind in den Abbildungen 3.30 – 3.33 abgebildet. Eine gesonderte Darstellung zum Vergleich der *O*-alkylierten Anionen ist in Abbildung 3.34 zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind zudem in den Tabellen 3.10 und 3.11 am Ende dieses Kapitels aufgelistet. Einkristalle von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-dodecyl}]$  sind nicht entstanden.

Mit Ausnahme der Verbindung  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ , welche in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisiert, kristallisieren die Verbindungen  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]\cdot\text{Et}_2\text{O}$  in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ .  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$  kristallisiert mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Positionen der Alkoxy-Sauerstoffatome sind auf Grund der kovalenten Bindung zur organischen Kette im Vergleich zu den nicht alkylierten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  mit Ausnahme des Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]^{2-}$  bei allen anderen Anionen geordnet. Alle Verbindungen weisen Kation-Anion Wechselwirkungen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Halogenatomen der Anionen und den Protonen der Phenylringe der Kationen auf. Diese sind jeweils kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von Wasserstoff und Chlor beziehungsweise Brom (290-335 pm bzw. 300-345 pm).<sup>144</sup> Zur besseren Veranschaulichung sind diese in den

Abbildungen 3.30 – 3.33 eingezeichnet und die Abstände in der nachstehenden Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Tabelle 3.9: Zusammenfassung der Kation-Anion Wechselwirkungen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken (H-Brücken) der Verbindungen  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl).

Anion	H-Brücke	Abstand / pm
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$	Cl3...H129	287.4
	Cl19...H11	293.4
	Cl32...H45	316.2
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$	Cl10...H36	271.6
	Cl11...H26	276.4
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$	Br1...H44	302.6
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$	Br3...H33	320.0
	Br3...H34	309.7
	Br4...H11	336.8

Beim Vergleich der Bindungswinkel (B1-O1-C1) fällt auf, dass diese im Fall der chlorierten Anionen mit 117-124° kleiner sind, als die der bromierten Anionen mit 126-127°. Dies sind deutlich höhere Werte als die der nicht halogenierten Analoga. Für  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O-ethyl}]$  beträgt der Winkel (B1-O1-C1) lediglich 115°.<sup>51</sup> Eine Erklärung dafür ist der größer werdende sterische Anspruch der Halogenatome am oberen Fünfring des Clusters vom Wasserstoff über Chlor zu Brom. Dies führt zu einer Aufweitung des (B1-O1-C1)-Winkels.

Wie in Abbildung 3.34 ersichtlich, ist in allen vier Anionen die an das Sauerstoffatom gebundene CH<sub>2</sub>-Gruppe einem Halogenatom in *ortho*-Position zugewandt. Dabei bilden sich intermolekulare Kontakte zwischen Wasserstoff- und Halogenatomen aus. Diese sind im Fall der H...Cl Abstände mit 279.4-318.3 pm kürzer als die der H...Br Abstände mit 294.2-352.1 pm. Diese Abstände sind kleiner als die Summe der van der Waals-Radien.<sup>144</sup> Grundsätzlich ist die Bor-Sauerstoff-Bindung abgeneigt von dem Halogenatom, welches die Wechselwirkungen mit der sauerstoffgebundenen CH<sub>2</sub>-Gruppe ausbildet. Das lässt auf eine sterische Abstoßung dieser CH<sub>2</sub>-Gruppe und dem Halogenatom in *ortho*-Position schließen.

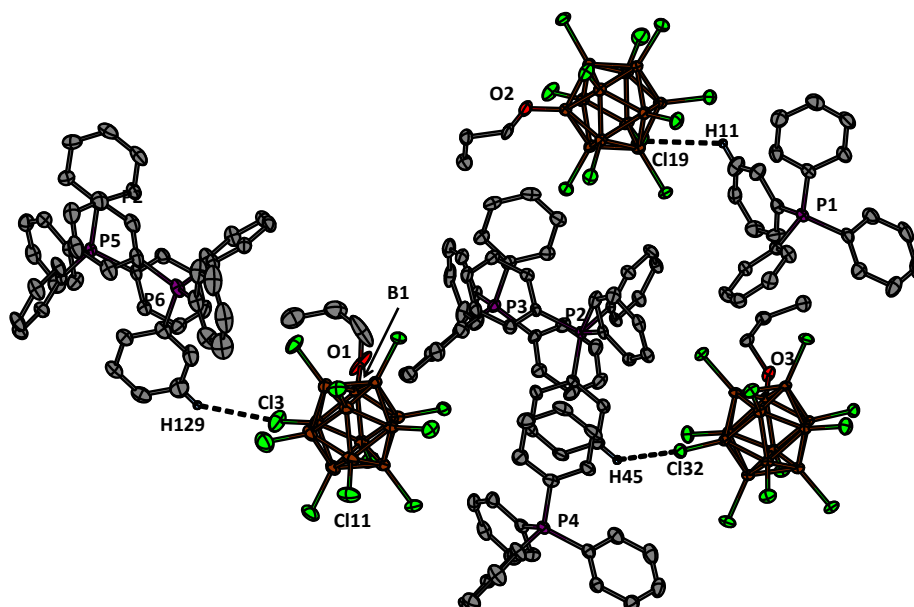


Abbildung 3.30: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

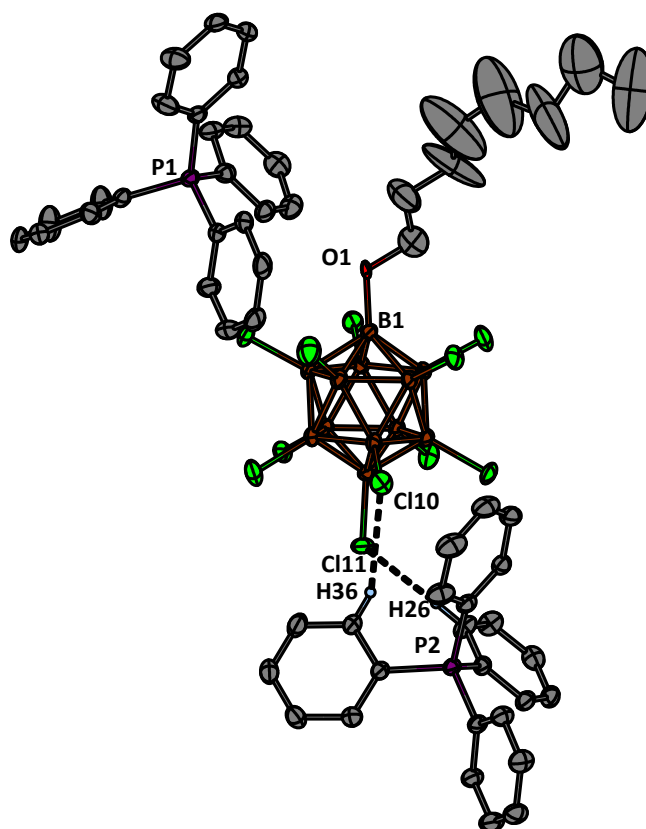


Abbildung 3.31: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die O-Octylgruppe ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Zur besseren Übersichtlichkeit ist hier nur die Hauptkomponente dargestellt.

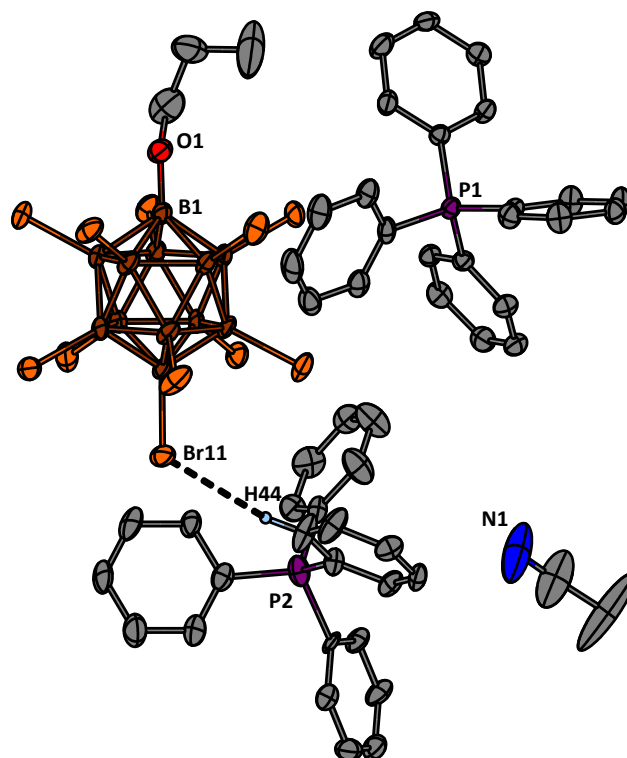


Abbildung 3.32: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Kohlenstoffatome zweier Phenylringe des Kations 2 wiesen Positionsfehlordnungen auf. In dieser Abbildung sind daher nur die Hauptkomponenten dargestellt.

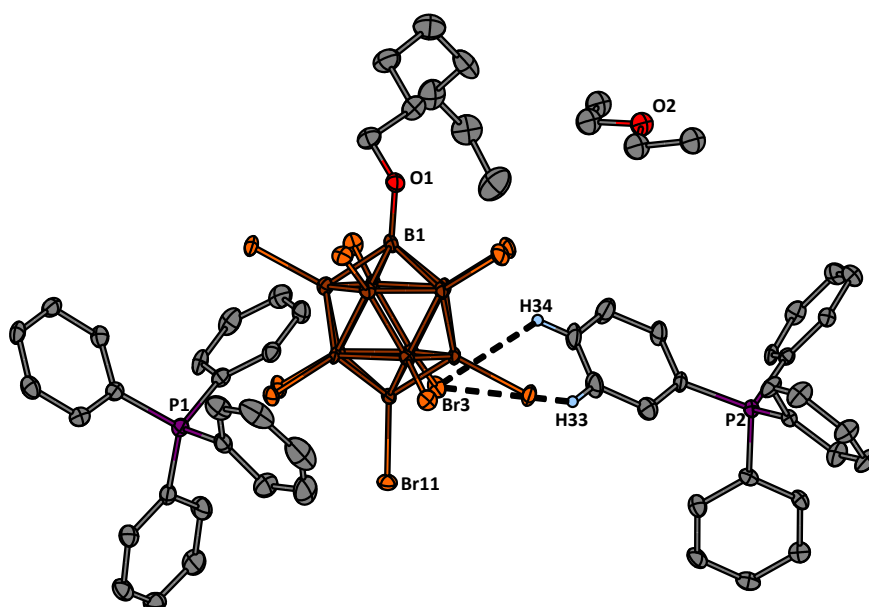


Abbildung 3.33: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

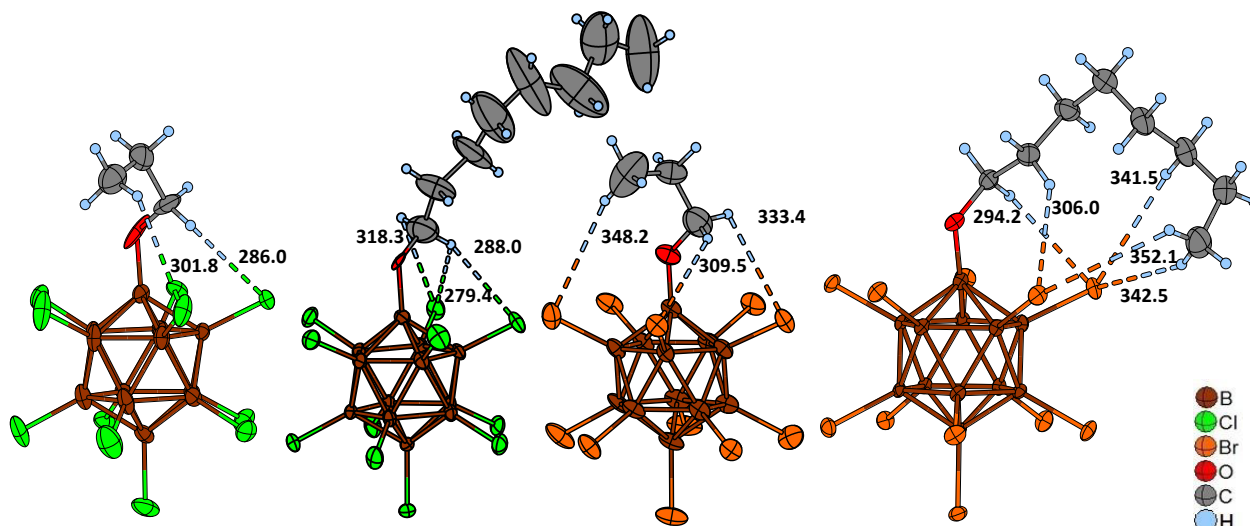


Abbildung 3.34: Anionen der Kristallstrukturen von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]$ , und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]$ . Die Cl/Br...H Abstände sind in pm angegeben. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Die Unterschiede der beiden mit Propylgruppen alkylierten Cluster sind gering. Dies trifft nicht auf die mit Octylgruppen alkylierten Cluster zu. Im Fall des chlorierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$  ist die aliphatische Kette vom Cluster abgewandt, im Fall des bromierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$  wickelt sich die aliphatische Kette um den Cluster herum. Aus diesem Grund bilden sich bei Letzterem zusätzliche intramolekulare H...Br Wechselwirkungen aus. Beim Betrachten der Bor-Bor Bindungslängen ist eine Verlängerung der Bindungslängen des B1 Atoms zu den Boratomen des benachbarten Fünfrings im Vergleich zu den übrigen Bor-Bor-Abständen zu beobachten. Dies gilt sowohl für die chlorierten als auch für die bromierten Cluster. So liegen die B1-B(2-6) Abstände für die Cluster  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$  bei 180.4-181.3 pm, und für die Cluster  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$  bei 181.0-181.6 pm. Die Bindungslängen des antipodalen B12 Atoms zu den Boratomen des benachbarten Fünfrings B(7-11) betragen 178.0-178.7 pm. Eine ähnliche Tendenz ist beim nicht halogenierten Anion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O-ethyl}]^{2-}$  erkennbar.<sup>51</sup> Hier betragen die B1-B(2-6) bzw. die B12-B(7-11) Bindungslängen 179.4 und 178.5 pm. Beim perchlorierten Cluster  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  betragen diese Abstände in Abhängigkeit vom Gegenkation gemittelt 178.2-179.4 pm.<sup>53,56,59,66,134</sup> Bezüglich der Bor-Halogen Bindungslängen

ist die gleiche Tendenz festzustellen. Die Bindungslängen des antipodalen B12 Atoms zum daran gebundenen Halogenatom sind um 0.3-0.9 pm kürzer als die Bor-Halogenabstände im Fünfring B(2-6) (siehe Tabelle 3.11). Eine Ausnahme ist hier das Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$ . Diese Differenzen bezüglich der Bor-Bor- und der Bor-Halogen-Bindungslängen sind auf die sterische Abstoßung der entsprechenden Alkylketten am Sauerstoffatom mit den Halogenatomen des oberen Fünfrings zurückzuführen. Die H...Halogen Abstände wurden bereits in diesem Abschnitt erwähnt. Sie sind kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von Wasserstoff und Chlor (290-335 pm) bzw. Brom (300-345 pm).<sup>144</sup> Diese Unterschiede bezüglich der größeren Bor-Bor- und der Bor-Halogen-Bindungslängen im oberen Fünfring sind bereits für das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N(methyl)}_3]^-$  Anion berichtet worden.<sup>100</sup> Quantenchemische Berechnungen (durchgeführt mit Hilfe des Dichtefunktionals PBE0<sup>155</sup> und dem Basissatz def2-TZVPP<sup>156,157</sup>, enthalten im Programmpaket ORCA 3.0.1<sup>158,159,160,161</sup>) weisen ebenfalls auf eine Verlängerung der B1-B(2-6)-Bindungen hin (siehe Tabelle 3.11).

Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der  $[\text{PPh}_4]^+$ -Salze von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$  im Vergleich mit in der Literatur bekannten experimentellen Werten von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O-ethyl}]$  und  $[\text{MePPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$ .

Anion	Bindungslänge / pm			Bindungswinkel / °	
	(C-O)	(B-O)	(C1-C2)	(O1-C1-C2)	(B1-O1-C1)
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$	135.6(8)	140.4(6)	150.8(1)	111.9(6)	127.1(5)
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$	139.6(4)	140.0(5)	154.1(5)	110.1(3)	126.1(2)
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$ , *	111.5(7)	151.7(6)	160.0(8)	112.6(4)	124.2(4)
	131.2(5)	142.0(5)	153.7(5)	110.8(3)	123.4(3)
	140.2(4)	143.6(4)	151.5(5)	107.6(3)	122.5(3)
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$	136.1(7)	153.9(4)	147.3(9)	103.6(6)	117.2(4)
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O-ethyl}]^{2-}$ [51]	141.3(5)	144.2(5)	148.9(6)	111.5(4)	115.9(3)
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$ [105]		142.6(8)			

\* Die Verbindung  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$  kristallisiert mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Differenzen der Bindungslängen C-O und B-O sind durch Schwingungsellipsoide zu erklären.

Tabelle 3.11: B-B und B-Halogen Bindungslängen der  $[\text{PPh}_4]^+$ -Salze von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$  im Vergleich mit in der Literatur bekannten experimentellen Werten von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O-ethyl}]$  und berechneten Werten für  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]^{2-}$  (durchgeführt mit Hilfe des Dichtefunktional PBE0<sup>155</sup> und dem Basissatz def2-TZVPP,<sup>156,157</sup> enthalten im Programmpaket ORCA 3.0.1<sup>158,159,160,161</sup>).

Bindung / pm	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OR}]^{2-}$		$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OR}]^{2-}$		$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OR}]^{2-}$	$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]^{2-}$
	R = propyl	R = octyl	R = propyl	R = octyl	R = ethyl [51]	(berechnet)	(berechnet)
gem. B1 – B(2-6)	180.4	181.3	181.0	181.6	179.4	180.2	180.1
gem. B(2-6) – B(2-6)	177.9	177.9	177.6	178.1	177.5	177.7	177.7
gem. B(2-6) – B(7-11)	178.7	178.3	178.5	178.7	177.1	178.1	178.1
gem. B(7-11) – B(7-11)	178.3	178.1	178.1	178.1	176.9	178.2	178.1
gem. B(7-11) - B12	178.4	178.0	178.3	178.7	178.5	178.3	178.5
gem. B(2-6) - Halogen	180.4	179.2	196.3	195.1	–	195.8	179.8
gem. B(7-11) - Halogen	180.1	179.3	195.9	195.7	–	195.3	179.4
B12 - Halogen	179.6 (gem.)	179.8(4)	195.4(6)	194.8(4)	–	195.0	179.5



## 4. Synthese der schwach koordinierenden

### Anionen $[B_{12}X_{11-y}H_yNR_3]^-$ (X = Cl, Br;

### R = Alkyl, y = 0, 5)

In diesem Kapitel bilden die Synthesen und Charakterisierungen der schwach koordinierenden Anionen vom Typ  $[B_{12}X_{11-y}H_yNR_3]^-$  (X = Cl, Br; R = Alkyl; y = 0, 5) den Schwerpunkt. Diese sind auf Grund der Tatsache, dass im Vergleich zu den Anionen in Kapitel 3 eine einfach negative Ladung vorliegt, für Anwendungen noch interessanter. Dadurch sollten die entsprechenden Anionen zum einen schwächer koordinierend sein, und zum anderen auch eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufweisen. Die Grundlage der hier durchgeführten Versuche ist wie in Kapitel 3 das  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Anion. Dieses wurde durch eine optimierte Vorschrift, welche auf der Arbeit von Raasch et al. beruht,<sup>61</sup> mit  $H_3NOSO_3$  in Wasser zum  $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$  Anion aminiert.<sup>139</sup> Ausgehend von diesem Anion ist die Synthese der Zielverbindungen  $[B_{12}X_{11}NR_3]^-$  über zwei Routen denkbar (siehe Abbildung 4.1). Nach Route 1 wird zuerst der Borcluster halogeniert und anschließend die Ammoniogruppe ( $NH_3^+$ ) alkyliert. Die Alkylierung kann durch den erhöhten sterischen Anspruch der Halogenatome am oberen Fünfring gehindert sein. Der Vorteil dieser Route liegt darin, dass die Alkylsubstituenten nicht vom eingesetzten Halogenierungsmittel angegriffen werden können. Nach Route 2 findet zuerst die Trialkylierung der Ammoniogruppe statt, gefolgt von der Halogenierung der Boratome. Die Reaktionsbedingungen müssen bei der Halogenierung so gewählt werden, dass die Alkylsubstituenten stabil gegenüber dem Halogenierungsmittel sind. Bei dieser Route ist eine vollständige Halogenierung der Boratome des oberen Fünfrings durch den sterischen Anspruch der Alkylsubstituenten allerdings nur schwer möglich. Die Probleme bei der Durchführung der Synthesen nach den Routen 1 und 2 wurden berichtet.<sup>139</sup>

In Kapitel 4.1 werden zunächst Versuche, welche nach Route 1 durchgeführt wurden, diskutiert. In Kapitel 4.2 bilden Versuche, welche nach Route 2 durchgeführt wurden, den Schwerpunkt.

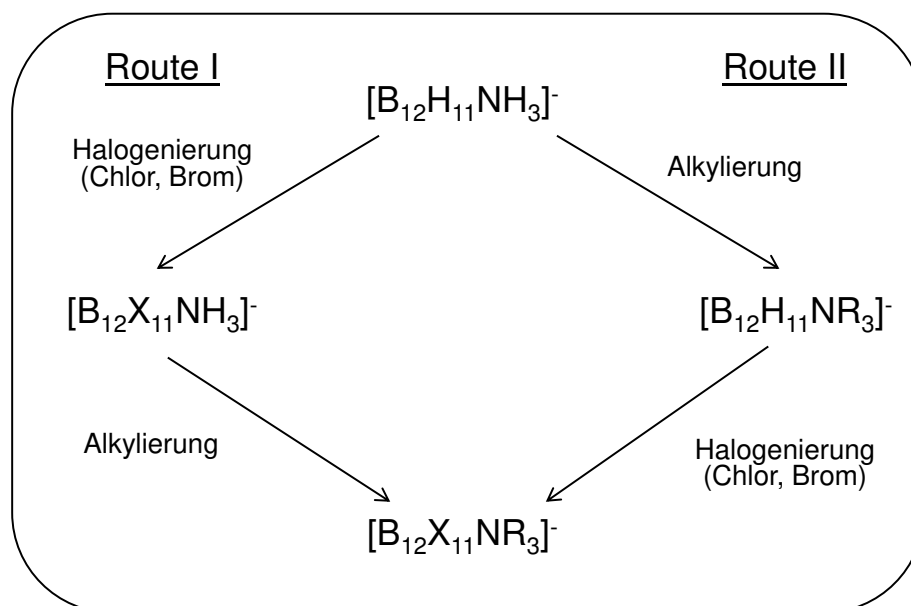


Abbildung 4.1: Mögliche Reaktionsrouten zur Darstellung von  $[B_{12}X_{11}NR_3]^-$  ( $X = Cl, Br$ ;  $R = Alkyl$ ) ausgehend von  $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ .

#### 4.1. Alkylierungen des $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$ Anions

Das schwach koordinierende Anion  $[B_{12}Cl_{11}N(methyl)_3]^-$  wurde bereits als Aktivator von Gold(I)-Katalysatoren erfolgreich eingesetzt.<sup>64</sup> Dafür ist allerdings eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Dichlormethan Voraussetzung. Diese sollte durch das Einbringen längerer aliphatischer Ketten am Stickstoffatom verbessert werden. Dazu sollte zunächst die Ammonio­gruppe mit drei *n*-Butylgruppen substituiert werden. Im Fall einer nur teilweisen Butylierung der Ammonio­gruppe sollten die restlichen für eine Substitution zur Verfügung stehenden Positionen am Stickstoffatom durch Methylgruppen vollständig alkyliert werden. Weitere Versuchsreihen sahen vor, besonders für Folgechemie interessante organische Bausteine mit funktionellen Gruppen, wie Propargyl- oder Benzylsubstituenten am Stickstoffatom anzubringen.

Der Grundbaustein für die Synthese von Anionen des Typs  $[B_{12}Cl_{11}NR_3]^-$  ( $R = alkyl$ ) ist wie schon in Kapitel 3 das *closo*-Dodecaborat  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Das Einbringen der Ammonio­gruppe gefolgt von der Chlorierung der Boratome B2-B12 wurde bereits

in vorangegangenen Arbeiten ausführlich diskutiert und wird hier nicht mehr gesondert aufgeführt.<sup>100,113</sup>

Da Alkylierungen der Ammonio-Gruppe des elffach chlorierten Anions  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  bei Raumtemperatur bisher nicht durchführbar sind, war eines der Ziele dieser Arbeit, die Reaktionsbedingungen dahingehend zu optimieren, dass eine Trialkylierung möglich ist.

#### 4.1.1 Synthesversuche zur Herstellung von $[B_{12}Cl_{11}NR_3]^-$ Anionen (R = butyl, methyl)

Die Arbeiten der Unterkapitel 4.1.1-4.1.3 wurden unter meiner Anleitung in Co-Betreuung mit Janis Derendorf von Philipp Bertocco im Rahmen seiner Bachelorarbeit in Anlehnung an ein literaturbekanntes Verfahren durchgeführt.<sup>100</sup> Für die erste Versuchsreihe, der Alkylierung mit *n*-Butylbromid beziehungsweise *n*-Butyliodid, wurde als Ausgangssubstanz  $K[B_{12}Cl_{11}NH_3]$  verwendet und unter inerten Bedingungen gearbeitet. In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde in einer Glovebox getrocknetes Kaliumhydroxid sowie  $K[B_{12}Cl_{11}NH_3]$  vorgelegt und im Anschluss außerhalb der Glovebox im Stickstoffgegenstrom trockenes Acetonitril und das Alkylierungsmittel zugegeben. Versuche bei Raumtemperatur wurden mit aufgesetztem Glasstopfen durchgeführt, bei Versuchen unter Rückfluss wurde ein Rückflusskühler mit Blasenähler verwendet. Mit Ausnahme des Versuchs 5 wurde bei allen anderen Versuchen nach der Butylierungsreaktion Methyljodid hinzugegeben und für einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt, um die Ammonio-Gruppe vollständig zu alkylieren. Nach Beendigung der Reaktion wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile nach voriger Filtration der Suspension im Vakuum entfernt und von den erhaltenen Rückständen ESI-Massenspektren aufgenommen. Die unterschiedlichen Bedingungen dieser Messreihe sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Substituenten werden zur Vereinfachung im Folgenden mit Bu (*n*-Butyl) und Me (Methyl) abgekürzt. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Massenspektren keine exakte Aussage über die relativen Anteile der entstandenen Anionen liefern können. Zur

Beurteilung der Qualität der untersuchten Reaktionsrouten sind die Ergebnisse jedoch ausreichend. Die simulierten MS-Spektren sind im Anhang 7.4 beigefügt.

Tabelle 4.1: Versuchsparameter der Experimente zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NR_3]$  (R = Butyl, Methyl)

Experiment	Alkylierungsreagenz	Äquivalente	Zeit / Temperatur Butylierung	Zeit / Temperatur Methylierung
1	<i>n</i> -Butylbromid	1	1 Tag, RT	1 Tag, RT
2	<i>n</i> -Butylbromid	4.5	2 Wochen, 120 °C	1 Tag, RT
3	<i>n</i> -Butyliodid	4.5	2 Wochen, 120 °C	1 Tag, RT
4	<i>n</i> -Butyliodid	3 x 10	2 Wochen, 120 °C	1 Tag, RT
5	<i>n</i> -Butyliodid	20	1 Woche, RT	-

**Experiment 1:** Die massenspektrometrische Auswertung von Experiment 1 zeigt in Abbildung 2 bei 579 m/z den Hauptpeak, welcher den vollständig methylierten Cluster  $[B_{12}Cl_{11}NMe_3]^-$  repräsentiert. Das Signal bei 607 m/z zeigt, dass sich das Anion  $[B_{12}Cl_{11}NHMeBu]^-$  gebildet hat, dieses jedoch nur in Spuren vorhanden ist. Die Erklärung für dieses Ergebnis ist zum einen, dass das elektrophile Kohlenstoffatom des Butylbromids bei der nucleophilen Substitution sterisch stärker abgeschirmt ist, als das elektrophile Kohlenstoffatom des Methyliodids. Zum anderen liegt im Falle des Letzteren mit  $I^-$  eine bessere Abgangsgruppe vor, als mit  $Br^-$  im Falle des Butylbromids, wodurch die Alkylierung mit Butylgruppen erschwert wird.

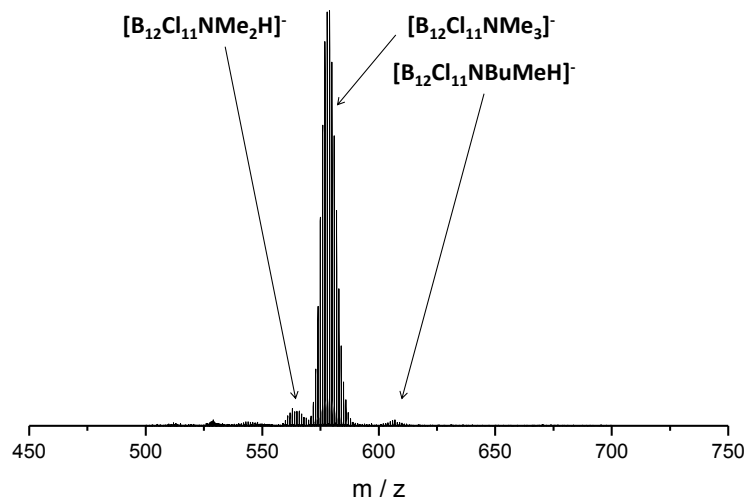


Abbildung 4.2: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Rohprodukts von Experiment 1 des Versuchs zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NBu_3]^-$ .

**Experiment 2:** Um die Butylierungsreaktion zu beschleunigen, wurde in Experiment 2 sowohl die Reaktionszeit erhöht, als auch die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 120 °C. Das erhaltene Rohprodukt lag als bräunliches Öl vor, was auf die Bildung zusätzlicher organischer Nebenprodukte durch die höhere Temperatur schließen lässt. Als Ergebnis lag wie in Experiment 1 der vollständig methylierte Cluster  $[B_{12}Cl_{11}NMe_3]^-$  (578 m/z, siehe Abbildung 4.3) als Hauptprodukt vor, und das nur in Spuren vorhandene Anion  $[B_{12}Cl_{11}NHMeBu]^-$  bei 607 m/z. Weiterhin ist als Nebenprodukt der zweifach methylierte Cluster  $[B_{12}Cl_{11}NHMe_2]^-$  (565 m/z) entstanden.

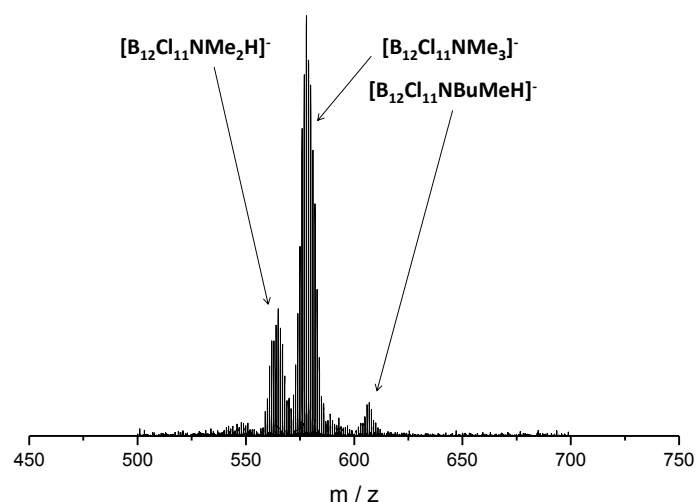


Abbildung 4.3: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Rohprodukts von Experiment 2 des Versuchs zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NBu_3]^-$ .

**Experiment 3:** Durch die Verwendung von Butyliodid statt Butylbromid als Butylierungsmittel sollte durch die bessere Abgangsgruppe der Grad der Butylierung erhöht werden. Die restlichen Bedingungen entsprachen jenen von Experiment 2. Als Rohprodukt wurde ein dunkelbraunes Öl erhalten. Die massenspektrometrische Analyse des Rohprodukts zeigt im Vergleich zu den ersten beiden Experimenten eine größere Anzahl an Produkten. Nicht umgesetztes Edukt  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  (537 m/z) sowie die mono-, di- und trimethylierten Cluster  $[B_{12}Cl_{11}NH_2Me]^-$  (551 m/z),  $[B_{12}Cl_{11}NHMe_2]^-$  (565 m/z) und  $[B_{12}Cl_{11}NMe_3]^-$  (578 m/z) konnten identifiziert werden, wobei der zweifach methylierte Cluster das Hauptprodukt darstellt (siehe Abbildung 4.4). Allerdings konnte bezüglich der weiteren Nebenprodukte die erhoffte Erhöhung des Butylierungsgrads erreicht werden. So ist bei 593 m/z ein deutliches Signal des Anions  $[B_{12}Cl_{11}NH_2Bu]^-$  und Spuren von  $[B_{12}Cl_{11}NHMeBu]^-$  bei 607 m/z zu erkennen. Eine Erhöhung des Anteils von butyliertem Cluster durch die Verwendung einer besseren Abgangsgruppe am Butylierungsmittel konnte demnach erreicht werden, allerdings ist dieser Anteil im Vergleich zu den methylierten Derivaten weiterhin zu gering.

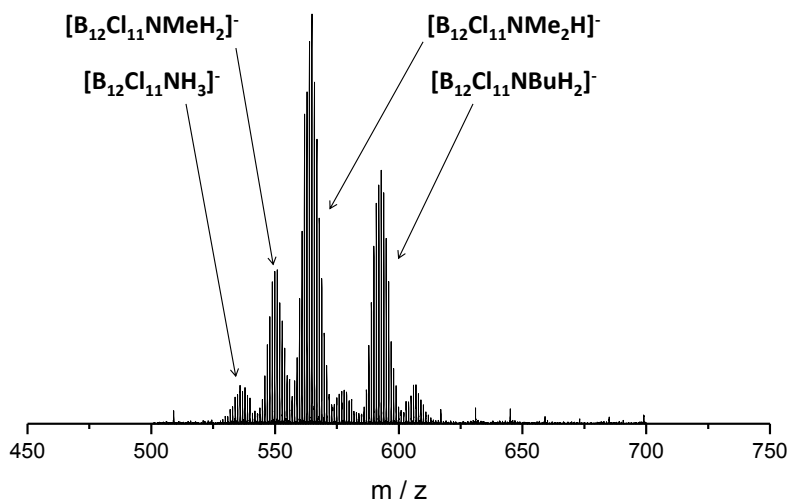


Abbildung 4.4: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Rohprodukts von Experiment 3 des Versuchs zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NBu_3]^-$ .

**Experiment 4:** Da durch die hohe Reaktionstemperatur die Bildung organischer Nebenprodukte begünstigt wird, und in Folge dessen die eingesetzten Alkylierungsmittel nicht in vollem Umfang für die Alkylierung des Clusters zur Verfügung stehen, wurde in Experiment 4 die Menge an Butyliodid deutlich erhöht.

Dazu wurden dreimal zehn Äquivalente Butyliodid zur heißen Reaktionsmischung gegeben und zwei Wochen bei 120 °C erhitzt. Bei jeder Zugabe zeigte sich eine Gasentwicklung. Das resultierende Massenspektrum zeigt ein ähnliches Bild verglichen mit jenem des dritten Experiments. Als Hauptprodukt wurde der dreifach methylierte Cluster bei 579 m/z identifiziert (Abbildung 4.5). Es stellte sich heraus, dass unter den gegebenen Bedingungen eine Abbaureaktion gemäß einer des Mechanismus der Hoffmann-Eliminierung stattgefunden hat. Dabei werden bei hohen Reaktionstemperaturen die an das Stickstoffatom gebundenen Butylgruppen eliminiert und Buten gebildet.<sup>135</sup> Da dieses als Gas die Reaktionsmischung verlässt, ist ein Nachweis nicht ohne weiteres möglich.

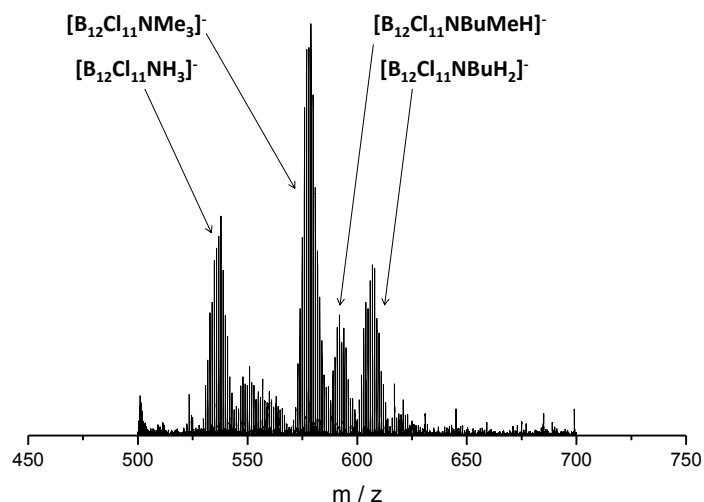


Abbildung 4.5: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Rohprodukts von Experiment 4 des Syntheseversuchs von  $[B_{12}Cl_{11}NBu_3]^-$ .

**Experiment 5:** Um diese These zu erhärten wurde ein weiterer Versuch zur Butylierung, jedoch ohne Erhitzen auf 120 °C durchgeführt, und ebenso auf die anschließende Methylierung verzichtet. Die Reaktionsmischung wurde lediglich für zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt und als Rohprodukt ein gelblicher Feststoff gebildet. Als Hauptprodukt ist im Massenspektrum deutlich der einfach butylierte Cluster  $[B_{12}Cl_{11}NH_2Bu]^-$  bei 593 m/z zu erkennen (Abbildung 4.6). Zusätzlich sind erstmals Spuren des zweifach butylierten Clusters  $[B_{12}Cl_{11}NHBu_2]^-$  entstanden (649 m/z).

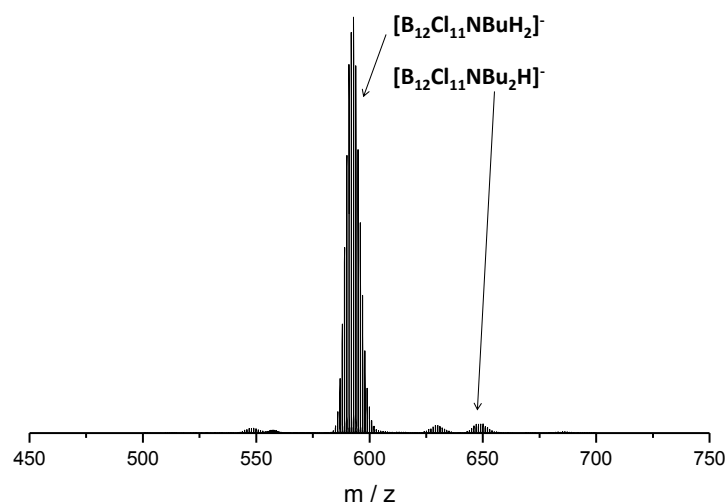


Abbildung 4.6: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Rohprodukts von Experiment 5 des Versuchs zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NBu_3]^-$ .

#### 4.1.2 Bestätigung der Hoffmann-Eliminierung

Im vorangegangenen Kapitel lieferte Experiment 4 einen ersten Anhaltspunkt darüber, dass bei höherer Temperatur die temporär am Stickstoffatom der Ammonio-Gruppe des Clusters befindlichen Butylgruppen eliminiert werden. Dies geschieht nach dem Mechanismus der Hoffmann-Eliminierung.<sup>135</sup> Weiter wurde bei der Zugabe von Butyliodid zur heißen Reaktionsmischung eine Gasentwicklung beobachtet, was demnach auf das durch die Eliminierung entstandene Buten zurückzuführen ist. Dieser Sachverhalt erhärtet die These der Hoffmann-Eliminierung.

Als Erklärungsansatz für den Reaktionsverlauf sind zunächst die Chloratome am oberen Fünfring des Borclusters zu nennen. Durch diese ist die Ammonio-Gruppe sterisch abgeschirmt und eine vollständige Alkylierung folglich nicht bei Raumtemperatur durchführbar. Wird eine Alkylierung wie im vorigen Kapitel mit erhöhter Temperatur durchgeführt, findet durch das Deprotonierungsmittel Kaliumhydroxid die Abstraktion eines vicinalen Protons der Butylgruppen statt. Als Folge daraus wird Buten eliminiert. Dies ist schematisch in Abbildung 4.7 dargestellt.



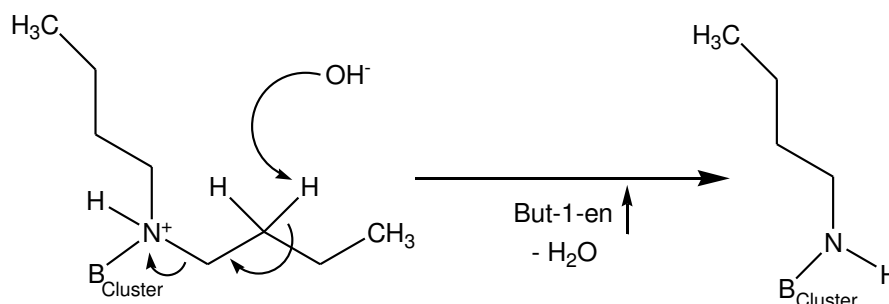


Abbildung 4.7: Vermuteter Mechanismus zur Eliminierung von Buten bei hohen Temperaturen.

Für den Nachweis des entstandenen Butens wurden die gasförmigen Nebenprodukte der Butylierungsreaktion aufgefangen und durch eine IR-spektroskopische Untersuchung identifiziert. Dazu wurden in einem Zweihalskolben  $K[B_{12}Cl_{11}NH_3]$  und getrocknetes Kaliumhydroxid in trockenem Acetonitril suspendiert. Die Suspension wurde nach der Zugabe von Butyliodid bei leicht vermindertem Druck und  $90\text{ }^\circ\text{C}$  im Rückfluss erhitzt. In einem vorher evakuierten Schlenkkolben wurden die gasförmigen Nebenprodukte aufgefangen und diese IR-spektroskopisch untersucht. Dieses ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Es zeigt eine gute Übereinstimmung mit in der Literatur bekannten Spektrendaten für Buten. Im Bereich von  $3000$  bis  $2800\text{ cm}^{-1}$  sind die  $C_{sp^3}\text{-H}$ -Valenzschwingungen deutlich sichtbar, ebenso bei circa  $3100\text{ cm}^{-1}$  die  $C_{sp^2}\text{-H}$ -Valenzschwingungen. Die für die Existenz des Butens in erster Linie charakteristische Bande der  $C=C$  Valenzschwingung ist bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Weitere Banden kennzeichnen die  $C_{sp^3}\text{-H}$ -Deformationsschwingungen bei  $1500$  bis  $1400\text{ cm}^{-1}$ , beziehungsweise bei  $1400$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Durch dieses Experiment konnte gezeigt werden, dass durch die Reaktionsbedingungen bei erhöhter Temperatur die Butylgruppen in Form von Buten eliminiert werden, und ein Mechanismus ähnlich dem der Hoffmann-Eliminierung abläuft.

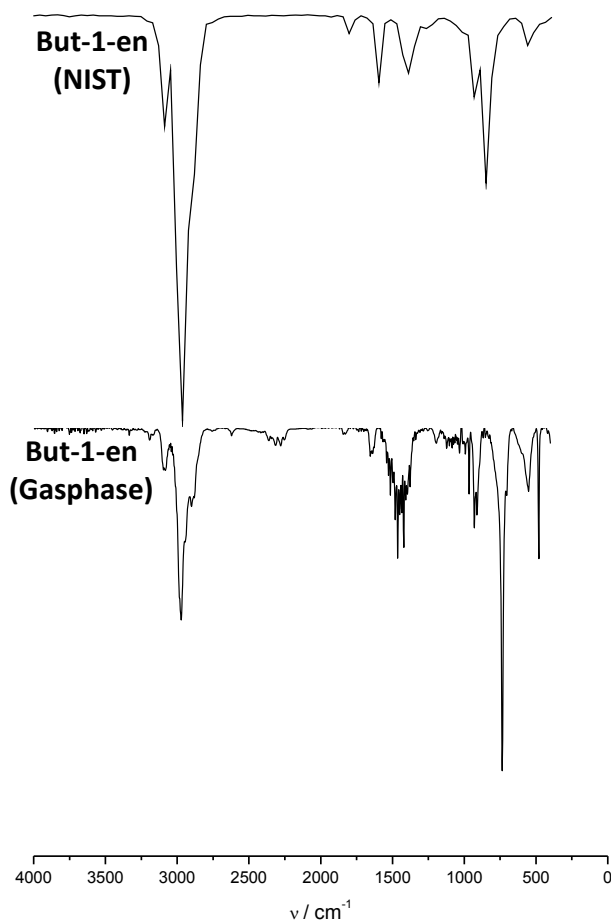
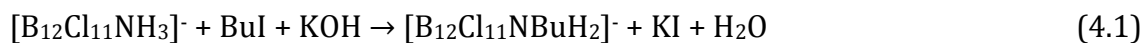


Abbildung 4.8: IR-Spektrum (32 Scans, Gas) der Butylierung bei 90 °C und But-1-en. [39]

### 4.1.3 Synthese von $K[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$ und $K[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]$

#### 4.1.3.1 Synthese von $K[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$

Gemäß Gleichung 4.1 konnte  $K[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$  hergestellt werden.



Zur Synthese von  $K[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$  wurde  $K[B_{12}Cl_{11}NH_3]$  und getrocknetes Kaliumhydroxid in einem Zweihalskolben in trockenem Acetonitril suspendiert und zu dieser Suspension 15 Äquivalente Butyliodid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Wochen gerührt und die Lösung danach filtriert. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Vakuum entfernt, der erhaltene gelbe Rückstand in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure auf pH 3 eingestellt und, falls notwendig, unlösliche Bestandteile durch Filtration über

Celite entfernt. Durch anschließendes Zutropfen von wenigen Tropfen einer wässrigen  $[\text{HNMe}_3]\text{Cl}$ -Lösung wurde das Produkt als farbloses Salz gefällt, abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für die anschließende Metathese wurde  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuH}_2]$  mit einem Äquivalent Kaliumhydroxid in Wasser bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und bis zur Trockene eingengt. Das daraus erhaltene Massenspektrum ist in Abbildung 4.9 gezeigt.

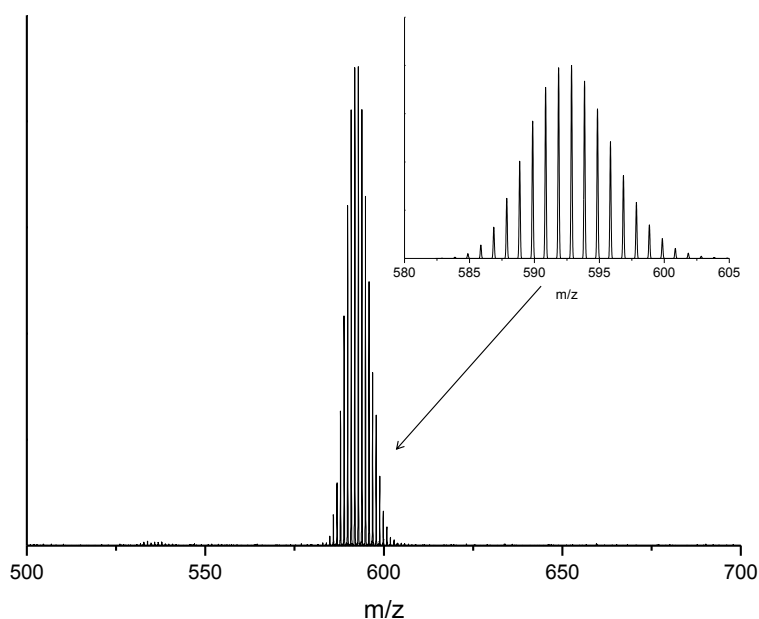


Abbildung 4.9: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuH}_2]^-$  Anions. Das simulierte Massenspektrum ist zum Vergleich verkleinert dargestellt.

Es zeigt den Peak des erfolgreich hergestellten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuH}_2]^-$ . Die weitere Charakterisierung wurde mittels NMR- sowie IR- und Ramanspektroskopie vorgenommen.

**NMR-Spektroskopie:** In Abbildung 4.10 ist das  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektrum von  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{-NBuH}_2]$  zu sehen.

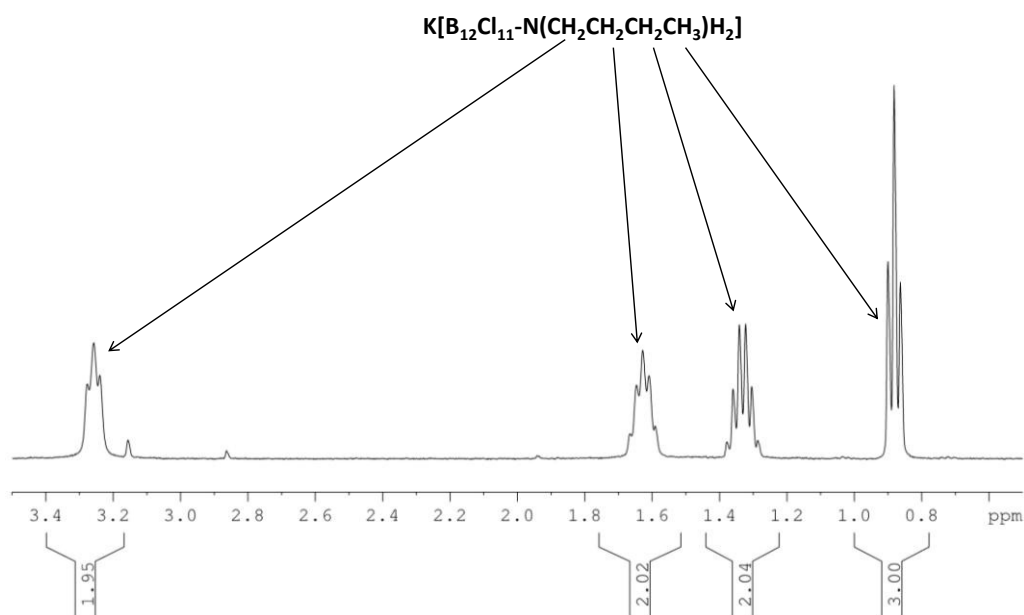


Abbildung 4.10:  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuH}_2]$  in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Es ist das typische Muster einer *n*-Butylgruppe zu erkennen. Den drei Signalen bei 3.2, 1.6 und 1.3 ppm können die Methylengruppen zugeordnet werden. Das verbleibende Signal bei 0.9 ppm kann der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zugeordnet werden. Diese Interpretationen konnten ebenfalls durch ein  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC Spektrum bestätigt werden, welches an dieser Stelle nicht zusätzlich dargestellt wird.

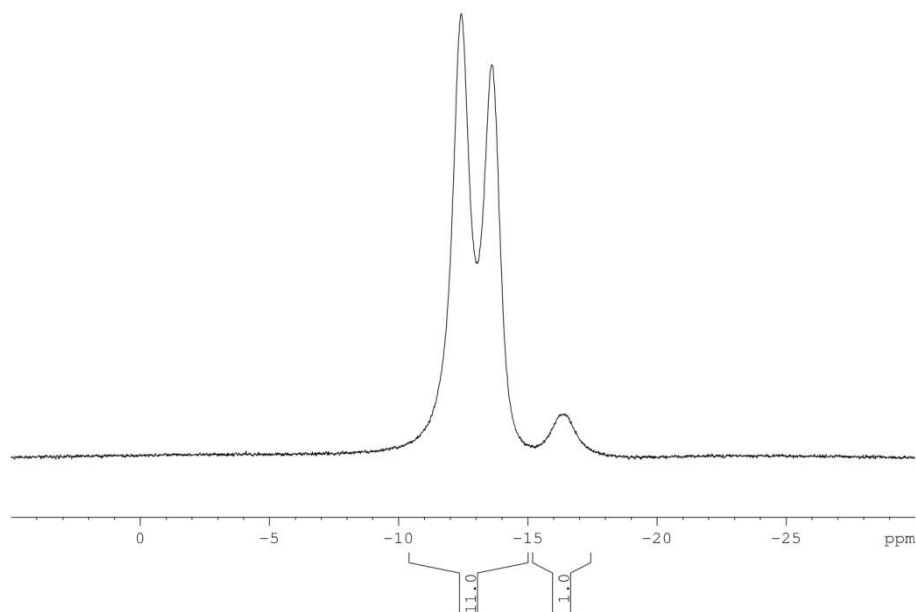


Abbildung 4.11:  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (128.39 MHz, 298 K) von  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuH}_2]$  in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt zwei scharfe Signale bei -12.4 und -13.6 ppm mit einem Integral von elf, und ein schwaches Signal bei -16.3 ppm mit einem Integral von eins. Dies lässt darauf schließen, dass die beiden intensiven Signale, welche den beiden Fünfringen des Clusters zuzuordnen sind, mit einem weiteren Signal überlagern, wodurch das Integral von elf zu erklären ist. Das schwache Signal ist entweder dem podalen oder dem antipodalen Boratom zuzuordnen. Zweidimensionale NMR-Untersuchungen zur genaueren Interpretation wurden nicht durchgeführt.

**Schwingungsspektroskopie:** Zur schwingungsspektroskopischen Analyse wurden sowohl IR- als auch Ramanspektren aufgenommen, die in Abbildung 4.12 abgebildet sind.

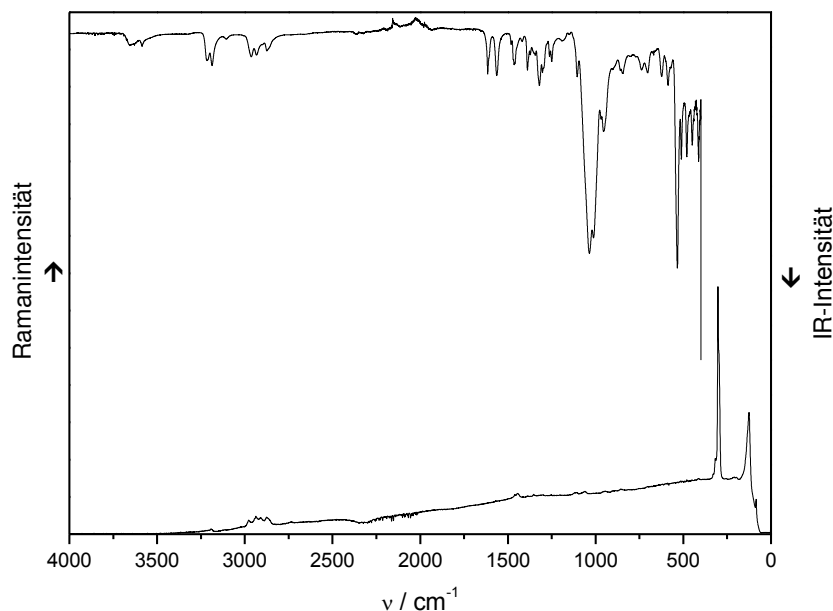


Abbildung 4.12: IR- (ATR-Diamant, oben) und Raman- (1200 Scans, 155 mW, unten) Spektren von  $K[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$ .

Im IR-Spektrum sind im Bereich von  $3600 \text{ cm}^{-1}$  mehrere schwache Banden zu erkennen, die auf Spuren von Wasser oder Kaliumhydroxid zurückzuführen sein könnten, da die Messungen nicht unter Inertatmosphäre durchgeführt wurden. Weiter sind bei  $3200 \text{ cm}^{-1}$  die  $\nu_{\text{NH}}$ -Banden der Ammonio-Gruppe sowie bei  $2900 \text{ cm}^{-1}$  die ähnlich schwachen  $\nu_{\text{CH}}$ -Banden der Butyl-Gruppe zu erkennen. Die sehr intensiven Banden bei  $1100$  und bei  $600 \text{ cm}^{-1}$  kennzeichnen die Banden der  $\nu_{\text{BX}}$ - beziehungsweise der  $\delta_{\text{BBX}}$ -Schwingungen des Clusters. Diese Erkenntnisse korrelieren mit IR-Untersuchungen des  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  Anions.<sup>53</sup> Die verbleibenden Banden im Bereich von  $1600 \text{ cm}^{-1}$  sind auf die  $\delta_{\text{N-CH}_2}$ -Schwingungen der Ammonio-Gruppe zurückzuführen. Das Ramanspektrum hingegen zeigt lediglich zwei intensive Banden bei  $303$  und  $125 \text{ cm}^{-1}$ . Von diesen kann nur die Bande bei  $303 \text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_{\text{BB}}$ -Schwingung des Borclusters zugeordnet werden. Auch dies korreliert mit den Ramanuntersuchungen für das  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  Anion.<sup>53</sup>

#### 4.1.3.2 Synthese von $K[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]$

Gemäß Gleichung 4.2 konnte  $K[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]$  hergestellt werden.



Zur Synthese von  $K[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]$  wurde  $K[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$  als Edukt verwendet. Die Methylierung wurde analog zur Butylierung von  $K[B_{12}Cl_{11}NH_3]$  durchgeführt. Dazu wurde  $K[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$  und getrocknetes Kaliumhydroxid in einem Zweihalskolben in trockenem Acetonitril suspendiert und neun Äquivalente Methyljodid zur Reaktionsmischung gegeben. Diese wurde eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Die weiteren Schritte zur Aufarbeitung fanden analog zur Synthese von  $[HNMe_3][B_{12}Cl_{11}NBuH_2]$  statt. Das daraus erhaltene Massenspektrum ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

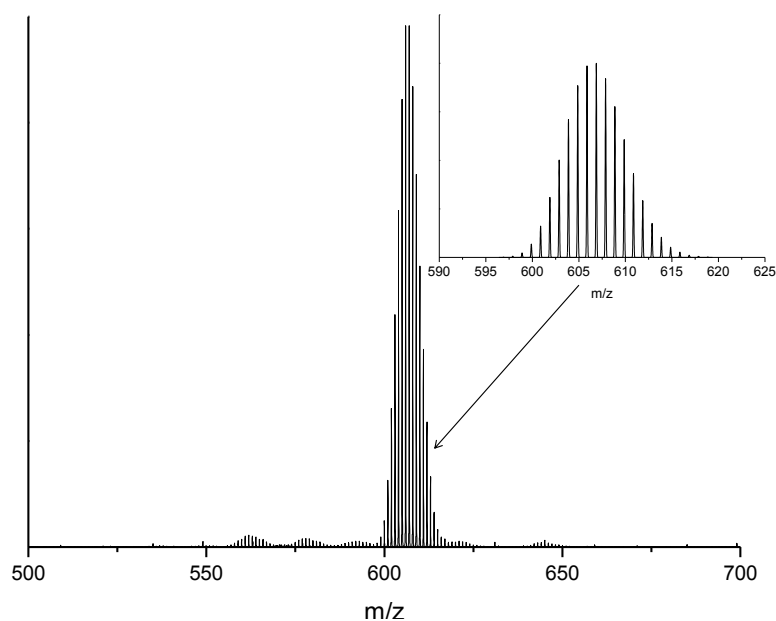


Abbildung 4.13: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des  $[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]^-$  Anions. Das simulierte Massenspektrum ist zum Vergleich verkleinert dargestellt.

Das Massenspektrum zeigt einen Peak bei  $m/z = 607$ , der auf die erfolgreiche Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]^-$  schließen lässt. Diese Annahme wird durch das simulierte Spektrum bestätigt. Das Anion  $[B_{12}Cl_{11}NBuH_2]^-$  konnte somit einfach methyliert werden. Eine vollständige Methylierung aller theoretisch dafür möglichen Positionen am Stickstoffatom hat nicht stattgefunden. Zur weiteren Charakterisierung wurden NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt.

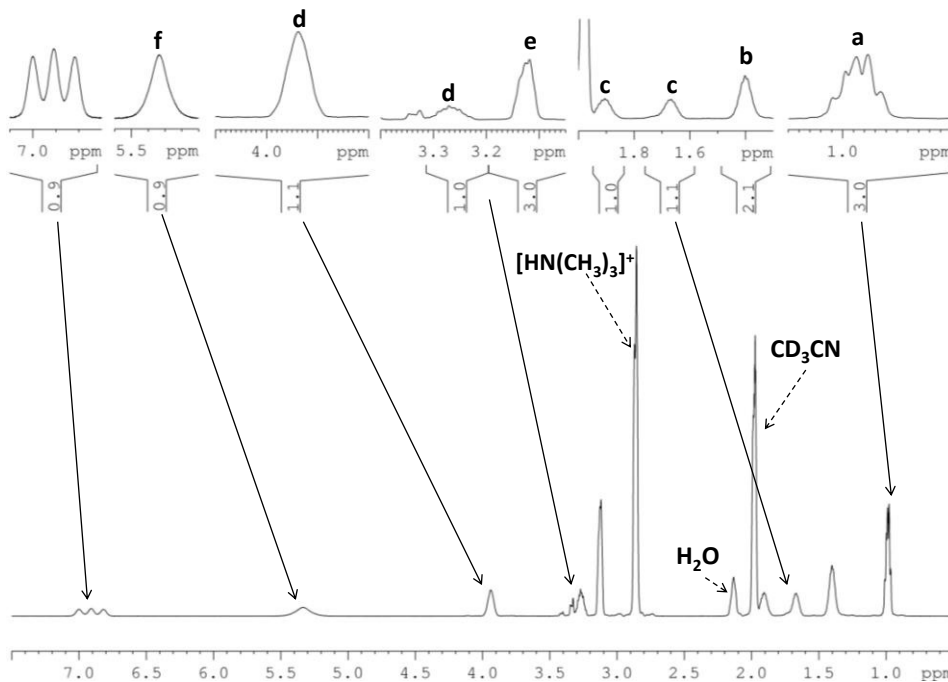


Abbildung 4.14:  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuMeH}]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

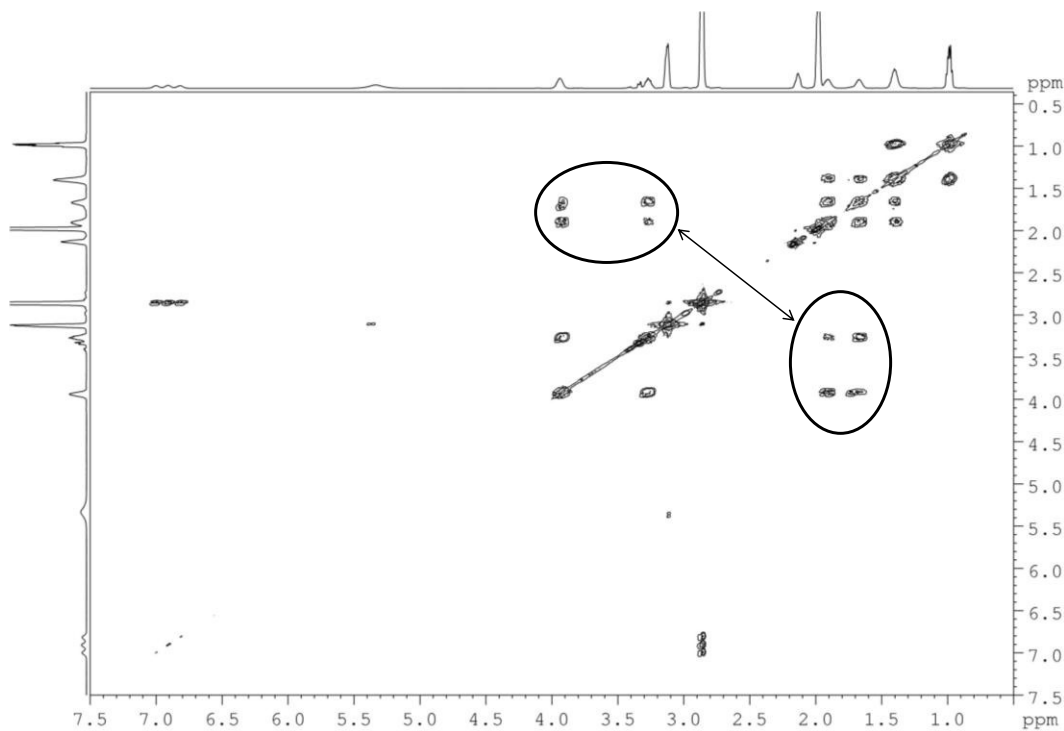


Abbildung 4.15:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (600.13 MHz, 298 K) von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuMeH}]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die Crosspeaks der Protonen *c* und *d* sind für eine bessere Übersichtlichkeit eingekreist.

Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektren von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuMeH}]$  sind in den Abbildungen 4.14-4.15 dargestellt. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt zunächst ein recht unübersichtliches Muster. Zur einfacheren Interpretation ist folgend die



Nummerierung der Protonen des  $[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]^-$  Anions in Abbildung 4.16 abgebildet.

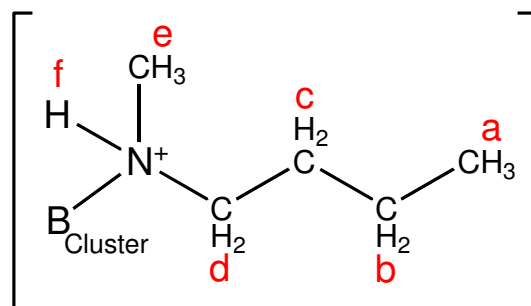


Abbildung 4.16: Nummerierung der Protonen des  $[B_{12}Cl_{11}NBuMeH]^-$  Anions.

Das Multipllett *a* bei 0.98 ppm lässt sich der  $CH_3$ -Gruppe der Butylgruppe zuordnen. Diese zeigt im  $^1H$ - $^1H$ -COSY Spektrum eine Kopplung zu den Protonen *b* der benachbarten  $CH_2$ -Gruppe, welche bei 1.4 ppm liegt. Diese wiederum zeigt eine Kopplung zu den Protonen *c* der nächsten  $CH_2$ -Gruppe (siehe Abbildung 4.15), welche für jedes Proton ein separates Signal erzeugt. Eines bei 1.67 und eines bei 1.90 ppm. Dies ist auch für die Protonen *d* der an das Stickstoffatom des Borclusters gebundenen  $CH_2$ -Gruppe der Fall. Diese erzeugen Signale bei 3.27 und 3.92 ppm. Diese Aufspaltung der Protonensignale der Protonen *c* und *d* in jeweils zwei Signale liegt in der Chiralität des Stickstoffatoms begründet. Dadurch liegen die betroffenen  $CH_2$ -Gruppen als diastereotope Gruppen vor. Je weiter sich die folgenden  $CH_2$ -Gruppen vom chiralen Zentrum entfernen, umso geringer wird die Differenz der chemischen Verschiebung der Protonensignale einer  $CH_2$ -Gruppe. Daher kann für die Protonen *b* nur noch ein Signal beobachtet werden. Diese Interpretationen korrelieren mit dem  $^1H$ - $^{13}C$ -HSQC Spektrum (siehe Abbildung 4.17). Die jeweils zwei Signale der Protonen *c* und *d* erzeugen Crosspeaks zu nur jeweils einem Kohlenstoffatom. Das Signal bei tiefstem Feld (6.90 ppm) lässt sich dem Proton des  $[HNMe_3]^+$  Kations zuordnen. Dieses spaltet durch die Kopplung zu einem Quadrupolkern ( $^1J_{HN} = 55$  Hz) zu drei Signalen gleicher Intensität auf. Das Signal bei 5.37 ppm wird durch das Proton am Stickstoffatom des Borclusters erzeugt, welches zu den Protonen *e* der stickstoffgebundenen  $CH_2$ -Gruppe koppelt. Das in Abbildung 4.14 nicht vergrößert dargestellte Signal bei 2.85 ppm resultiert

von den Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppen des Kations. Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} Spektrum zeigt vier Signale (siehe Abbildung 4.18).

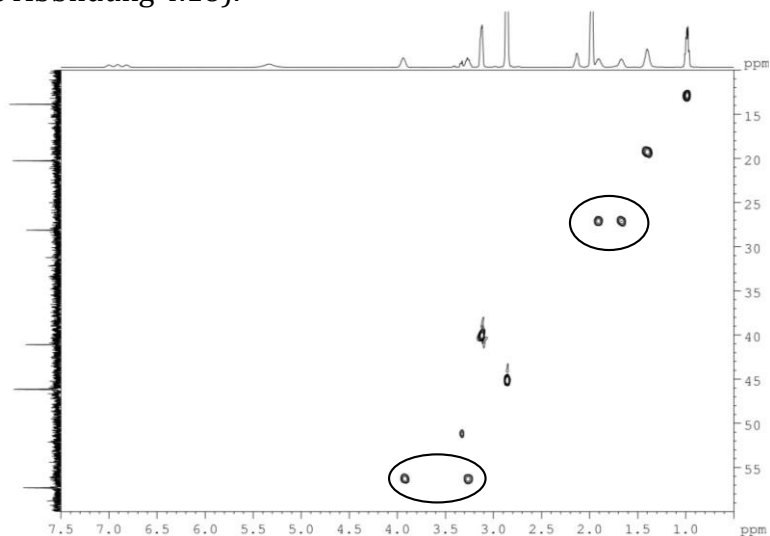


Abbildung 4.17: <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C Korrelation (HSQC, 600.13 MHz, 298 K) von [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>NBuMeH] in CD<sub>3</sub>CN. Die Crosspeaks der Protonen *c* und *d* mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen sind für eine bessere Übersichtlichkeit eingekreist.

Die beiden intensiven Signale bei -11.5 und -13.9 ppm werden von den beiden Fünfringen des Borclusters gebildet. Die beiden kleineren Signale bei -10.1 und -16.7 ppm lassen sich folglich dem podalen beziehungsweise dem antipodalen Boratom zuordnen. Da die beiden Signale bei -10.1 und -11.5 ppm sich etwas überlagern, ist keine exakte Integration möglich. Es ist aber zu erkennen, dass es sich bei dem vorliegenden Spektrum um ein Intensitätenverhältnis von 1:5:5:1 handelt.

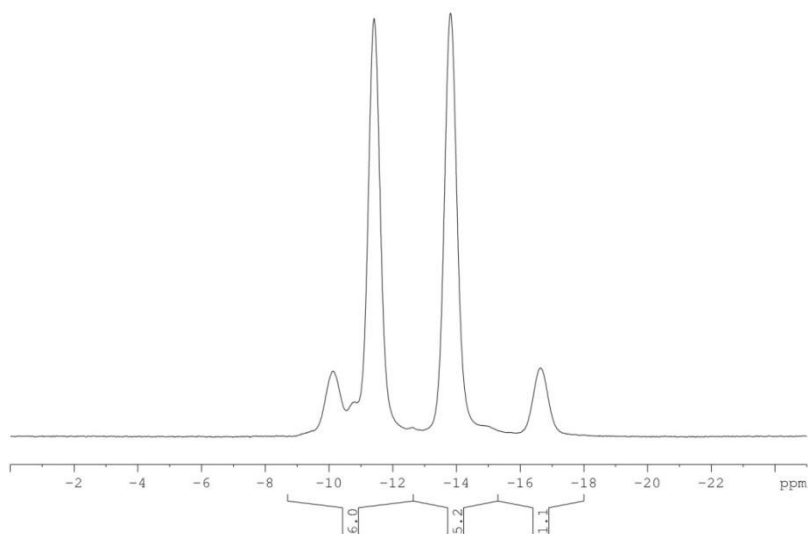
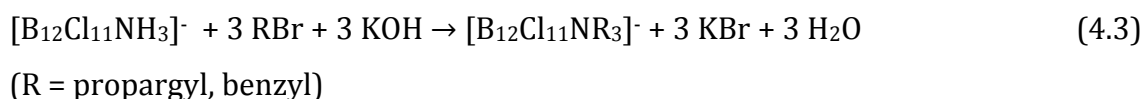


Abbildung 4.18: <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum (128.39 MHz, 298 K) von [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>NBuMeH] in CD<sub>3</sub>CN.

#### 4.1.4 Syntheseversuche zu Herstellung von $[B_{12}Cl_{11}NR_3]^-$

##### Anionen nach Route 1 (R = propargyl, benzyl, methyl)

Wie in den Kapiteln 4.1.1 bis 4.1.3 gezeigt werden konnte, ist die vollständige Alkylierung der Ammonio-Gruppe des Borclusters mit größeren organischen Substituenten als Methylgruppen nach Route 1 nicht unter den angewendeten Bedingungen möglich. Die sterische Abschirmung am Stickstoffatom der Ammonio-Gruppe durch die Chloratome am oberen Fünfring des Clusters ist zu groß, um bei Raumtemperatur mehr als eine Butyl- und eine Methylgruppe an das Stickstoffatom zu binden. Bei höheren Temperaturen erfolgt zudem eine Eliminierung nach dem Hoffmann-Mechanismus für den Fall, dass aliphatische Substituenten verwendet werden.<sup>135</sup> Daher lag es nahe, Alkylierungsmittel zu verwenden, bei denen eine Eliminierungsreaktion durch die Abstraktion eines vicinalen Protons am organischen Substituenten ausgeschlossen ist. An dieser Stelle sind Alkylierungsmittel mit Doppel- oder Dreifachbindungen interessant. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dafür Propargylbromid und Benzylbromid ausgewählt. Als Reaktionsgleichung lässt sich generell Gleichung 4.3 formulieren:



An dieser Stelle soll nochmals angemerkt werden, dass die im Folgenden gezeigten Massenspektren keine exakte Aussage über die relativen Anteile der entstandenen Anionen liefern können. Zur Beurteilung der Qualität der untersuchten Reaktionsrouten sind die Ergebnisse jedoch ausreichend. Die simulierten MS-Spektren sind im Anhang 7.4 beigefügt.

#### 4.1.4.1 Syntheseveruche des Anions $[B_{12}Cl_{11}N(\text{benzyl})_3]^-$

Durch das Fehlen vicinaler Protonen ist nach dem Einbringen von Benzylsubstituenten in die Ammonio-Gruppe des Clusters eine Eliminierung nicht möglich. Des Weiteren liegt mit dem aromatischen Ring ein planarer Substituent vor, welcher sterisch weniger anspruchsvoll ist als eine aliphatische Kette, und daher mit größerer Wahrscheinlichkeit zu einem höheren Alkylierungsgrad führen sollte. Es wurde eine Vielzahl an Experimenten durchgeführt, die sich hinsichtlich der eingesetzten Menge an Benzylbromid, der Reaktionsdauer und der Temperatur unterschieden. Weiter wurde zu einigen Ansätzen Methyljodid gegeben, um mögliche, nicht durch Benzylsubstituenten alkylierbare Stickstoffpositionen zu alkylieren. Die Basis für alle Versuche waren die schon in den Kapiteln 4.1.1 bis 4.1.3 angewendeten Bedingungen zur Butylierung von  $K[B_{12}Cl_{11}NH_3]$ . Dazu wurden  $K[B_{12}Cl_{11}NH_3]$  und Kaliumhydroxid vorgelegt und in Acetonitril suspendiert. In Anschluss daran wurde Benzylbromid und in einigen Fällen Methyljodid zugegeben. In einigen Fällen wurde unter inerten Bedingungen mit getrockneten Edukten und getrocknetem Acetonitril gearbeitet. Die Bedingungen dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Versuchsparameter der Versuche zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NR_3]^-$  (R = benzyl, methyl).

Experiment	Äquivalente Benzylbromid	Reaktionsdauer ohne Methyljodid	Zugabe von Methyljodid	Reaktionsdauer mit Methyljodid	Temperatur
1	15	2 d	nein	-	RT
2	10	1 d	nein	-	RT
3	10	1 d	ja	1 w	RT
4	2 x 15	1 w (nach 3.5 d)**	nein	-	90 °C
5	10	1 d	ja	2 w	RT
6, *	10	1 w	nein	-	90 °C
7	10	1 w	ja	2 d	90 °C
8, *	10	1 w	nein	-	RT

\* Die Versuche 6 und 8 wurden unter inerten Bedingungen durchgeführt.

\*\* Zugabe von Benzylbromid bei  $t = 0$  und  $t = 3.5$  d.

Zur Aufarbeitung der Ansätze wurde jeweils das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in Wasser aufgenommen. Dabei entstandene

Rückstände wurde mittels Filtration über Celite entfernt und anschließend aus dem Filtrat die Borclusteranionen mit Hilfe einer Fällungsreaktion isoliert. Es wurden unterschiedliche Fällungsmittel verwendet. Für das Experiment 1 wurde Triethylamin (Zugabe nach Ansäuern des Filtrats mit verdünnter HCl), für die Experimente 3, 4 und 5  $[\text{NBu}_4]\text{Br}$  und für die Experimente 2, 6, 7 und 8  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  verwendet. In allen Fällen wurden farblose Feststoffe isoliert, welche im Vakuum getrocknet wurden. Von jedem Feststoff wurde eine Probe entnommen und massenspektrometrisch untersucht. Die erhaltenen Massenspektren sind in Abbildung 4.19 zu sehen. Wie gut zu erkennen ist, konnte unabhängig von den angewendeten Bedingungen keine Trialkylierung erreicht werden. Weder mit drei Benzyl-, noch mit Methylgruppen. Lediglich in Experiment 4 konnten Spuren des dreifach benzylierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{benzyl})_3]^-$  ( $m/z$  807) nachgewiesen werden. Das bezüglich der Reinheit beste Ergebnis wurde in Experiment 2 mit 10 Äquivalenten Benzylbromid bei Raumtemperatur nach einem Tag Reaktionszeit erhalten. Hier konnte das einfach benzylierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2(\text{benzyl})]^-$  ( $m/z$  627) als Tetraphenylphosphoniumsalz isoliert werden. Daraufhin wurde basierend auf diesem Ergebnis zur vollständigen Alkylierung in Experiment 3 Methyljodid hinzugegeben und für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Das Ergebnis ist ein Produktgemisch, dessen massenspektrometrische Analyse Abbildung 4.19 zu entnehmen ist.

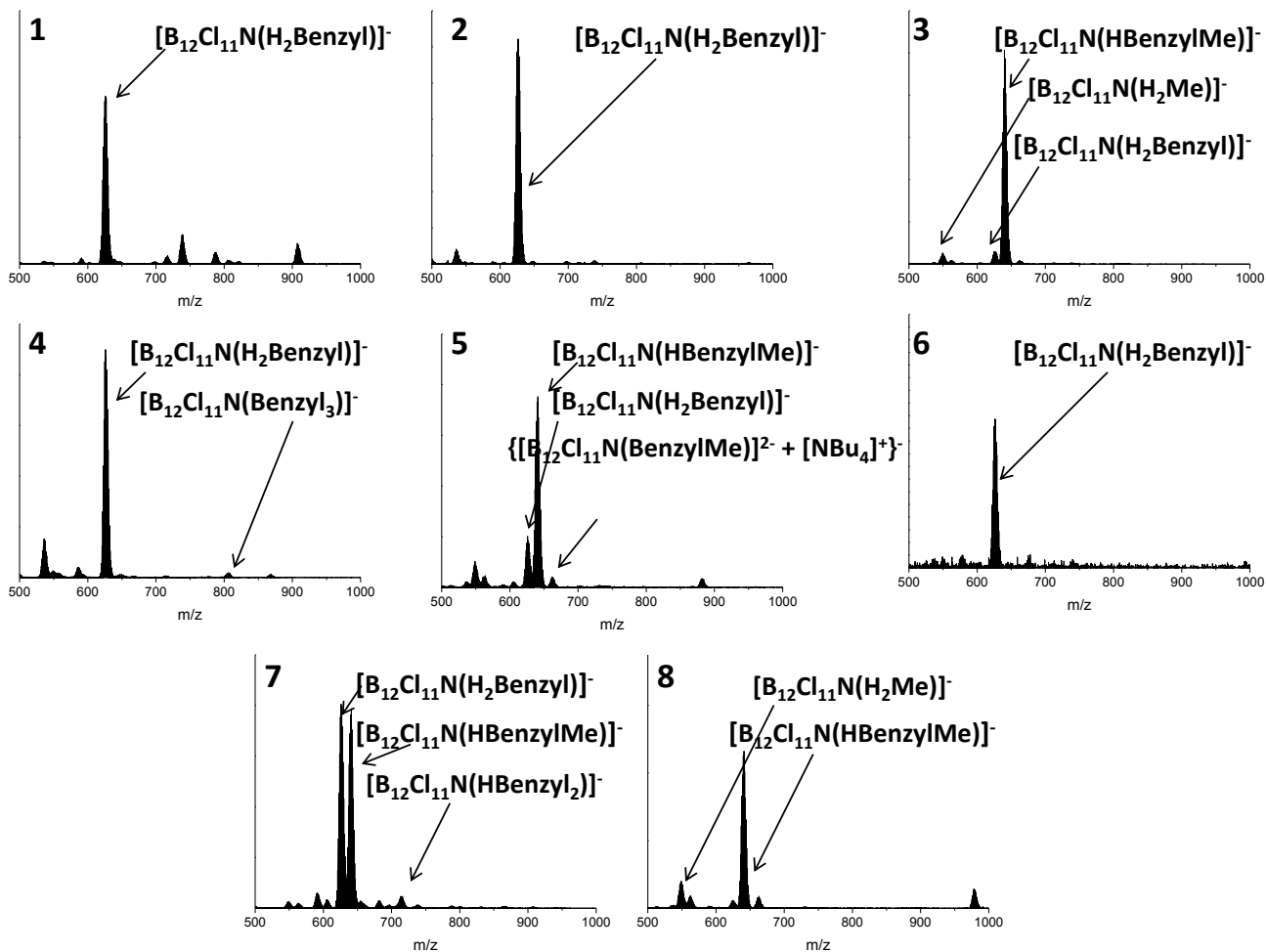


Abbildung 4.19: ESI-Massenspektren (negativer Modus) der Versuche zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NR_3]^-$  (R = benzyl, methyl).

Werden zweimal 15 Äquivalente Benzylbromid hinzugegeben (die zweite Portion nach 3.5 Tagen Reaktionszeit) und für insgesamt eine Woche bei 90 °C gerührt, so ist es möglich in Spuren  $[B_{12}Cl_{11}N(benzyl)_3]^-$  zu erhalten. Das Hauptprodukt ist jedoch  $[B_{12}Cl_{11}NH_2(benzyl)]^-$  (Experiment 4). Weitere Variationen der Reaktionsbedingungen wie eine zweiwöchige Methylierungsreaktion (Experiment 5), eine Methylierung bei 90 °C (Experiment 7) oder das Arbeiten unter inerten Bedingungen (Experimente 6 und 8) führten ebenfalls zu Produktgemischen. Wie bei den Anionen vom Typ  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  (siehe Kapitel 3) konnten Ionenpaare in den Massenspektren mit den Kationen des entsprechenden Fällungsmittels beobachtet werden. Eine erhoffte vollständige Alkylierung des Anions  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  ist nicht erfolgt. Die Ausbeute von  $[B_{12}Cl_{11}N(benzyl)_3]^-$  könnte durch eine weitere Erhöhung der Äquivalente an Benzylbromid sowie der

Reaktionszeit eventuell erhöht werden. Damit lägen allerdings äußerst ineffiziente Reaktionsbedingungen vor, weswegen in dieser Arbeit darauf verzichtet wurde.

#### 4.1.4.2 Syntheseveruche des Anions $[B_{12}Cl_{11}N(propargyl)_3]^-$

Ein Hoffmann-Abbau ist auch bei Propargylsubstituenten am Stickstoffatom nicht möglich. Des Weiteren liegt mit der terminalen Dreifachbindung eine funktionelle Gruppe vor, welche eine vielversprechende Folgechemie ermöglicht. Zum einen ist eine weitere Verlängerung der Alkylketten in einem zweiten Schritt denkbar. Da das Reaktionszentrum sich in diesem Fall nicht mehr am Stickstoffatom der Ammonio-Gruppe, sondern an der terminalen Dreifachbindung der Propargylgruppe befindet, ist eine sterische Hinderung für eine Substitutions- oder Kupplungsreaktion ausgeschlossen. Zum anderen liegt mit der Dreifachbindung eine Koordinationsstelle vor, die es ermöglichen sollte, ein Metallkation zu koordinieren. Die Versuchsbedingungen glichen jenen zur Alkylierung mit Benzylbromid. Es wurde hinsichtlich der eingesetzten Menge an Propargylbromid, der Reaktionsdauer, der Temperatur und des Lösungsmittels variiert. Ebenfalls wurde zu einigen Ansätzen Methyliodid gegeben. Die Reaktionsgemische färbten sich jeweils direkt nach Zugabe des Propargylbromids kaffeebraun und wurden trüb. Die Bedingungen dieser Messreihe sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Versuchsparameter der Experimente zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NR_3]$  (R = propargyl, methyl).

Experiment	Äquivalente Propargylbromid	Dauer (ohne Methyliodid)	Zugabe Methyliodid	Dauer mit Methyliodid	Lösungsmittel	Temperatur
1	15	1 d	ja	1 d	Acetonitril	RT
2, *	15	1 w	nein	-	Acetonitril	90 °C
3, *	15	1 d	nein	-	Acetonitril	RT
4, *	15	1 w	ja	1 w	Acetonitril	RT
5	10	1 w	nein	-	Acetonitril	RT
6	10	1 w	nein	-	Propionitril	110 °C
7	10	1 w	nein	-	Benzonitril	160 °C

\* Die Versuche 2, 3 und 4 wurden unter inerten Bedingungen durchgeführt.

Zur Aufarbeitung der Ansätze wurden jeweils die flüchtigen Bestandteile (nach vorheriger Filtration) im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in Wasser aufgenommen. Dabei entstandene Rückstände wurden mittels Filtration über Celite entfernt und anschließend aus dem Filtrat die Borclusteranionen mit Hilfe einer Fällungsreaktion isoliert. Es wurden unterschiedliche Fällungsmittel verwendet. Für das Experiment 1 wurde  $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ , für die Experimente 3, 4 und 6  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  und für das Experiment 5 Triethylamin (Zugabe nach Ansäuern des Filtrats mit verdünnter  $\text{HCl}$ ) verwendet. Im Fall von Experiment 7 wurde lediglich eine Probe des Rückstandes nach Entfernen des Lösungsmittels für die massenspektrometrische Untersuchung verwendet. In allen Fällen wurden bräunliche Feststoffe isoliert, welche im Vakuum getrocknet wurden. Von jedem Feststoff wurde eine Probe massenspektrometrisch untersucht. Die erhaltenen Massenspektren sind in Abbildung 4.20 zu sehen.



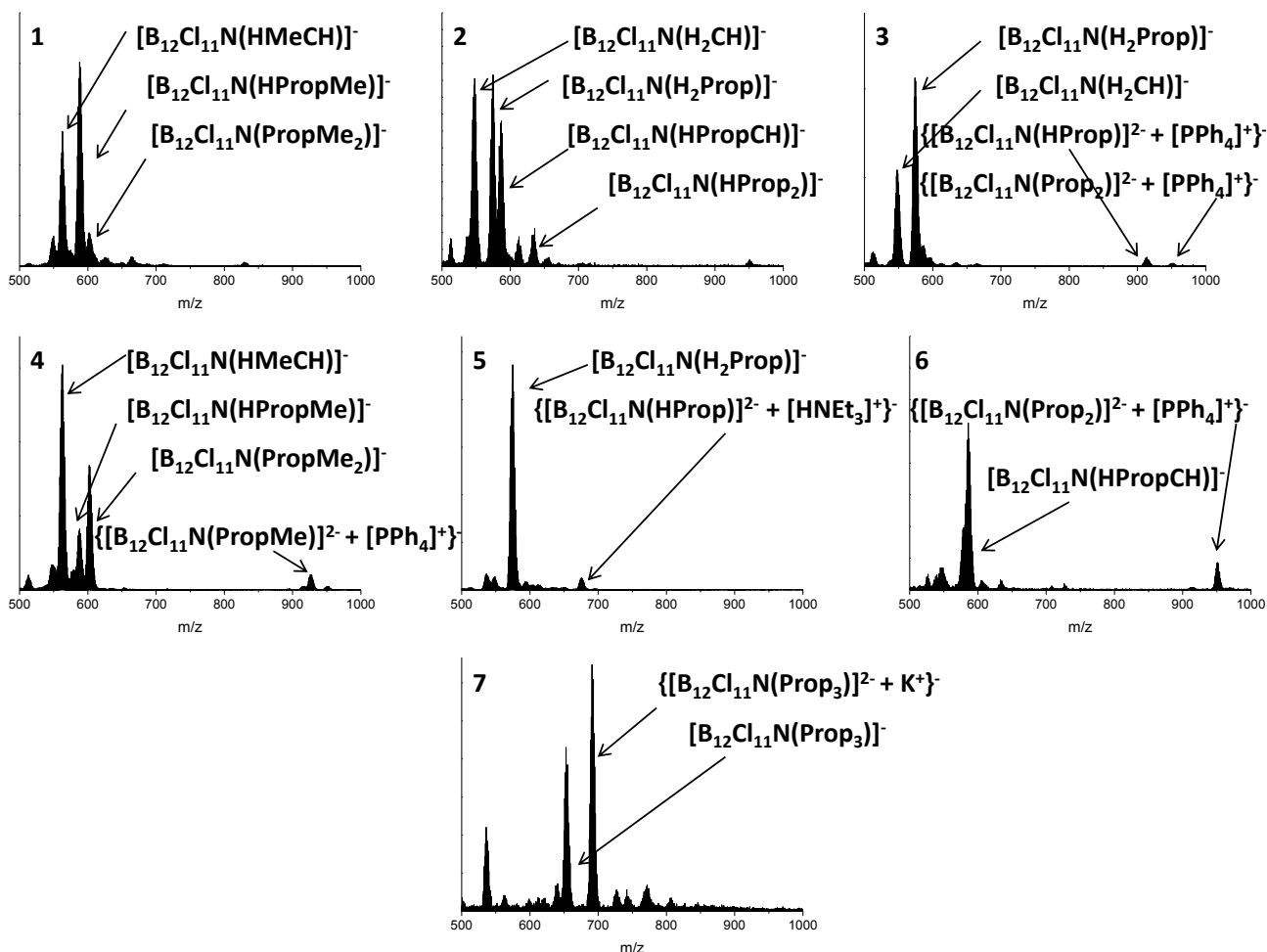


Abbildung 4.20: ESI-Massenspektren (negativer Modus) der Versuche zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NR_3]^-$  (R = propargyl, methyl). Anmerkung: Die Abkürzung „Prop“ in den Massenspektren kennzeichnet aus Gründen der Übersichtlichkeit die Propargylsubstituenten „-CH<sub>2</sub>C≡CH“.

Zum Verständnis der Bezeichnung „CH“ als Substituent der Ammonio-Gruppe in einigen Massenspektren: Innerhalb des Massenspektrometers ist die Abspaltung eines C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Fragments aus einer Propargylkette möglich. Durch einfache Ionisation innerhalb des Massenspektrometers der auf diese Weise entstandenen Dianionen bilden sich die in Abbildung 4.20 gekennzeichneten Monoanionen, welche den verbleibenden Rest „CH“ tragen. Wie anhand der Massenspektren zu erkennen ist, verlief die Alkylierung der Ammonio-Gruppe von  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  mit Propargylbromid nicht vollständig. Generell wurden in allen Experimenten unerwünschte Produktgemische erhalten. Bei den Experimenten 1-5 wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Die Variation der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer sowie der Menge an eingesetztem Propargylbromid führten

nicht zu einer vollständigen Alkylierung der Ammonio-Gruppe. Eine vollständige Alkylierung der teilweise mit Propargylgruppen alkylierten Ammonio-Gruppe mit sterisch weniger anspruchsvollen Methylgruppen fand lediglich als Nebenreaktion in den Experimenten 1, 2 und 4 statt. Ebenso führte inertes Arbeiten, welches vor allem die Hydrolyse des Propargylbromids zur Propargylalkohol verhindern sollte, nicht zum Erfolg (siehe Experimente 2-4). Sobald an der Ammonio-Gruppe eine Teilalkylierung stattgefunden hat, ist deren Stickstoffatom als Reaktionszentrum sterisch abgeschirmt. Als Folge dessen ist die Aktivierungsenergie für eine weitere Alkylierungsreaktion stark erhöht. Aus diesem Grund wurden für die nachfolgenden Experimente Lösungsmittel mit höheren Siedepunkten gewählt. Dem Massenspektrum des Experiments 6 ist zu entnehmen, dass die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110 °C durch die Verwendung von Propionitril als Lösungsmittel zu einem höheren Alkylierungsgrad geführt hat. Hier konnte das Anion  $[B_{12}Cl_{11}N(\text{propargyl})_2]^-$  als Ionenpaar mit einem  $[PPh_4]^+$  Kation ( $m/z$  952) nachgewiesen werden. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 160 °C durch die Verwendung von Benzonitril als Lösungsmittel führte zur Entstehung von  $[B_{12}Cl_{11}N(\text{propargyl})_3]^-$  ( $m/z$  651) (siehe Experiment 7). Bei diesem Experiment wurde allerdings nach Entfernen des Lösungsmittels ein Produkt erhalten, welches eine harzige Konsistenz aufwies und sich in gängigen Lösungsmitteln wie Chloroform, Acetonitril, Wasser oder Aceton nicht löste. Dies ist vermutlich auf die Bildung von Zersetzungsprodukten, bedingt durch die hohe Reaktionstemperatur, zurückzuführen. Weiter könnte durch die drastischen Reaktionsbedingungen die Polymerisierung des Lösungsmittels stattgefunden haben. Eine Reinigung des Produkts war daher nicht möglich. Auf weitere Versuche zur vollständigen Alkylierung der Ammonio-Gruppe des  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  Anions wurde zum einen auf Grund der Ergebnisse in dieser Arbeit, zum anderen auf Grund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse anderer Arbeiten verzichtet.<sup>99,139</sup>

#### 4.1.4.3 Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]$

Das  $[\text{PPh}_4]^+$  Kation eignete sich bereits sehr gut, um Einkristalle mit zweifach negativ geladenen Borclusteranionen vom Typ  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R} = \text{propyl}, \text{octyl}$ ) herzustellen (vgl. Kapitel 3). Da das Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}(\text{propargyl})_2]^-$  ein acides Proton besitzt war es möglich, die Ammoniogruppe in alkalischer Lösung zu deprotonieren. Nach Zugabe einer wässrigen  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$ -Lösung konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung dieses Feststoffs in Acetonitril konnten Einkristalle erhalten werden. Die röntgenographische Strukturuntersuchung ergab die Zusammensetzung  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]$ . Die Struktur ist in Abbildung 4.21 dargestellt.

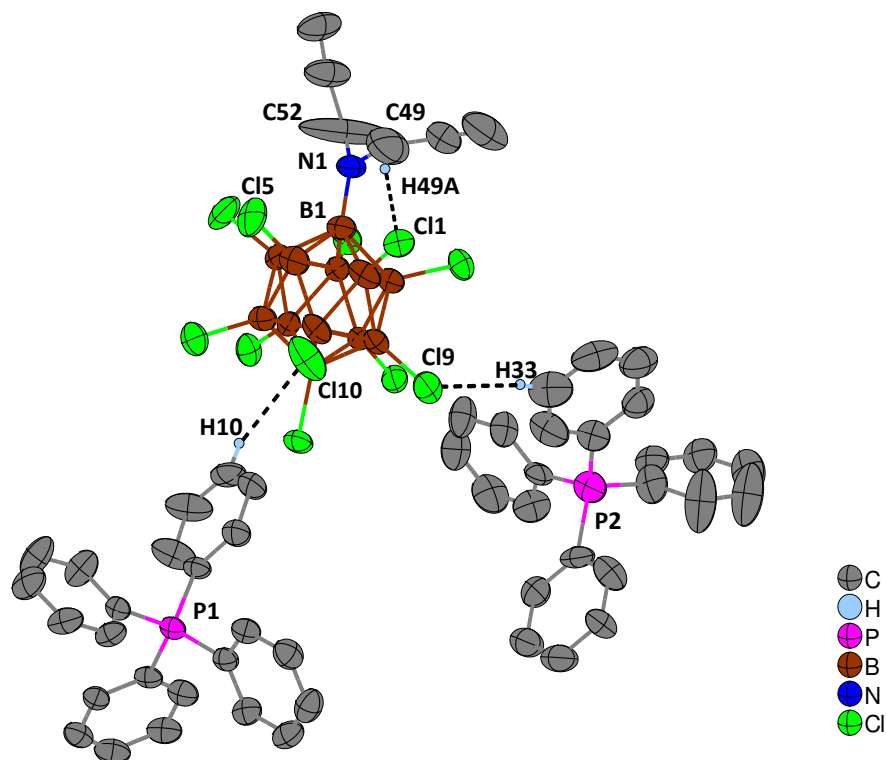


Abbildung 4.21: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht vollständig abgebildet. Die Kohlenstoffatome zweier Phenylringe des Kations 2 wiesen Positionsfehlordnungen auf. In dieser Abbildung sind daher nur die Hauptkomponenten dargestellt. Dies trifft auch auf die Chloratome Cl1 und Cl5 zu.

Tabelle 4.4: Experimentell ermittelte B-B, B-Cl, B-N und N-C Bindungslängen der Verbindungen  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]^-$  und  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ . Zusätzlich sind die berechneten Werte des Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$  aufgeführt.

Bindungslänge / pm	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]^-$	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$ [139]	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ (berechnet) [100]
gem. B1 - (B2-6)	180.4	181.6	179.7
gem. B(2-6) - (B2-6)	176.6	179.4	177.7
gem. B(2-6) - (B7-11)	178.1	179.9	178.5
gem. B(7-11) - (B7-11)	176.9	177.8	178.7
gem. B(7-11) - B12	177.7	178.2	178.7
gem. B(2-6) - Cl	179.9	179.7	180.0
gem. B(7-11) - Cl	179.7	178.9	179.6
B12 - Cl	179.2(5)	179.1	179.5
B1 - N	149.1(6)	160.3	147.1
gem. N - C	133.5	150.2	-

Charakteristische Bindungslängen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Verbindung  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]^-$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Wie in Abbildung 4.21 zu erkennen ist, bilden sich schwache Kation-Anion Wechselwirkungen aus. So betragen die Abstände  $\text{Cl}9 \cdots \text{H}33$  und  $\text{Cl}10 \cdots \text{H}10$  276 und 265 pm, und sind damit kürzer als die Summe der van der Waals Radien von Chlor und Wasserstoff (285 – 315 pm).<sup>144</sup> Die Bindungsverhältnisse innerhalb des Borclusters zeigen Ähnlichkeiten zum  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  Anion, welches eine dreifach alkylierte Ammonio-Gruppe besitzt.<sup>139</sup> So führt die dreifache Alkylierung mit Methylgruppen im Fall von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  zu einer sterischen Abstoßung zwischen den Chloratomen im oberen Fünfring des Borclusters und diesen Methylgruppen. Dies führt zu einer Verlängerung der B-B und B-Cl Bindungen im oberen Teil des Borclusters (B1-B(2-6), B(2-6)-Cl) in Relation zu den B-B und B-Cl Bindungen im unteren Teil (B12-B(7-11), B(7-11)-Cl). Dies ist Tabelle 4.4 zu entnehmen. Die B-N Bindungsabstände betragen in  $[\text{NMe}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{ethyl})_3]$  bzw.  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]$  163.2(11) pm bzw. 155.9(7) pm.<sup>140,143</sup> Zwar weist das hier untersuchte  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]^-$  Dianion eine nur zweifach alkylierte Ammonio-Gruppe auf. Diese führt ebenso zu einer sterischen Abstoßung der Chloratome des oberen Fünfrings mit den Propargylgruppen. Die verschiedenen B1-B(2-6) Bindungen

sind im  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]^-$  Anion 2.8-3.4 ppm länger als die übrigen B-B-Bindungen. Im  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  Anion werden bezüglich dieser Bindungen Differenzen von 1.7-3.8 ppm beobachtet. Die B-B Bindungen innerhalb des oberen Fünfrings (B(2-6)-B(2-6)) sind allerdings minimal kürzer (0.3 ppm) als die B-B-Bindungen des unteren Fünfrings (B(7-11)-B(7-11)). Die B-Cl Bindungen weisen keine nennenswerten Differenzen auf. Auffällig sind die großen Differenzen der B-N- und der N-C-Bindungslängen verglichen mit dem  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  Anion. Erstere sind im  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]^{2-}$  Anion um 11.2 ppm, Letztere um 16.7 ppm kürzer als im  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  Anion. Dies könnte durch elektronische Effekte verursacht werden. Das Stickstoffatom des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]^{2-}$  Anions besitzt ein freies Elektronenpaar. Da es sich bei dem Borcluster um eine Elektronenmangelverbindung handelt (siehe Kapitel 1.2), könnte hier eine  $\pi$ -Rückbindung des freien Elektronenpaares zum Clusterkern vorliegen, wodurch die deutlich geringeren B-N Bindungslängen zu erklären wären. Dies korreliert auch mit den berechneten Werten für das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$  Dianion. Hier beträgt die B-N Bindungslänge 147.1 pm.<sup>100</sup> Die Abweichung der gemittelten N-C Bindungslängen von 16.7 pm könnte auf die Schwingungsellipsoide der stickstoffgebundenen Kohlenstoffatome und des Stickstoffatoms in der Kristallstruktur von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]^{2-}$  zurückführen (siehe Abbildung 4.21). Dieser Fehler muss auch bei der Wechselwirkung des H49A Atoms mit dem Cl1 Atom beachtet werden (siehe Abbildung 4.21). Deren Abstand beträgt lediglich 199.1 pm und ist somit deutlich geringer als die Summe der van der Waals-Radien von Chlor und Wasserstoff (285 – 315 pm).<sup>144</sup>

## 4.2 Synthese von $[\text{B}_{12}\text{X}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$ Anionen nach Route 2

(X = Cl, Br; R = ethyl - pentyl)

Da die vollständige Alkylierung der Ammonio-Gruppe in den Unterkapiteln 4.1.1 und 4.1.2 nicht zufriedenstellend verlief, ist nach den bisherigen Erkenntnissen auf eine zu große sterische Hinderung am Stickstoffatom durch die Chloratome des Clusters während der Alkylierungsreaktion zurückzuführen. Auf die Chlorierung, beziehungsweise die Halogenierung im Allgemeinen wurde, wie schon erwähnt, aus Gründen der chemischen und thermischen Stabilität der Bor-Halogen-Bindung im Vergleich zur Bor-Wasserstoff-Bindung großer Wert gelegt. Im Erfolgsfall wäre dies mit geringeren Einschränkungen für eine spätere Anwendung der resultierenden Anionen verbunden. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass ebenso die teilhalogenierten Verbindungen vom Typ  $[\text{CB}_{11}\text{X}_6\text{H}_5\text{R}]^-$  interessante Eigenschaften zeigen.<sup>136</sup> In diesem Fall sollte eine sterische Hinderung am Stickstoffatom keinen Einfluss mehr besitzen und aus diesem Grund eine Flexibilität hinsichtlich der Wahl des Halogens gegeben sein.

### 4.2.1 Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$ mit elementarem Chlor

Für die Synthese des Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  wurde bezüglich der Chlorierung auf die positiven Erfahrungen bei der Synthese des Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  (siehe Kapitel 3) zurückgegriffen. Zunächst wurde die Alkylierung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$  Anions nach einem bekannten Verfahren durchgeführt.<sup>62</sup> Die erhaltenen Rohprodukte wurden als Kaliumsalz direkt für die Chlorierung eingesetzt. Dazu wurden diese in Acetonitril gelöst und ein konstanter Chlorgasstrom durch die Lösung geleitet. Es wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt und sowohl die Temperatur, die Reaktionszeit als auch die Stärke des Chlorgasstroms variiert. Der Fortschritt der Chlorierung wurde mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie verfolgt.

Als Reaktionsgleichung für die Synthese des gewünschten Anions  $[B_{12}Cl_{11}N(propyl)_3]^-$  kann Gleichung 3 formuliert werden:



Zur Alkylierung kam *n*-Brompropan zum Einsatz.

**Experiment 1:** Die Reaktionsdauer des ersten Experiments betrug fünf Stunden, wobei die ersten zwei Stunden bei Raumtemperatur und die folgenden drei Stunden bei 65 °C chloriert wurde. Dabei wurden in 30-minütigen Abständen Proben entnommen. Die den Verlauf dokumentierenden  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR Spektren sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

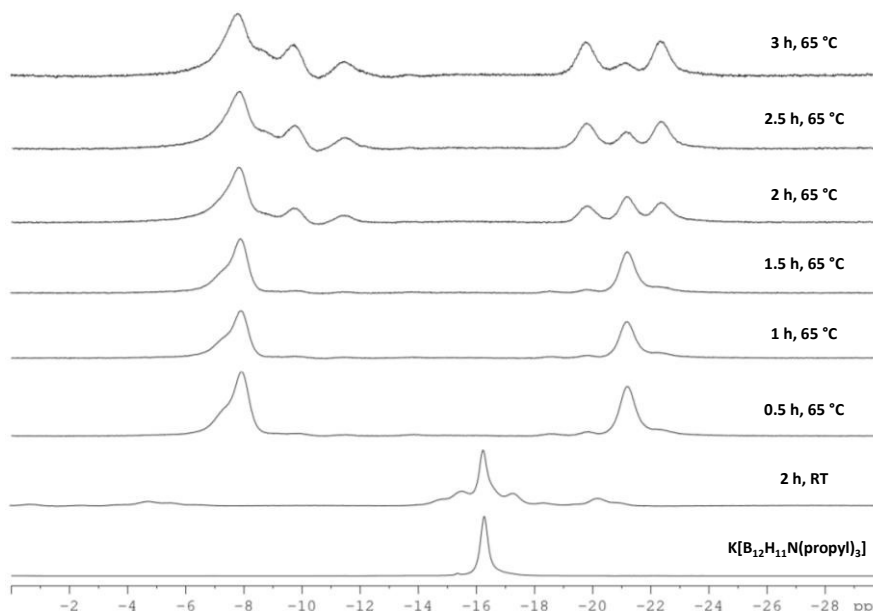


Abbildung 4.22:  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR Spektren (128.39 MHz, 298 K) des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $K[B_{12}H_{11}N(propyl)_3]$  mit elementarem Chlor in Acetonitril bei Raumtemperatur und bei 65 °C.

Gut zu erkennen ist das Hauptsignal des nicht halogenierten Borclusters bei -16.3 ppm. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur ist dieses weiter als Hauptsignal zu erkennen. Wird die Reaktionstemperatur erhöht, verändert sich das Muster des NMR-Spektrums deutlich. Bei -7.8 ppm ist ein Signal für den halogenierten unteren Fünfring, bei -21.2 ppm das Signal des nicht halogenierten oberen Fünfrings zu erkennen. Eine genaue Zurodnung der weiteren Signale ist mit eindimensionaler  $^{11}B$ -NMR Spektroskopie nicht möglich und wurde im Rahmen

der Messreihen nicht durchgeführt. Diese Daten korrelieren mit den ebenfalls zu denselben Zeitpunkten aufgenommenen ESI-MS Spektren (siehe Abbildung 4.23). Nach zweistündiger Reaktion bei Raumtemperatur ist eine Vielzahl von Peaks zu beobachten, welche ein Gemisch der Anionen  $[B_{12}ClH_{10}N(propyl)_3]^-$  ( $m/z = 318$ ),  $[B_{12}Cl_2H_9N(propyl)_3]^-$  ( $m/z = 353$ ),  $[B_{12}Cl_3H_8N(propyl)_3]^-$  ( $m/z = 387$ ) und  $[B_{12}Cl_4H_7N(propyl)_3]^-$  ( $m/z = 422$ ) kennzeichnen. Das Hauptsignal bildet dabei das zweifach chlorierte Anions  $[B_{12}Cl_2H_9N(propyl)_3]^-$ . Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die Reaktionstemperatur erhöht.

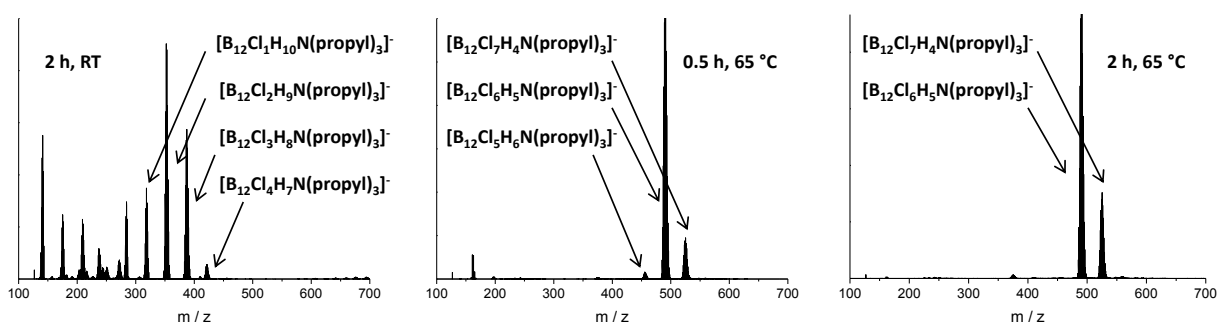


Abbildung 4.23: ESI-MS Spektren (negativer Modus) des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $K[B_{12}H_{11}N(propyl)_3]$  mit elementarem Chlor in Acetonitril nach 2 h bei Raumtemperatur (links), 0.5 h bei 65 °C (Mitte) und 2 h bei 65 °C (rechts).

Dabei zeigt sich bereits nach 30 minütiger Reaktion, dass sich im Massenspektrum ein Hauptsignal bei  $m/z$  490 ausbildet, welches dem erwünschten Produkt  $[B_{12}Cl_6H_5N(propyl)_3]^-$  zugeordnet werden kann. Zusätzlich sind schwache Peaks des fünffach chlorierten Anions  $[B_{12}Cl_5H_6N(propyl)_3]^-$  bei  $m/z$  456 und des siebenfach chlorierten Anions  $[B_{12}Cl_7H_4N(propyl)_3]^-$  bei  $m/z$  525 zu erkennen. Ein längeres Fortschreiten der Reaktion bei 65 °C führt zu einer höheren Intensität des Peaks des  $[B_{12}Cl_7H_4N(propyl)_3]^-$  Anions. Weitere Nebenprodukte sind nicht zu beobachten. Bei längerer Reaktionszeit zeigen sich auch die Peaks der achtfach und höher chlorierten Anionen. Aus diesem Grund wurden die Reaktionsbedingungen weiter angepasst, um die Reinheit von  $[B_{12}Cl_6H_5N(propyl)_3]^-$  zu optimieren.

**Experiment 2:** In Experiment 2 wurden die Reaktionsbedingungen bezüglich der Reaktionstemperatur geändert und diese auf 55 °C gesenkt. Dies sollte die Substitution von mehr als sechs Wasserstoffatomen durch Chlor am Borcluster



verhindern. Weiter wurden zur genaueren Eingrenzung des idealen Zeitpunkts zum Abbruch der Reaktion Proben in 15-minütigen Abständen entnommen. Die erhaltenen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Es ist sehr gut ersichtlich, dass ähnlich zu Experiment 1 die Entstehung des gewünschten sechsfach chlorierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  sehr zügig erfolgt.

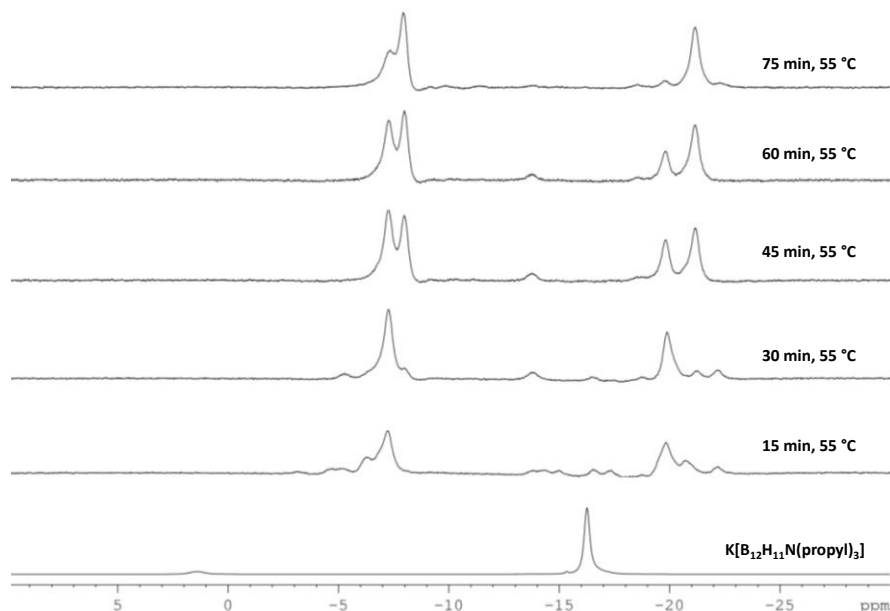


Abbildung 4.24:  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.39 MHz, 298 K) Spektren des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{propyl})_3]$  mit elementarem Chlor in Acetonitril bei  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .

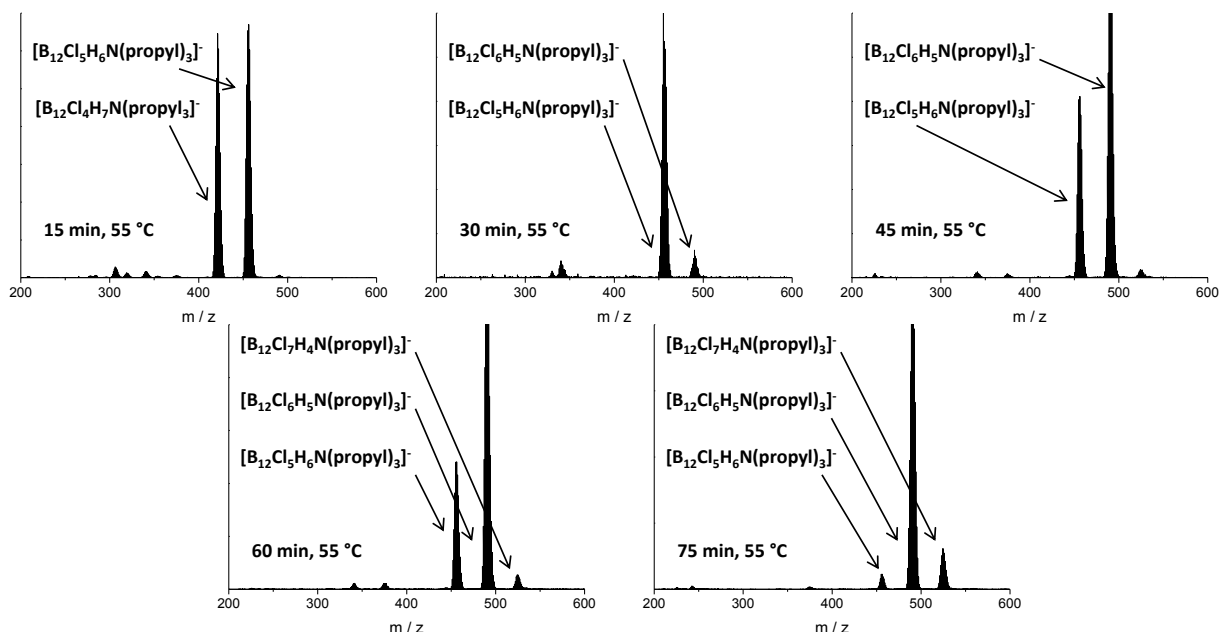


Abbildung 4.25: ESI-MS Spektren (negativer Modus) des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{propyl})_3]$  mit elementarem Chlor in Acetonitril bei  $55\text{ }^\circ\text{C}$  nach 15 min (oben, links), 30 min (oben, Mitte), 45 min (oben, rechts), 60 min (unten, links) und 75 min (unten, rechts).

Bei weiter fortschreitender Reaktion tritt sofort die Bildung von Nebenprodukten mit mehr als sechs Chloratomen ein. Dies veranschaulicht auch der Vergleich der ESI-Massenspektren in Abbildung 4.25. Das Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  liegt ab einer Reaktionszeit von 30 Minuten in signifikanten Mengen vor. Hauptnebenprodukte sind  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_5\text{H}_6\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_7\text{H}_4\text{N}(\text{propyl})_3]^-$ . Die weitere Chlorierung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_5\text{H}_6\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  findet gleichzeitig mit der Chlorierung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  statt. Somit unterscheiden sich die einzelnen Fraktionen in erster Linie in den relativen Anteilen des vorhandenen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_5\text{H}_6\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_7\text{H}_4\text{N}(\text{propyl})_3]^-$ . Eine Synthese von reinem  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  ist auf diese Weise nicht möglich. Dies korreliert auch mit den NMR-spektroskopischen Ergebnissen in Abbildung 4.24.

**Experiment 3:** Nach den Experimenten 1 und 2 lässt sich zusammenfassend festhalten, dass die besten Ergebnisse bezüglich der Synthese von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  nach 30 Minuten in Experiment 1 (bei 65 °C), beziehungsweise 75 Minuten in Experiment 2 (55 °C) erhalten wurden. Da die Reaktionszeit im ersten Fall um mehr als die Hälfte geringer ist, wurde die weitere Optimierung für eine Reaktionstemperatur von 65 °C vorgenommen. Dazu wurden in Experiment 3 in Abständen von zwei Minuten Proben aus der Reaktionslösung entnommen, um die Bildung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  weiter zeitlich einzugrenzen. Die erhaltenen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie Massenspektren sind in den Abbildungen 4.26 und 4.27 gezeigt.

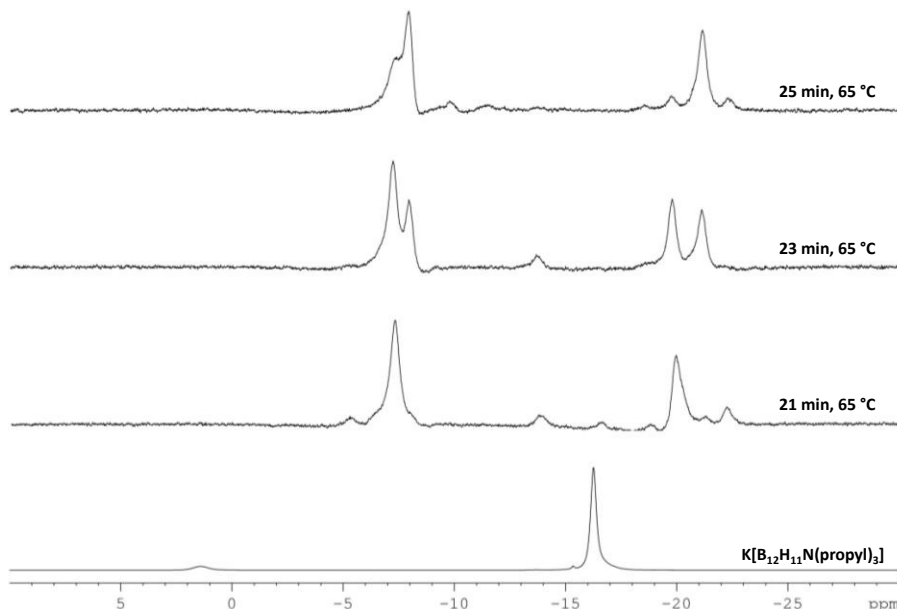


Abbildung 4.26:  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.39 MHz, 298 K) Spektren des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{propyl})_3]$  mit elementarem Chlor in Acetonitril bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$ .

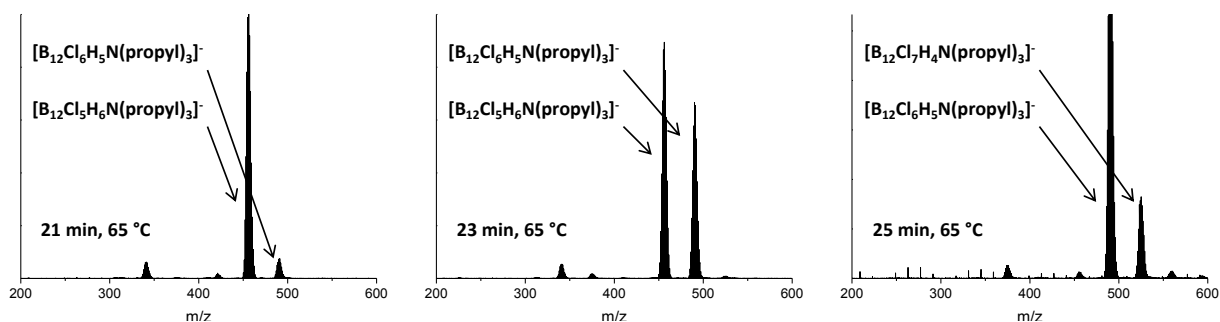


Abbildung 4.27: ESI-MS Spektren (negativer Modus) des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{propyl})_3]$  mit elementarem Chlor in Acetonitril bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$  nach 21 min (links), 23 min (Mitte) und 25 min (rechts).

Wie vor allem anhand der Massenspektren deutlich wird, findet die Bildung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  in einem engen Zeitfenster statt. So sind nach 21 Minuten lediglich kleine Spuren zu erkennen (siehe Abbildung 4.27 links). Nach drei weiteren Minuten Reaktionszeit ist Peak bei  $m/z$  490 um ein vielfaches intensiver. Nach 25 Minuten Reaktionszeit lässt sich dieser Peak als Hauptpeak identifizieren. Die korreliert erneut mit den Ergebnissen der NMR-Messungen. Eine Isolierung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  ist demnach auf diesem Weg nicht möglich.

**Experiment 4:** In Experiment 4 wurden die zeitlichen Abstände der Probenentnahme auf eine Minute reduziert. Zusätzlich wurde die Intensität des Chlorgasstroms erhöht, um eine schnellere Sättigung der Reaktionslösung mit Chlor zu gewährleisten. In Abbildung 4.28 ist sehr deutlich in den

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren ersichtlich, dass der optimale Zeitpunkt für den Abbruch der Reaktion sich bei circa 18 Minuten befindet. Nach 16 Minuten ist noch ein Gemisch von Borclustern mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad in der Reaktionslösung enthalten. Ab Minute 17 ist ein vergleichsweise klares Muster zu erkennen. Der Vergleich der Massenspektren in Abbildung 4.29 zeigt, dass der Anteil an  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  nach Minute 18 am größten ist. Allerdings muss festgehalten werden, dass auch hier lediglich ein Produktgemisch erhalten werden konnte. Im Massenspektrum nach Minute 17 ist noch kein Peak bei  $m/z$  525 für den siebenfach chlorierten Cluster erkennbar. Im Massenspektrum nach Minute 18 ist dieser aber (ebenso wie der lediglich fünffach chlorierte Cluster) zu erkennen, während der sechsfach chlorierte Cluster das Hauptprodukt darstellt.

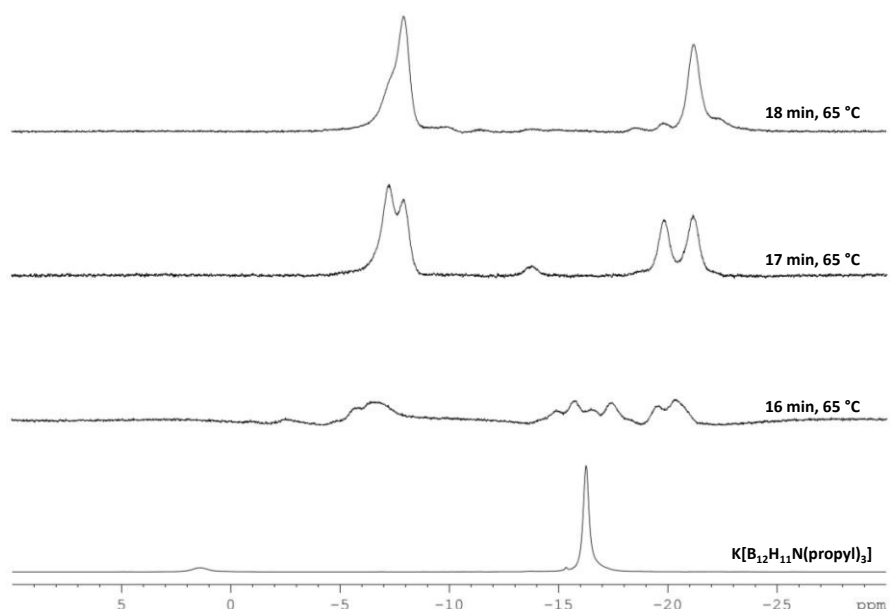


Abbildung 4.28:  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.39 MHz, 298 K) Spektren des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{propyl})_3]$  mit elementarem Chlor in Acetonitril bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$ .

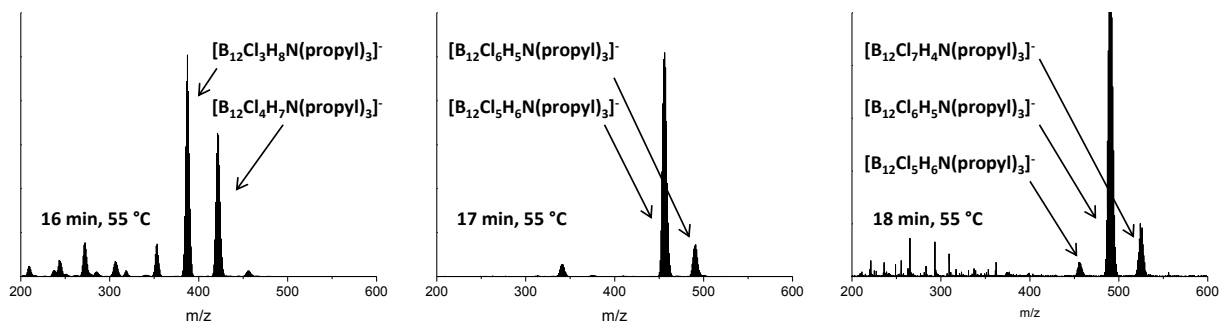


Abbildung 4.29: ESI-MS Spektren (negativer Modus) des zeitlichen Verlaufs der Chlorierung von  $K[B_{12}H_{11}N(propyl)_3]$  mit elementarem Chlor in Acetonitril bei 55 °C nach 16 min (links), 17 min (Mitte) und 18 min (rechts).

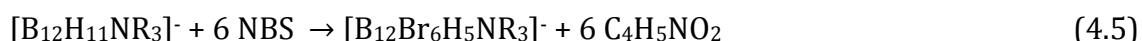
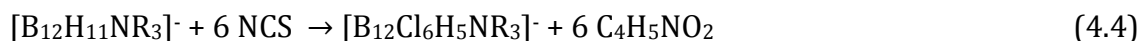
Das erwünschte Anion ist folglich unter den gewählten Bedingungen nicht frei von Nebenprodukten isolierbar. Es muss aber an dieser Stelle erwähnt werden, dass mit der gewählten Methode der Massenspektrometrie hier keine eindeutige Aussage bezüglich der Reinheit getroffen werden kann.

#### 4.2.2 Synthese von $[B_{12}X_6H_5NR_3]^-$ nach Route 2

(X = Cl, Br; R = ethyl - pentyl) mit NCS und NBS

Eine vollständige Chlorierung von Anionen des Typs  $[B_{12}H_{11}NR_3]^-$  (wobei R Alkylsubstituenten mit mindestens zwei Methylengruppen repräsentiert) konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Gründe dafür sind die zu große sterische Abschirmung der Boratome am oberen Fünfring des Borclusters durch die Halogenatome. Dieser Effekt wird mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens größer. Demnach ist eine Bromierung des Clusters mit noch größeren Schwierigkeiten verbunden, als die Chlorierung. Für den Fall der Teilbromierung, also lediglich den unteren Fünfring und das antipodale Boratom zu bromieren, ist diese Problematik nicht gegeben. Da elementares Brom unzuverlässig in der Handhabung ist, wurde das vergleichsweise milde Bromierungsmittel *N*-Bromsuccinimid verwendet. Dieses bietet zusätzlich den Vorteil, dass es sehr einfach in einer genau definierten molaren Menge zugegeben werden kann. Die nach einer bekannten Vorschrift hergestellten Anionen  $[B_{12}H_{11}NR_3]^-$  (R = ethyl - pentyl) wurden anschließend mit *N*-Bromsuccinimid in Acetonitril durch Erhitzen

bei 90 °C für zwölf Stunden bromiert.<sup>62</sup> Das Bromierungsmittel wurde im sechsfachen molaren Überschuss eingesetzt. Als Initiator wurden zwei Tropfen HBr zugegeben. Die gleiche Methode wurde ebenfalls mit *N*-Chlorsuccinimid und HCl als Initiator zur Teilchlorierung von  $[B_{12}H_{11}NR_3]^-$  angewendet. Die resultierenden Reaktionsgleichungen sind in den Gleichungen 4.4 und 4.5 formuliert.



Die weiteren Details zur Aufarbeitung sind in Kapitel 7.3.7 - 7.3.8 genauer erläutert. Die Alkylierungen wurden mit *n*-Bromethan, *n*-Brompropan, *n*-Brombutan, *n*-Brompentan, durchgeführt.

**Massenspektrometrie:** Die erfolgreiche Synthese der Anionen  $[B_{12}Cl_6H_5N(\text{propyl})_3]^-$  und  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]^-$  (R = ethyl - pentyl) konnte mit ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Die Hauptsignale bei  $m/z$  490 ( $[B_{12}Cl_6H_5N(\text{propyl})_3]^-$ ),  $m/z$  715 ( $[B_{12}Br_6H_5N(\text{ethyl})_3]^-$ ),  $m/z$  757 ( $[B_{12}Br_6H_5N(\text{propyl})_3]^-$ ), sowie  $m/z$  799 ( $[B_{12}Br_6H_5N(\text{butyl})_3]^-$ ) und  $m/z$  841 ( $[B_{12}Br_6H_5N(\text{pentyl})_3]^-$ ) korrelieren in allen Fällen mit den simulierten Spektren für das entsprechende Anion. In jedem der Spektren sind neben dem Hauptpeak zusätzlich zwei kleinere Peaks, jeweils links und rechts neben dem Hauptpeak, zu erkennen. Diese kennzeichnen Spuren der fünffach beziehungsweise siebenfach halogenierten Anionen  $[B_{12}Cl_5H_6N(\text{propyl})_3]^- / [B_{12}Cl_7H_4N(\text{propyl})_3]^-$  und  $[B_{12}Br_5H_6NR_3]^- / [B_{12}Br_7H_4NR_3]^-$ . Weitere Nebenprodukte sind nicht zu erkennen. Ionenpaare mit einem Kation, welche bereits in Kapitel 3.2 in den ESI-Massenspektren der Anionen  $[B_{12}X_{11}OH]^{2-}$  und  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  gefunden wurden, konnten hier nicht beobachtet werden. Die Reinheit der hergestellten Verbindungen kann anhand der massenspektrometrischen Untersuchung als ausreichend für weitere Charakterisierungen angesehen werden.

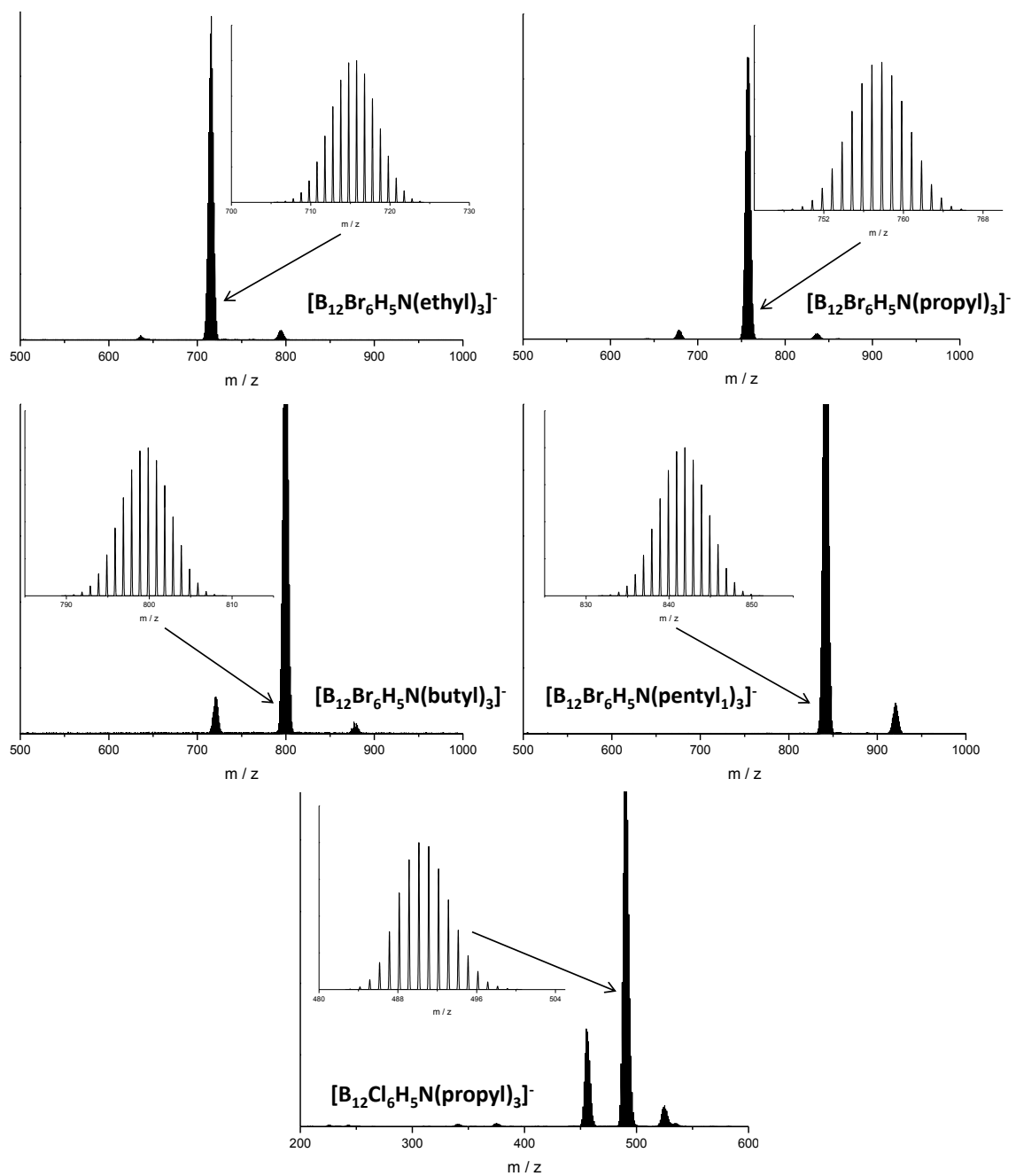
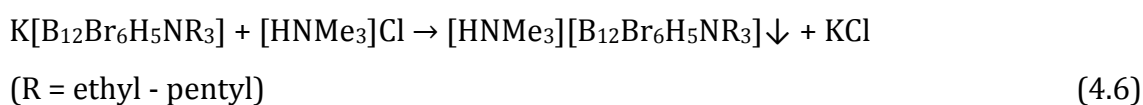


Abbildung 4.30: ESI-MS Spektren (negativer Modus) von  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]^-$  (R = ethyl – pentyl) und  $[B_{12}Cl_6H_5N(propyl)_3]^-$ . Die simulierten Spektren sind jeweils verkleinert dargestellt.

## 4.2.3 Charakterisierung von $[B_{12}X_6H_5NR_3]^-$ ( $X = Cl, Br$ ; R = ethyl - pentyl)

### 4.2.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Anionen  $[B_{12}Cl_6H_5N(propyl)_3]^-$  und  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]^-$  (R = ethyl – pentyl) fand anhand von deren  $[HNMe_3]^+$ -Salzen in  $CD_3CN$  statt. Diese wurden aus der wässrigen Lösung der Kaliumsalze von  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]^-$  bzw.  $[B_{12}Cl_6H_5N(propyl)_3]^-$  durch Zugabe einer wässrigen Lösung von  $[HNMe_3]Cl$  gemäß den Gleichungen 4.6-4.7 hergestellt.



Außerdem wurde die Löslichkeit der Natriumsalze von  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]^-$  in Dichlormethan mittels  $^1H$ -NMR Spektroskopie bestimmt (siehe Kapitel 4.2.3.5). In Abbildung 4.31 sind die  $^1H$ -NMR Spektren der hergestellten  $[HNMe_3]^+$ -Salze vergleichend dargestellt. Die Signale der bromierten Anionen zeigen mit Ausnahme der mit Ethylgruppen substituierten Anionen ein ähnliches Bild. Deren Signale bezüglich der stickstoffgebundenen Methylen- und der  $CH_3$ -Gruppe sind deutlich ins tiefe Feld verschoben. Weiter werden für die stickstoffgebundene Methylengruppe des Anions  $[B_{12}Cl_6H_5N(propyl)_3]^-$  zwei Signale bei 0.89 und 3.12-3.26 ppm mit einem Integralverhältnis von 2:1 beobachtet. Demnach liegen bei diesem Anion nicht äquivalente  $CH_2$ -Gruppen am Stickstoffatom der Ammoniogruppe vor. Dies wird im Fall der bromierten Anionen nicht beobachtet. Eine Erklärung dafür könnte die Existenz eines Chloratoms am oberen Fünfring des Clusters sein. Dadurch ist eine Rotation der Methylengruppen aus sterischen Gründen nicht möglich, da das zusätzliche Chloratom diese verhindert. Das Resultat wäre die in Abbildung 4.31 beobachtete Aufspaltung in zwei Signale für die Protonen der stickstoffgebundenen Methylengruppen. Da bei den teilbromierten Clustern kein Bromatom am oberen Fünfring vorhanden ist, wird



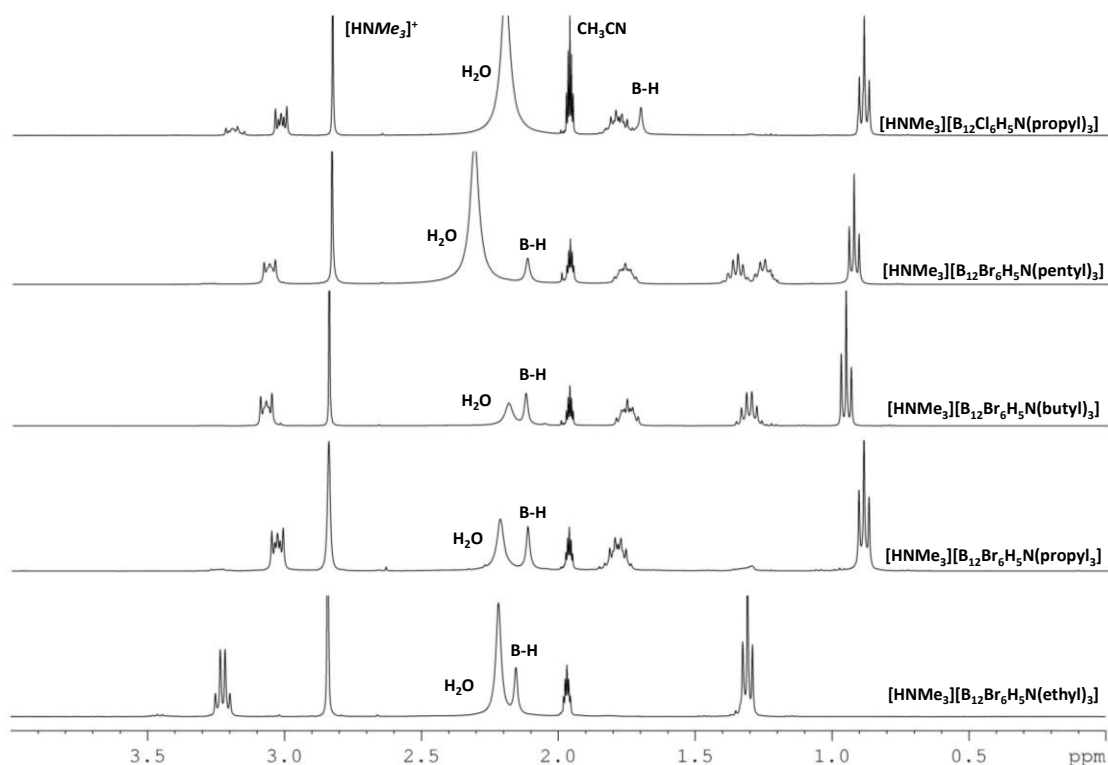


Abbildung 4.31:  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (400.13 MHz, 298 K) der Verbindungen  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  (R = ethyl – pentyl) und  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

diese Aufspaltung in zwei Signale nicht beobachtet. Im Festkörper sollte demnach zu erkennen sein, ob im Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  die Methylengruppen am Stickstoffatom tatsächlich in nicht äquivalenter Form vorliegen und ob sich ein Chloratom am oberen Fünfring befindet. Genaueren Aufschluss darüber können die Kristallstrukturen liefern. Diese werden in Unterkapitel 4.2.4.2 genauer diskutiert. Da die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren in Abbildung 4.31 keine Verunreinigungen oder nicht zugeordnete Signale zeigen, lässt sich sagen, dass eine unkontrollierte Halogenierung der Alkylketten nicht stattgefunden hat. Im Fall der Tetrabutylammoniumsalze konnte für alle synthetisierten Anionen durch Integration der Protonenresonanzen der Kationen gegen die Protonenresonanzen der Alkylketten am Cluster ein Beweis für die erfolgreichen Synthesen erbracht werden (siehe Abbildung 4.32,  $[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  dient exemplarisch für alle dargestellten Verbindungen).

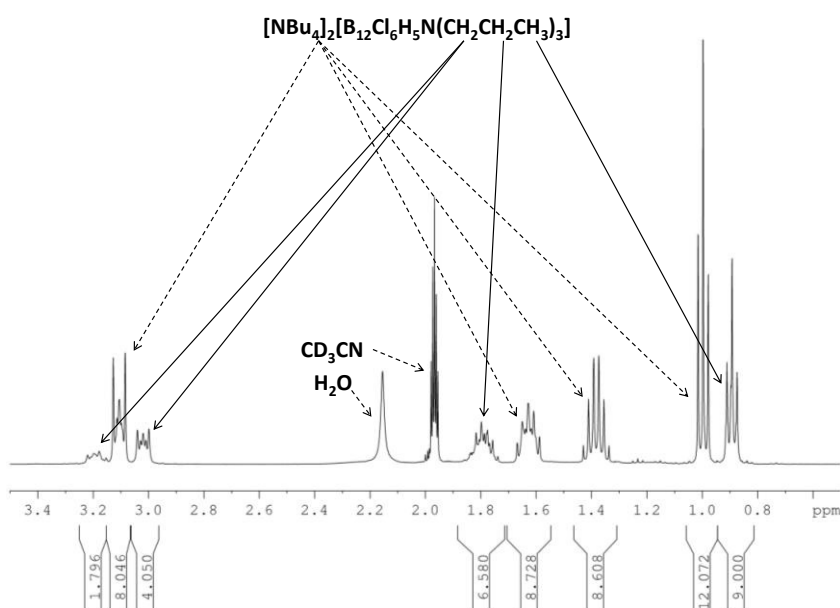


Abbildung 4.32:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von  $[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$   $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Die relevanten Daten der  $^1\text{H-NMR}$  Verschiebungen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5:  $^1\text{H-NMR}$  Verschiebungen (in ppm) der Methylenprotonen an den stickstoffgebundenen Kohlenstoffatomen sowie der  $\text{CH}_3$ -Gruppen von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  ( $\text{R} = \text{ethyl} - \text{pentyl}$ ) und  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Anion	O-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$	3.02, 3.12-3.26	0.89
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$	3.22	1.31
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$	3.03	0.90
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]^-$	3.07	0.96
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]^-$	3.07	0.94

Die  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektren von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  und  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  (exemplarisch für alle bromierten Anionen) sind in Abbildung 4.33 gezeigt. Diese unterscheiden sich deutlich voneinander. Bezüglich des chlorierten Anions sind ohne weiteres nur zwei Signale eindeutig klassifizierbar. Bei einer Verschiebung von -21.2 ppm ist ein Dublett zu beobachten, welches den wasserstoffgebundenen Boratomen des oberen Fünfrings zugeordnet werden kann. Darüber hinaus kennzeichnet das intensivste Signal bei

einer Verschiebung von -7.9 ppm die chlorgebundenen Boratome des unteren Fünfrings. Weiter ist eine Schulter an diesem Signal erkennbar. Das  $^1\text{H}$ - $^{11}\text{B}$ -HSQC-Spektrum von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  ist in Abbildung 4.34 abgebildet. Es zeigt einen deutlichen Crosspeak zwischen einem Signal der Methylengruppen am Stickstoffatom und der Schulter des Peaks bei -7.9 ppm. Dies zeigt, dass das Signal des podalen Boratoms vom Hauptsignal überlagert wird. Im  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY Spektrum in Abbildung 4.35 ist ebenfalls ein schwacher Crosspeak zwischen diesen beiden Signalen zu erkennen. Die Zuordnung des antipodalen Boratoms ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Dies hängt auch mit den bereits in den Massenspektren diskutierten Nebenprodukten  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_7\text{H}_4\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_5\text{H}_6\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  zusammen, deren Signale sich in den NMR-Spektren überlagern sind und eine Zuordnung erschweren. Ebenfalls ist anhand der Spektren nicht sicher festzustellen, dass im Verlauf der Chlorierung zunächst vollständig die untere Hälfte des Borclusters chloriert und erst danach folgend die obere Hälfte teilweise chloriert wurde. Die Vielzahl an weniger intensiven Signalen im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zwischen -22 und -12 ppm lässt darauf schließen, dass das sechsfach chlorierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_5\text{H}_6\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  nicht homogen vorliegt, sondern weitere Konstitutionsisomere vorhanden sind. Es liegt nahe, dass ein Gemisch aus Anionen vorliegt, in welchem zum einen lediglich fünf Boratome im unteren Fünfring chloriert sind, und ein sechstes Chloratom im oberen Fünfring befindlich ist, und zum anderen Anionen mit vollständig chlorierter unterer Hälfte.

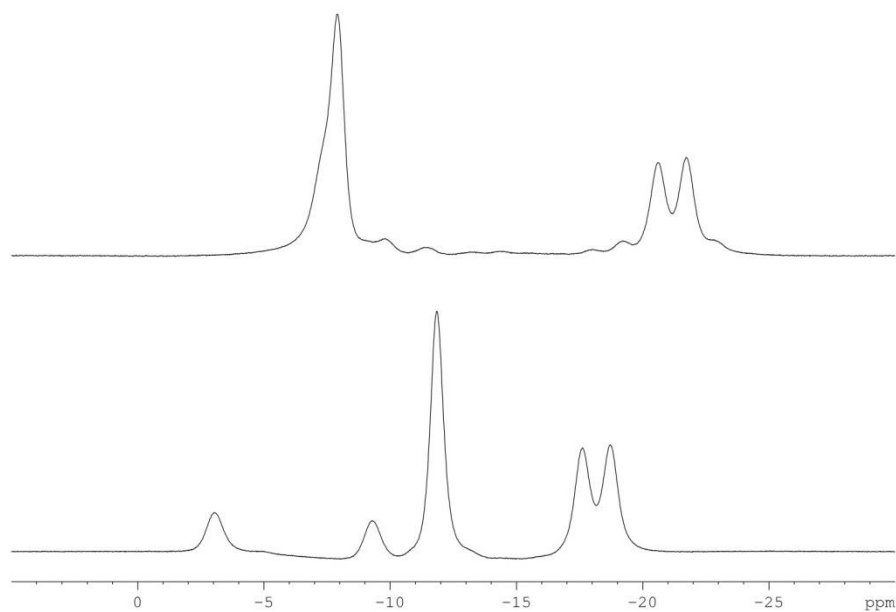


Abbildung 4.33:  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren (128.39 MHz, 298 K) von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  (oben) und  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  (unten) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

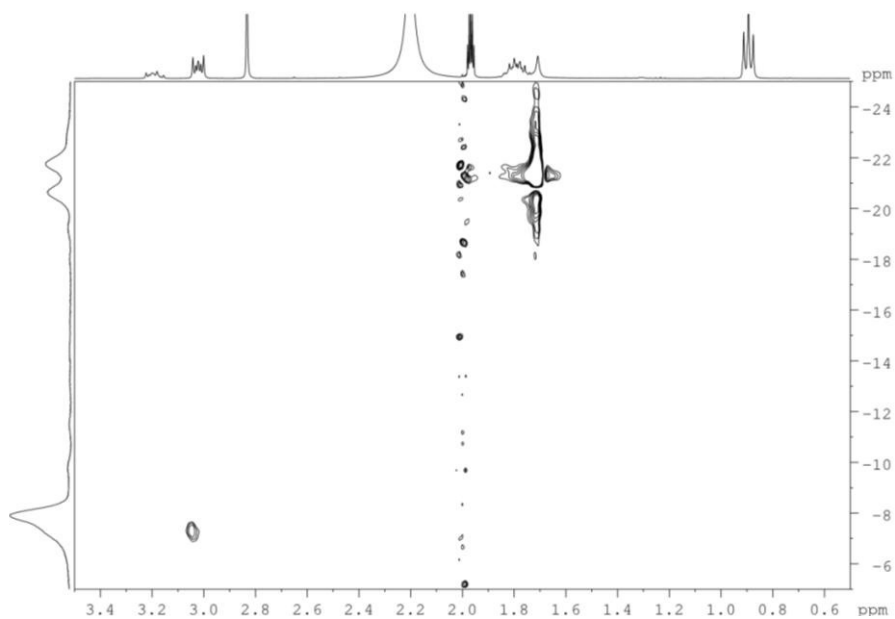


Abbildung 4.34:  $^1\text{H}, ^{11}\text{B}$ -Korrelation (400.13 MHz, HSQC, optimiert auf  $J_{\text{BH}} = 100$  Hz) von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 298 K.

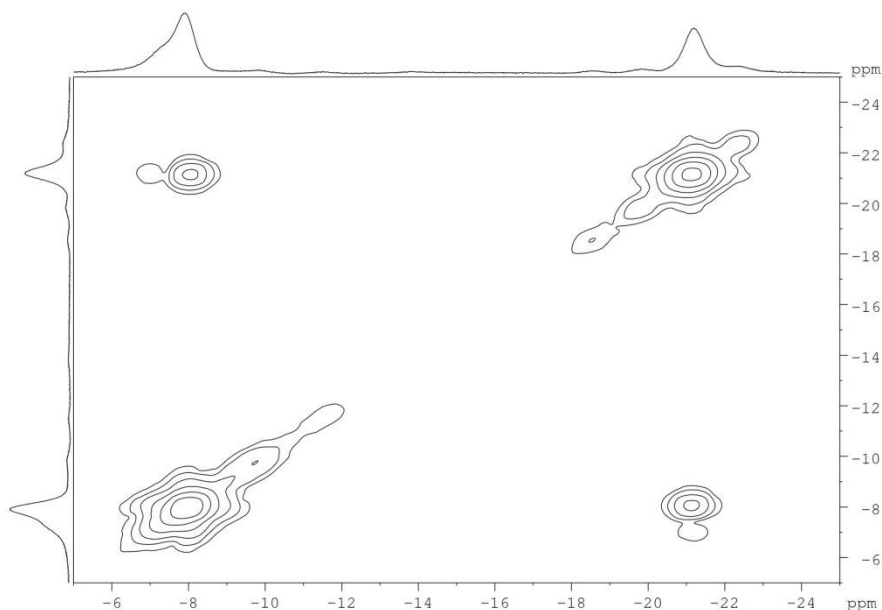


Abbildung 4.35:  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Das klare Muster des  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrums macht die Zuordnung der einzelnen Signale im Fall des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  Anions einfacher. Das Dublettsignal bei -18.2 ppm kennzeichnet die wasserstoffgebundenen Boratome des oberen Fünfrings, das intensive Signal bei -11.8 ppm die bromgebundenen Boratome des unteren Fünfrings. Über das  $^1\text{H},^{11}\text{B}$ -HSQC Spektrum (siehe Abbildung 4.36) lassen sich die beiden kleineren Singulets einwandfrei identifizieren. Das Signal bei einer Verschiebung von -3.0 ppm im  $^{11}\text{B}$ -Spektrum zeigt einen deutlichen Crosspeak zum Signal der stickstoffgebundenen Methylengruppe bei 3.03 ppm. Dies korreliert mit dem  $^{11}\text{B}^1\text{H}$ - $^{11}\text{B}^1\text{H}$ -COSY Spektrum (siehe Abbildung 4.37). Das Signal des podalen Boratoms zeigt einen Crosspeak zum Signal der Boratome des oberen Fünfrings. Im Umkehrschluss kann wie erwartet ein Crosspeak zwischen dem unteren Fünfring und dem antipodalen, bromgebundenen Boratom bei -9.3 ppm beobachtet werden. Dieses Ergebnis gilt analog für die Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$ ,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]^-$  sowie  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]^-$ , weshalb diese hier nicht gesondert diskutiert werden.

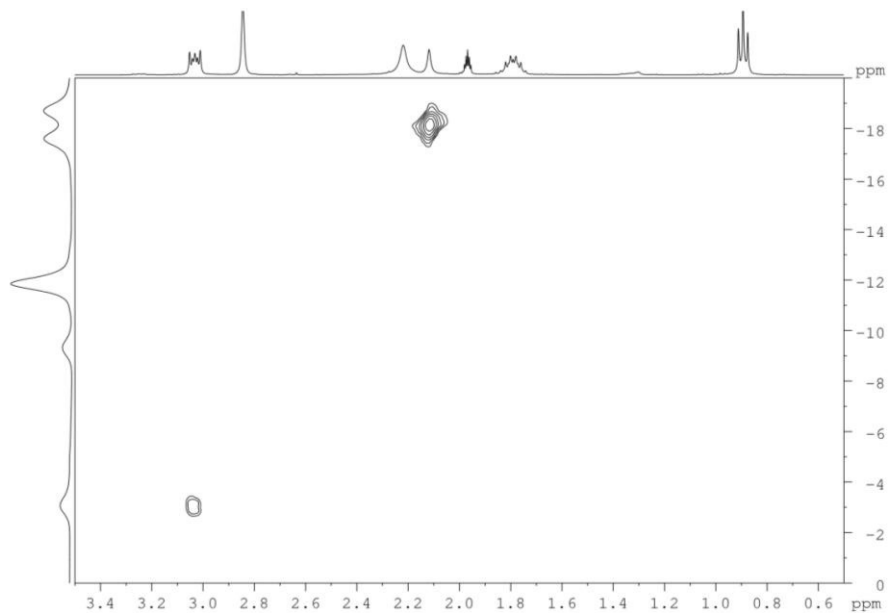


Abbildung 4.36:  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ -Korrelation (400.13 MHz, HSQC, optimiert auf  $J_{\text{BH}} = 100$  Hz) von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 298 K.

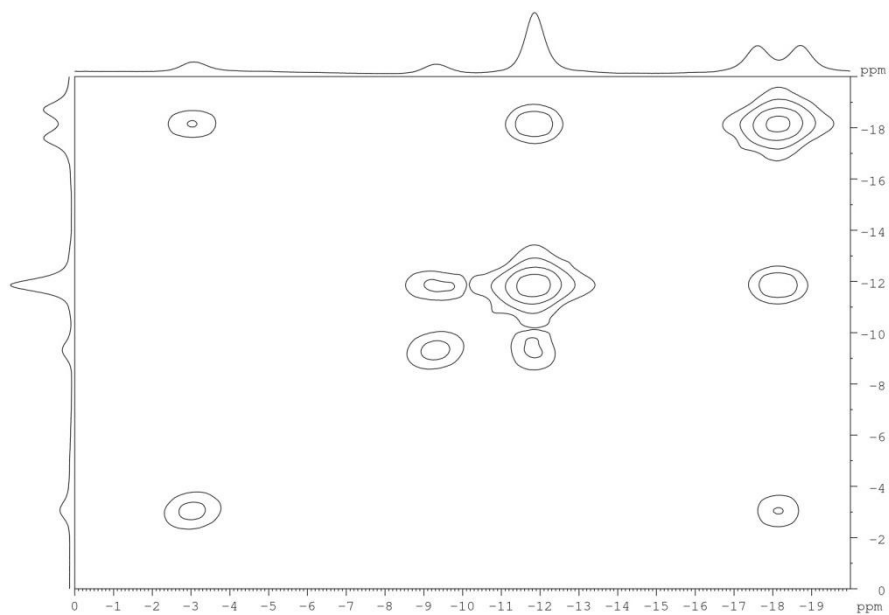
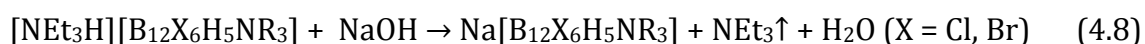


Abbildung 4.37:  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

### 4.2.3.2 Infrarot-Spektroskopie

Von den Natriumsalzen der Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$  (R = ethyl – pentyl) wurden IR-Spektren aufgenommen. Für die schwingungsspektroskopische Charakterisierung der Anionen mittels IR-Spektroskopie eignen sich am besten deren Metallsalze, da keine zusätzlichen Banden der Kationen im resultierenden Spektrum zu sehen sind. Die Natriumsalze wurden durch eine Metathesereaktion aus den Triethylammoniumsalzen nach Gleichung 4.8 hergestellt.



Die Spektren wurden von den im Vakuum getrockneten Salzen in einer Glovebox mittels ATR-Technik aufgenommen. Die IR-Spektren sind in Abbildung 4.38 zu sehen. Im Vergleich zu den perchlorierten Clusteranionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (X = F, Cl, Br, I) liegt eine Symmetrierniedrigung vor, wodurch Anzahl der Banden erhöht und somit Interpretation der Spektren erschwert wird. Weiter sind neben B-Halogen auch B-H Bindungen vorhanden, welche im Vergleich zu den alkoxylierten Clustern (siehe Kapitel 3) die Anzahl der Banden erhöhen. Ein Vergleich mit literaturbekannten, verwandten Verbindungen lässt allerdings einige Zuordnungen zu. Die  $\nu_{\text{CH}}$ -Banden liegen im erwarteten Bereich von  $2857 - 2965 \text{ cm}^{-1}$  für die bromierten Anionen und  $2875 - 2970 \text{ cm}^{-1}$  für das chlorierte Anion. Deren Intensität steigt mit der Länge der in den Cluster eingebrachten Alkylkette. Im Bereich von  $2563 - 2571 \text{ cm}^{-1}$  befindet sich sowohl für die bromierten Anionen als auch für das chlorierte Anion die intensive  $\nu_{\text{BH}}$  Bande. Die genauen Werte sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

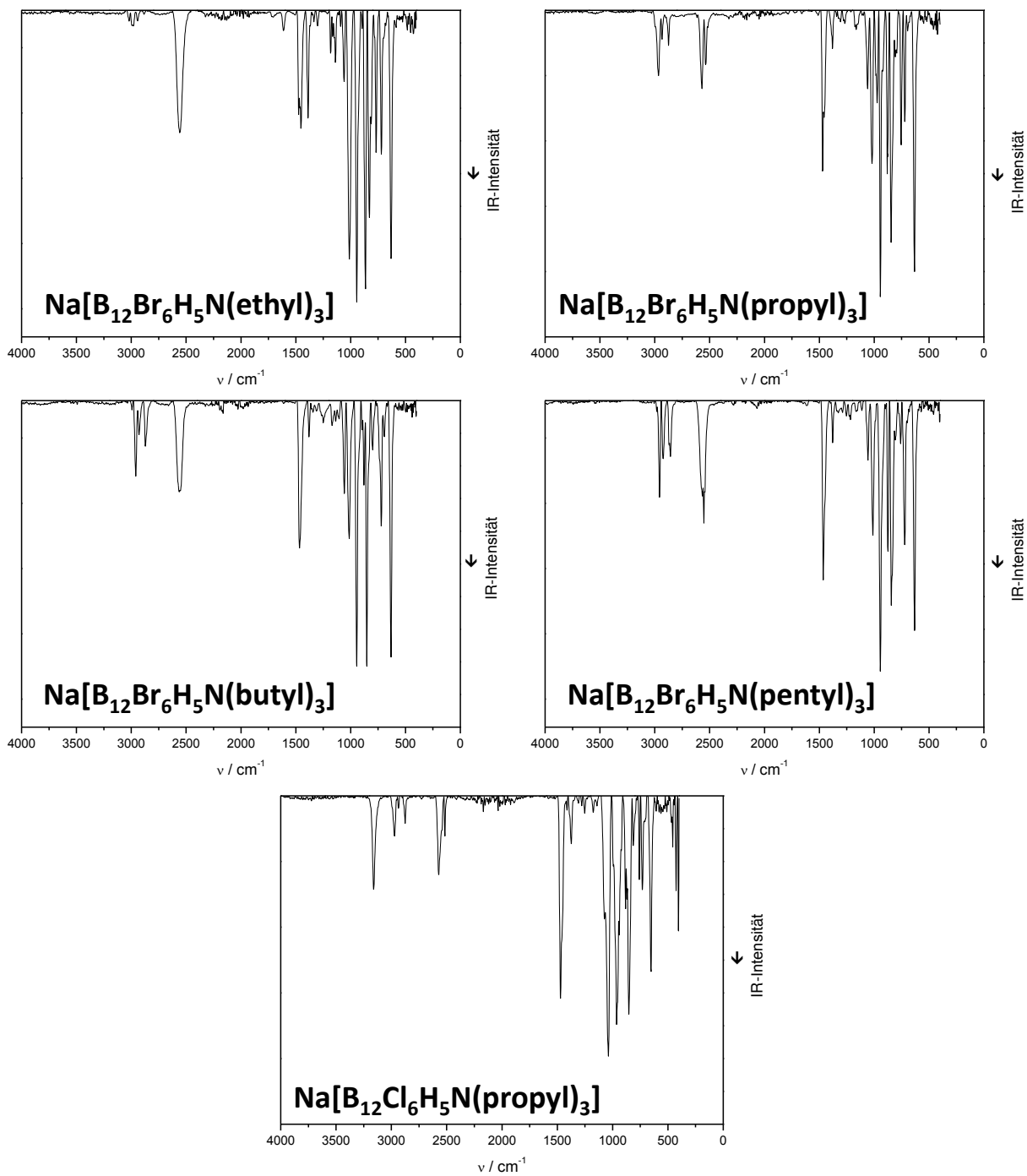


Abbildung 4.38: IR-Spektren (ATR-Diamant, oben) von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  (R = ethyl – pentyl) und  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ .



Tabelle 4.6: Charakteristische IR-Bandenlagen von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}]$  (R = ethyl – pentyl) und  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ .

Anion	$\nu_{\text{CH}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{BH}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{BX}} / \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{BBX}} / \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{NCH}_2} / \text{cm}^{-1}$
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$	2959, 2930, 2871	2563	1058	632	1474
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$	2965, 2934, 2875	2571	1060	632	1470
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]^-$	2959, 2930, 2870	2563	1058	632	1466
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]^-$	2957, 2924, 2857	2565	1056	632	1464
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$	2970, 2875	2571	1041	652	1470

Ebenfalls zuordnen lassen sich die  $\delta_{\text{BBX}}$ - und die  $\nu_{\text{BX}}$ -Banden. Erstere liegen wie erwartet für die bromierten Anionen bei geringerer Wellenzahl ( $632 \text{ cm}^{-1}$ ), verglichen mit dem chlorierten Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  ( $652 \text{ cm}^{-1}$ ). Dies lässt sich auf die deutlich größere Masse der Bromatome zurückführen. Bezüglich der  $\delta_{\text{BX}}$  Banden sind die Werte der  $\delta_{\text{BBr}}$  Banden ( $1056\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$ ) überraschenderweise bei etwas höheren Wellenzahlen zu finden, als die Werte der  $\delta_{\text{BCl}}$  Bande ( $1041 \text{ cm}^{-1}$ ). Die intensiven Banden knapp unterhalb von  $1500 \text{ cm}^{-1}$  kennzeichnen die Deformationsschwingungen der Alkylgruppen. Diese liegen bei  $1470 \text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  und  $1464 - 1474 \text{ cm}^{-1}$  für die bromierten Anionen (siehe Tabelle 4.6). Die weiteren, teilweise intensiven Banden unterhalb von  $1250 \text{ cm}^{-1}$  können nicht eindeutig zugeordnet werden. Dies betrifft auch die Zuordnung der  $\nu_{\text{CN}}$  Bande zur Verifizierung der C-N Bindungsknüpfung als Folge der Alkylierung.

#### 4.2.3.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften wurden wie in Kapitel Kapitel 3 die  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ -Salze der zuvor synthetisierten Anionen verwendet. Dazu wurden die thermischen Stabilitäten mit Hilfe von TGA (Thermogravimetrische Analyse) untersucht. Die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde durch optische Schmelzpunktbestimmung durchgeführt. Die  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ -Salze wurden nach den Gleichungen 4.4-4.5 hergestellt.



(R = ethyl - pentyl)



Die Kurven der erhaltenen thermogravimetrischen Messungen sind in Abbildung 4.39 aufgetragen. Ein zusammenfassender Vergleich der Messwerte ist in Tabelle 4.6 gezeigt.

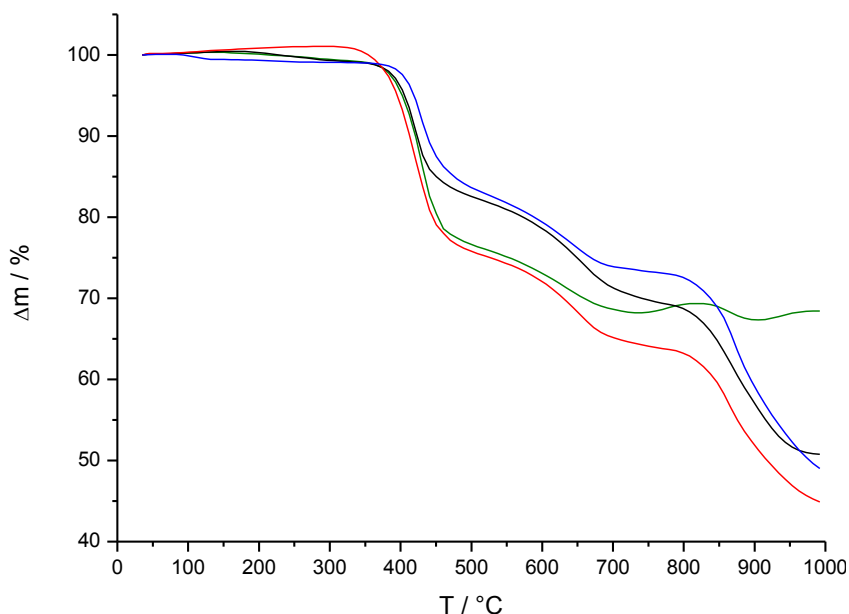


Abbildung 4.39: Thermogravimetrische Messung von  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ ,  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]$ ,  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  und  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]$ .

Die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen verlief nicht ohne Komplikationen. Alle Proben quollen im Korundtiegel stark auf. Damit ist unter anderem die plötzliche Massenzunahme ab 750 °C im Thermogramm von  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  zu erklären. Da die Messungen unter inerten Bedingungen durchgeführt wurden, sollte eine Massezunahme, beispielsweise durch die Oxidation der Probe durch Sauerstoff verhindert werden. Das Aufquellen der Probe führte zu Bewegungen des Tiegels auf der hoch empfindlichen Waage, was diesen ungewöhnlichen Effekt hervorrief. Wiederholungsmessungen ergaben identische Ergebnisse. Für die Probe  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]$  konnte aus diesem Grund kein verwertbares Ergebnis erhalten werden (siehe Tabelle 4.7). Für

das mit Pentylketten substituierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]^-$  korreliert der experimentell ermittelte Massenverlust der ersten Stufe sehr gut mit dem berechneten Wert für die Abspaltung aller drei Pentylgruppen. Die Diskrepanz zwischen dem berechneten Wert und dem experimentellen Wert vergrößert sich mit der Abnahme der Kettenlänge von Propyl zu Ethyl. In beiden Fällen ist der beobachtete Massenverlust größer als der berechnete. Dies kann ebenfalls auf das Aufquellen der Proben zurückgeführt werden. Da im Falle der Ethylsubstituenten deren prozentualer Anteil an der Gesamtmasse der Probe am geringsten ist, ist der Fehler folglich am größten.

Tabelle 4.7: Vergleich der thermoanalytischen Daten von  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  und  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  (R = ethyl - pentyl).

Verbindung	<i>Smp</i> / °C <sup>a</sup>	experimenteller Massenverlust / % <sup>b</sup>	theoretischer Massenverlust / % <sup>c</sup>	<i>T<sub>D</sub></i> / °C <sup>d</sup>
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$	65 - 78	20.17	19.64	371
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]$	125-135	15.96	9.88	388
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$	80-85	16.94	13.98	348
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]$	65	-	-	-
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]$	57-70	25.91	21.12	339

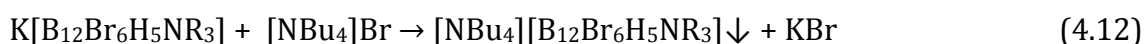
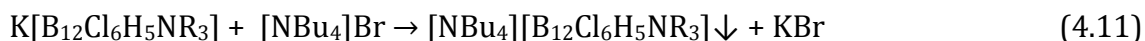
<sup>a</sup> Die optischen Schmelzpunkte wurden mit einem Stuart SMP10 Schmelzpunktmessgerät bestimmt. <sup>b</sup> Massenverlust für den jeweils ersten Zersetzungspunkt für den Verlust der Alkylketten der Ammonio-Gruppe, basierend auf den TGA-Messungen. <sup>c</sup> Theoretischer Massenverlust berechnet für den Verlust der Alkylketten der Ammonio-Gruppe. <sup>d</sup> Zersetzungstemperatur

Die ermittelte Wert für das, in Relation zu den bromierten Anionen, leichte chlorierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  korreliert daher am besten mit dem berechneten Wert. Die aus den Thermogrammen erhaltenen Zersetzungspunkte zeigen bezüglich der Kettenlänge der organischen Fragmente ein klares Muster. Am stabilsten ist das Anion  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$ , welches sich ab 388 °C zersetzt. Danach nimmt die thermische Stabilität ab und liegt bezüglich des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]^-$  Anions bei 339 °C. Werden die thermischen Stabilitäten der Anionen in Abhängigkeit des substituierten Halogens betrachtet, so ist das Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  mit einem Zersetzungspunkt von 371 °C in Relation zum

Anion  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  mit einem Zersetzungspunkt von 348 °C deutlich stabiler. Für eine eindeutige Aussage in dieser Hinsicht müsste allerdings eine ebenso große Anzahl von chlorierten Anionen untersucht werden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die Schmelzpunkte zeigen ein ähnlich klares Muster. Innerhalb der Messreihe der bromierten Anionen nehmen die Schmelzpunkte mit zunehmender Länge der organischen Substituenten am Cluster ab. So ist der Schmelzpunkt des mit Pentylketten substituierten Anions mit 57 °C deutlich geringer als jener des mit Ethylgruppen substituierten Anions. Den niedrigsten Schmelzpunkt weist die Verbindung  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  mit 65 °C auf. Somit lassen sich mit Ausnahme von  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]$  alle Verbindungen als Ionische Flüssigkeiten klassifizieren. Verglichen mit den Schmelzpunkten der Verbindungen  $[\text{C}_6\text{mim}]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl) liegen die Schmelzpunkte hier deutlich niedriger. Dies deckt sich mit den Erwartungen für die  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ -Salze einfach negativ geladener *closo*-Dodecaboratanionen. Überraschenderweise besitzt auch hier die Verbindung  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ , welches das kleinste Anion der untersuchten Salze besitzt, den niedrigsten Schmelzpunkt. Verglichen mit literaturbekannten Ionischen Flüssigkeiten, bestehend aus einfach negativ geladenen Borclustern, zeigen die in diesem Kapitel hergestellten Verbindungen gute Ergebnisse. So betragen die Schmelzpunkte von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}\text{ethyl}]$  und  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}\text{Bu}]$  106 bzw. 55 °C,<sup>79</sup> von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]$  und  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{propylCB}_{11}\text{H}_{11}]$  122 bzw. 45 °C,<sup>80</sup> und von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{ethyl})_3]$  und  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{dodecyl})_3]$  128 bzw. 25 °C.<sup>63</sup> Weitere Untersuchungen wichtiger Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten, wie die Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur, könnten in zukünftigen Arbeiten erfolgen.

#### 4.2.3.4 Elektrochemische Untersuchungen

Zur Messung der elektrochemischen Stabilität der Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$  (R = ethyl - pentyl) wurden deren Tetrabutylammoniumsalze nach den Gleichungen 4.11-4.12 aus wässriger Lösung hergestellt und nach der Filtration im Vakuum getrocknet.



Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Leitsalz wurde  $[\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$  verwendet (0.1 M in Acetonitril). Die Vorteile bei der Wahl dieses Leitsalzes wurden bereits in Kapitel 3.3.2.5 bezüglich der elektrochemischen Untersuchungen von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$  beschrieben. Ebenso die Eigenschaften von Acetonitril als Lösungsmittel. Es wurde eine Platin-Arbeits Elektrode verwendet.

In den Abbildungen 4.40 und 4.41 sind die Cyclovoltammogramme und die Square-Wave-Voltammogramme von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  (R = ethyl - pentyl) und  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  dargestellt.

Die Prozesse ab 2.5 V können auf Reaktionen des Lösungsmittels unter diesen Bedingungen zurückgeführt werden. Da die Messungen in einem Bereich von -0.1 – 3.5 Volt stattfanden, wurde das elektrochemische Fenster von Acetonitril überschritten.<sup>131</sup> Diese Prozesse sind damit vernachlässigbar. In allen Fällen zeigen sich innerhalb des elektrochemischen Fensters von Acetonitril deutlich weniger Prozesse, als in den Voltammogrammen der alkoxylierten Cluster (siehe Kapitel 3.3.2.5). Grundsätzlich ist für jede Verbindung ein Oxidationspeak erkennbar. Diese Oxidationen sind für jeden Fall irreversibel und lassen sich auf die erste Oxidationsstufe der Anionen zurückführen. Das Oxidationspotential für die erste Oxidationsstufe des Anions der Verbindung  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  beträgt 2.21 V vs.  $\text{Fc}^{0/+}$ . Für die Anionen der Verbindungen  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  (R = ethyl - pentyl) wurden Werte von 2.05 – 2.15 V vs.  $\text{Fc}^{0/+}$  gemessen. Die Werte sind in Tabelle 4.8 vergleichend zusammengefasst.

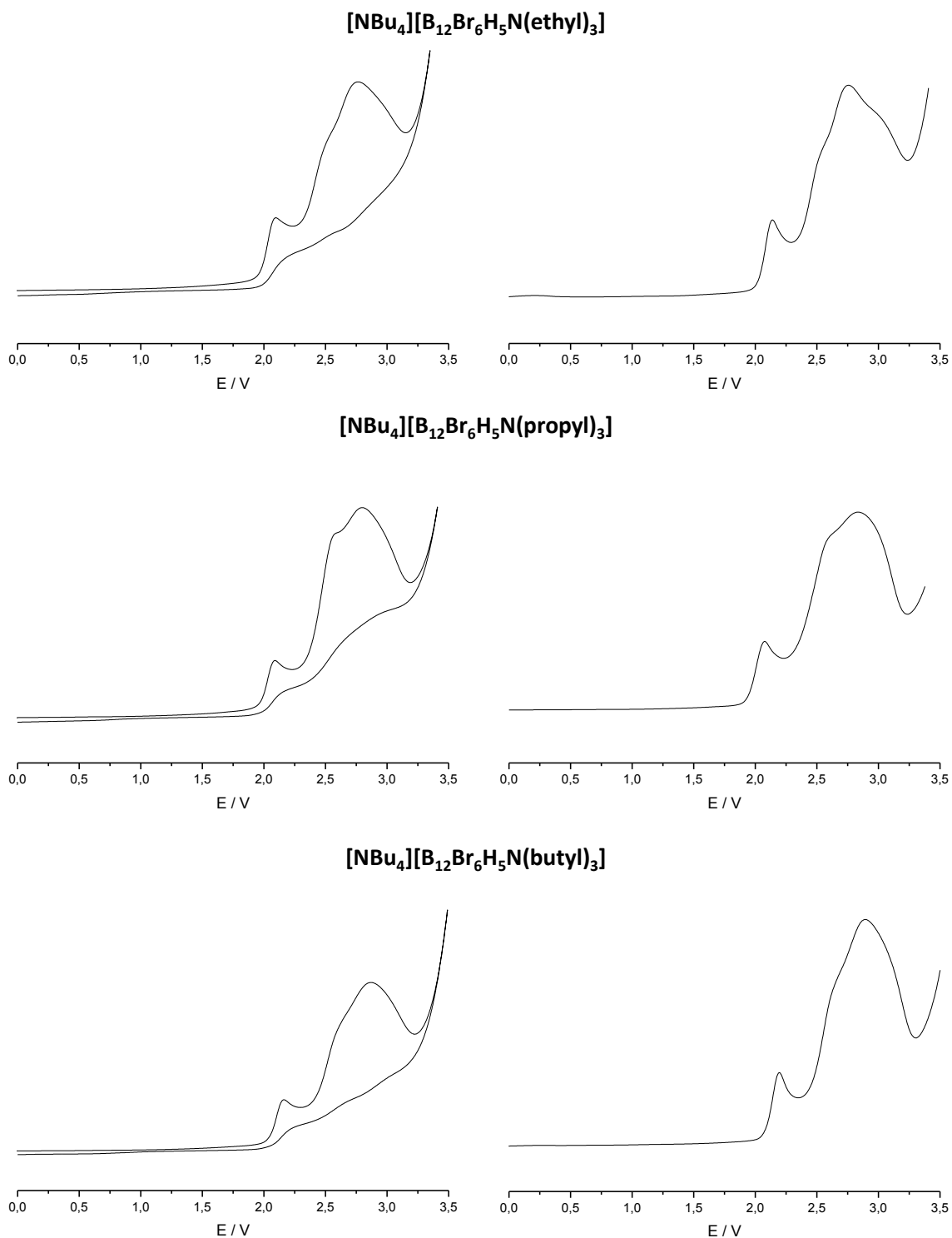


Abbildung 4.40: Cyclovoltamogramme ( $v = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , links) und Square-Wave-Voltamogramme ( $v = 0.125 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , rechts) von [NBu<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(butyl)<sub>3</sub>] (unten), [NBu<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>] (Mitte) und [NBu<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>] (oben) in Acetonitril bei Raumtemperatur mit 0.1 M [NBu<sub>4</sub>][AsF<sub>6</sub>] als Leitsalz an einer Platin-Arbeits Elektrode.

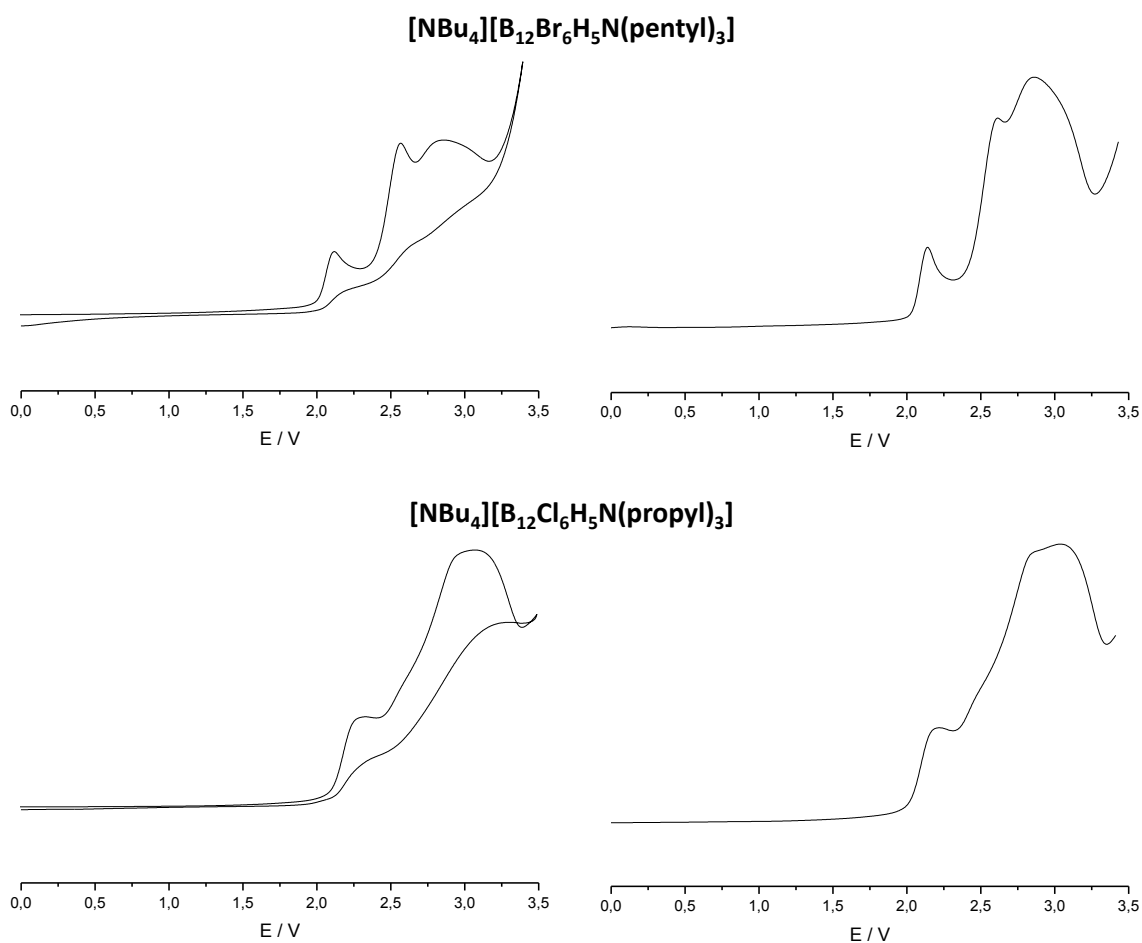


Abbildung 4.41: Cyclovoltamogramme ( $v = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , links) und Square-Wave-Voltamogramme ( $v = 0.125 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , rechts) von  $[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  (unten) und  $[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]$  (oben) in Acetonitril bei Raumtemperatur mit  $0.1 \text{ M } [\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$  als Leitsalzan einer Platin-Arbeits Elektrode.

Demnach ist das chlorierte Anion innerhalb der gesamten Messreihe am stabilsten gegen elektrochemische Oxidation. Innerhalb der Messreihe der bromierten Anionen sticht das  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  Anion mit einem zwischen  $0.06$  und  $0.1 \text{ V}$  höheren Oxidationspotential etwas heraus. Insgesamt lassen sich hier aber keine nennenswerten Unterschiede feststellen.

Die erhaltenen Oxidationspotentiale ergeben im Vergleich mit literaturbekannten Daten die klare Tendenz wieder, dass typverwandte Monoanionen auf Basis halogener Carborate eine etwas größere Oxidationsstabilität besitzen. Allerdings ist den Werten ebenfalls zu entnehmen, dass die teilbromierten Carboratanionen die kleinsten Oxidationspotentiale besitzen. So ist das

Oxidationspotential des  $[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$  Anions in flüssigem  $\text{SO}_2$  mit 2.29 V um lediglich 0.8 V höher als das des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  Anions.

Tabelle 4.8: Gemessene Oxidationspotentiale (vs.  $\text{Fc}^{0/+}$ ) von  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  (R = ethyl - pentyl) und  $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  in Acetonitril bei Raumtemperatur im Vergleich mit literaturbekannten Daten (gemessen in flüssigem  $\text{SO}_2$ )

Anion	$E_p^{a1}$ vs. $\text{Fc}^{0/+}$ / V (CV)	$E_p^{a1}$ vs. $\text{Fc}^{0/+}$ / V (SWV)
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$	2.21	2.18
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$	2.05	2.07
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$	2.15	2.19
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]^-$	2.08	2.12
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]^-$	2.09	2.12
$[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ , (in $\text{SO}_2$ ) [137]	2.85	2.85
$[\text{MeCB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ , (in $\text{SO}_2$ ) [137]	2.78	2.79
$[\text{HCB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ , (in $\text{SO}_2$ ) [137]	2.76	2.76
$[\text{HCB}_{11}\text{Br}_6\text{H}_5]^-$ , (in $\text{SO}_2$ ) [137]	-	2.63
$[\text{HCB}_{11}\text{Br}_6\text{Me}_5]^-$ , (in $\text{SO}_2$ ) [137]	2.29	2.27
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$ , (in $\text{SO}_2$ ) [139]	2.59	-

Quantenmechanische Berechnungen der Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der vermessenen Anionen könnten einen genaueren Aufschluss über die elektrochemischen Prozesse liefern. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

#### 4.2.3.5 Untersuchungen zur Löslichkeit der Natriumsalze von $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$ (R = ethyl - pentyl) und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$

Das in der dieser Arbeit unter anderem im Rahmen der Kristallstrukturanalyse erwähnte Clusteranion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  fand bereits Anwendung bei der Aktivierung von Gold(I)-Katalysatoren.<sup>64</sup> Bei den von Kirsch et al. durchgeführten Reaktionen kam Dichlormethan als Lösungsmittel zum Einsatz. Neben  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]$  wurden auch die Natriumsalze von  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (X = H, F - I) sowie  $\text{M}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (M = Li, K, Cs) eingesetzt. Lediglich im Fall von



Na[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(methyl)<sub>3</sub>] konnten zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. In allen anderen Fällen wurde der geringe Umsatz hauptsächlich auf Löslichkeitsprobleme des Aktivatorsalzes zurückgeführt. Daher ist ein weiteres Ziel, einfach negativ geladene Borcluster zu designen, deren Natriumsalze eine bessere Löslichkeit in Dichlormethan aufweisen. Dafür eignet sich die Ammoniogruppe durch ihre Möglichkeit zur Trialkylierung. Durch das Einbringen unpolarer Alkylketten sollte eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit in Dichlormethan erreicht werden. Dies wurde mit den in diesem Kapitel synthetisierten teilbromierten Clusteranionen untersucht. Die Natriumsalze wurden nach Gleichung 4.3 (siehe Kapitel 4.2.3.2, Infrarot-Spektroskopie) hergestellt.

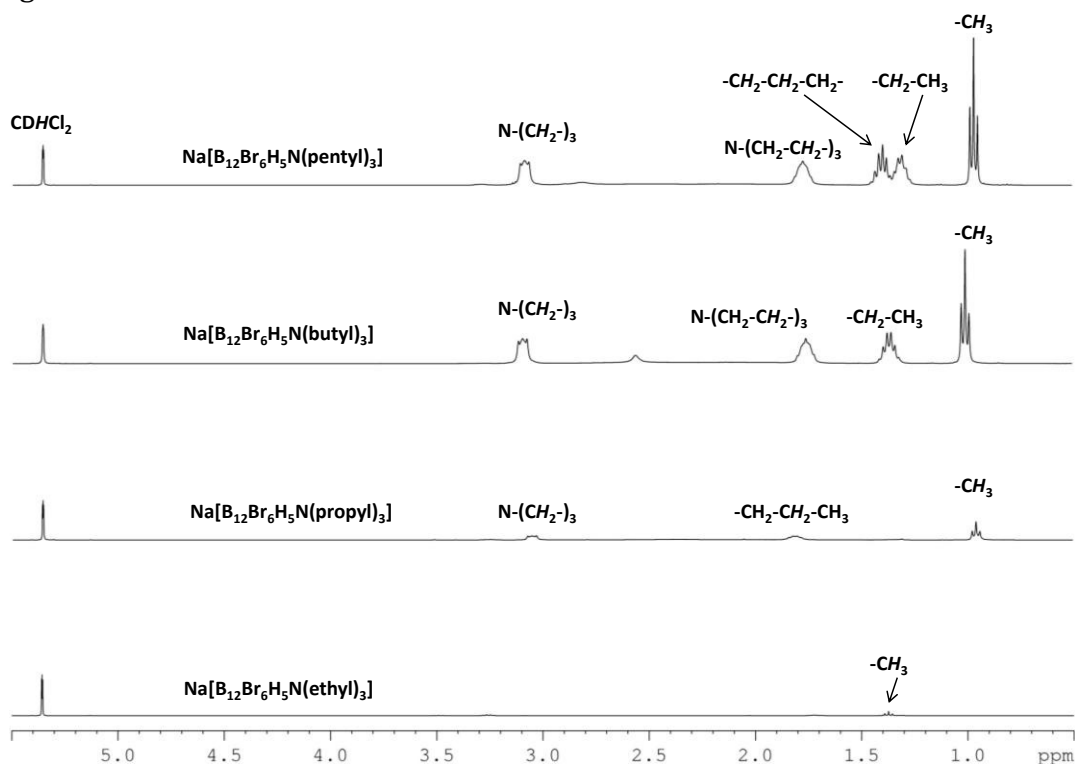


Abbildung 4.42: <sup>1</sup>H-NMR Spektren (400.13 MHz, 298 K) von Na[B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NR<sub>3</sub>] (R = ethyl – pentyl] in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Für alle Messungen wurden 0.04 mmol des jeweiligen Salzes in 0.5 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (95 Atom-% Din) in einem handelsüblichen NMR-Röhrchen gelöst. Um eine gesättigte Lösung zu erhalten wurden die Röhrchen für 30 Minuten in ein Ultraschallbad gegeben, wobei das Wasser leicht erwärmt wurde. Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren dieser

Salze in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  sind in Abbildung 4.42 gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die einzelnen Spektren auf das Signal des Lösungsmittels normiert. Gut zu erkennen ist, dass die Protonensignale der Alkylketten der Verbindung  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]$  hin zur Verbindung  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]$  intensiver werden. So ist für das Salz mit der kürzesten Kette nur ein sehr schwaches Protonensignal der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu erkennen. Die stickstoffgebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei 3.22 ppm ist auf Grund der Normierung der Spektren auf das Lösungsmittelsignal nicht mehr zu sehen. Bei der Verbindung  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$  ist bereits eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit zu beobachten. Eine weitere sprunghafte Erhöhung der Löslichkeit wird bei einer nochmaligen Verlängerung der Alkylketten um eine Methylengruppe erzielt. Die beste Löslichkeit besitzt die Verbindung  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]$ , zu erkennen am intensiven Protonensignal der  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Die über Integration der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren berechneten Löslichkeiten sind in Tabelle 4.9 wiedergegeben.

Tabelle 4.9: Löslichkeiten von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  (R = ethyl – pentyl) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Verbindung	Löslichkeit* /	
	$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]$	0.04	0.03
$\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$	0.22	0.17
$\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]$	0.89	0.73
$\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]$	1.13	0.98
$\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]$	0.02	0.01

\* Angaben zur Berechnung der Löslichkeiten befinden sich im Anhang A3.

Diese spiegeln klar die mit  $0.04 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  sehr geringe Löslichkeit von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]$  wieder. Diese steigt rapide mit der Länge der Alkylketten am Cluster an. So besitzt die Verbindung  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]$  mit  $1.13 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  die eine um zwei Größenordnungen höhere Löslichkeit in der Reihe der untersuchten Verbindungen. Dies sind deutlich bessere Werte als für die Verbindung  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]$ , welche mit einer Löslichkeit von nur  $0.02 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  die

geringste Löslichkeit besitzt. Die erhaltenen Werte für die Löslichkeiten der Verbindungen  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  ( $\text{R} = \text{propyl} - \text{pentyl}$ ) in Dichlormethan stellen damit eine deutliche Verbesserung gegenüber der Löslichkeit von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]$  dar. Die Verbesserung der Löslichkeiten in Dichlormethan der Natriumsalze von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$  gegenüber  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]$  macht diese Salze damit auch für präparative Zwecke, wie in der Einleitung dieses Unterkapitels erwähnt, interessant.

#### 4.2.4 Kristallstrukturen von $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_7\text{H}_4\text{N}(\text{propyl})_3]$ ,

$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$  ( $\text{R} = \text{ethyl} - \text{propyl}$ ) und

$\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]$

Zur röntgenographischen Strukturbestimmung der Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$  ( $\text{R} = \text{ethyl} - \text{pentyl}$ ) und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  wurden die Triethylammoniumsalze aus wässriger Lösung nach den Gleichungen 4.6 - 4.7 hergestellt (siehe Kapitel 4.2.3.1 NMR-Spektroskopie). Einkristalle von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ , und  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_7\text{H}_4\text{N}(\text{propyl})_3]$  konnten anschließend durch Gasphasendiffusion von Diethylether in gesättigte Lösungen dieser Salze in Acetonitril erhalten werden. Von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]$  und  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]$  konnten lediglich amorphe Rückstände isoliert werden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Kaliumsalze von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]^-$  in Wasser wurde von Letzterem auch das Natrium Salz nach der Vorschrift in Kapitel 4.2.2 hergestellt. Hier wurden bereits nach dem Entfernen des Lösungsmittels Einkristalle erhalten. Die Messungen wurden bei 120 K durchgeführt, mit Ausnahme von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]$ . Auf Grund der langen Messzeit fand die Messung bei Raumtemperatur statt. Die Kristallstrukturen von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ , sowie die Strukturen der Anionen von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_7\text{H}_4\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  sind in den Abbildungen 4.43 - 4.46 dargestellt. Da bezüglich  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{butyl})_3]$  Positionsfehlordnungen des Natriumatoms vorlagen, die eine zufriedenstellende

Verfeinerung der Kristallstruktur sehr erschwert, wurde darauf verzichtet. Bezüglich  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_7\text{H}_4\text{N}(\text{propyl})_3]$  lagen Positionsfehlordnungen von Acetonitrilmolekülen vor, welche keine zufriedenstellende Verfeinerung ermöglichten.

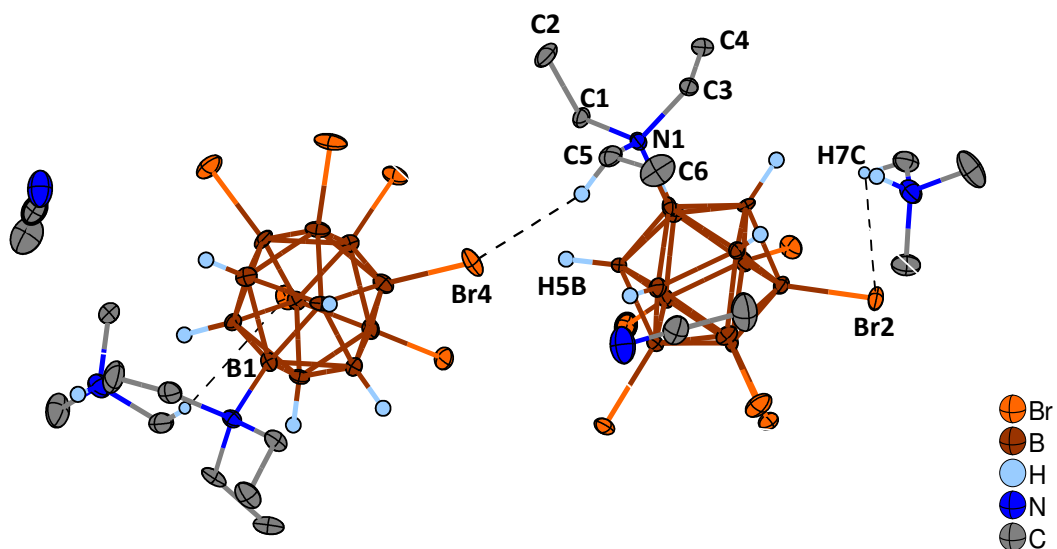


Abbildung 4.43: Ausschnitt der Kristallstruktur von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht vollständig abgebildet.

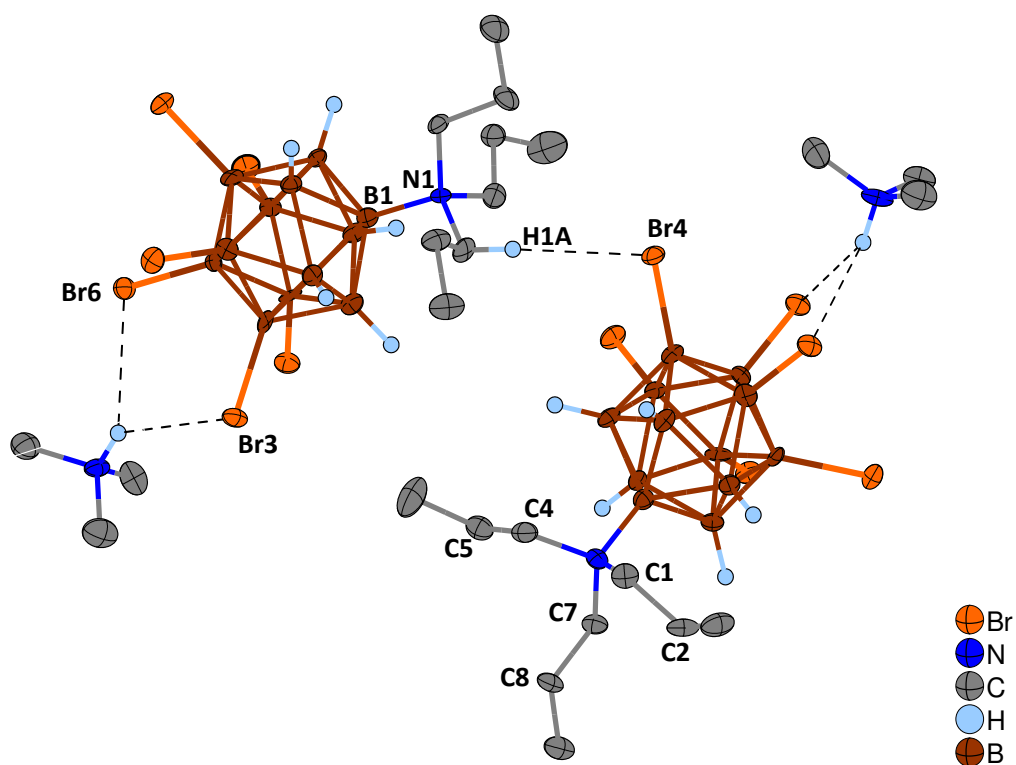


Abbildung 4.44: Ausschnitt der Kristallstruktur von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht vollständig abgebildet.

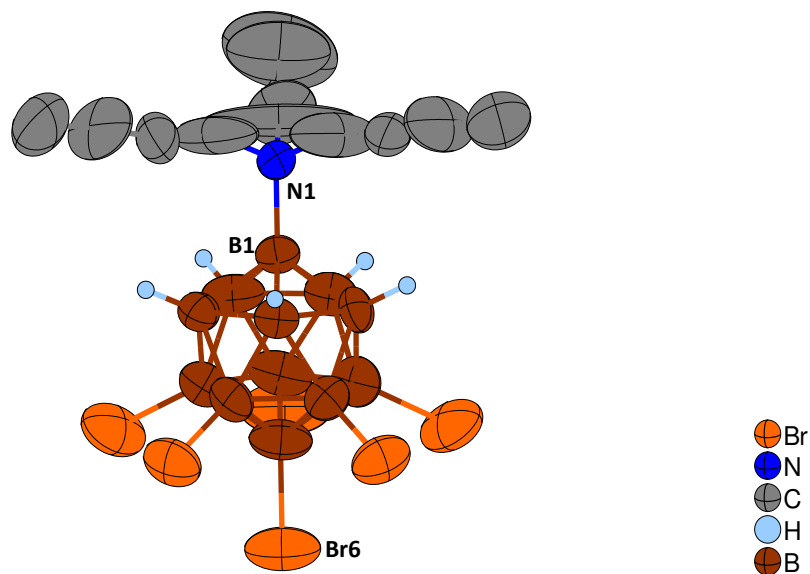


Abbildung 4.45: Struktur des Anions  $[B_{12}Br_6H_5N(\text{butyl})_3]^-$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

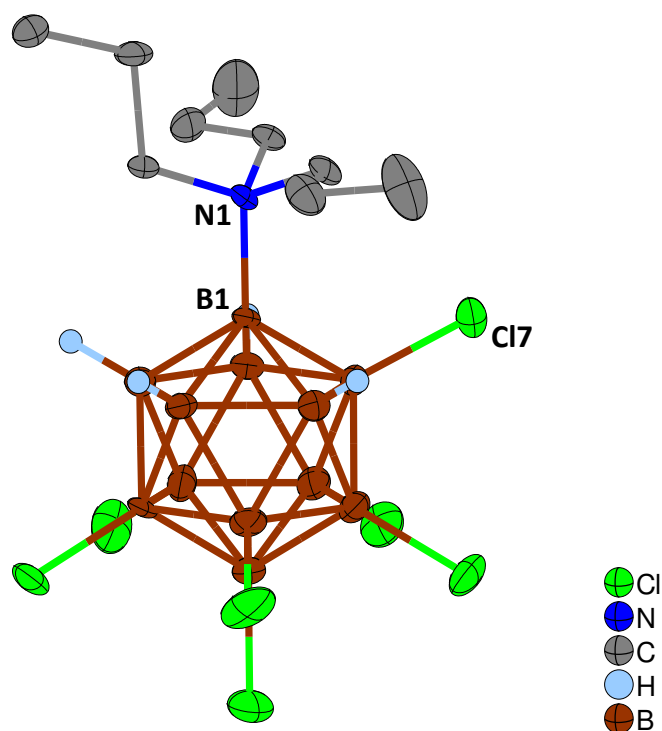


Abbildung 4.46: Struktur des Anions  $[B_{12}Cl_7H_4N(\text{propyl})_3]^-$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

#### 4.2.4.1 [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>] $\cdot$ CH<sub>3</sub>CN und [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]

Die Verbindung [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>] $\cdot$ CH<sub>3</sub>CN kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, die Verbindung [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>] in der orthorhombischen Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub>. Die Struktur von [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>] $\cdot$ CH<sub>3</sub>CN wurde als Zwillingsstruktur verfeinert. Für diese Anionen charakteristische Bindungswinkel und Bindungslängen sind in den Tabellen 4.10 – 4.11 zusammengefasst. Bezüglich der verschiedenen Winkel fällt im Anion [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> in der Reihe des Winkeltyps (C-N-C) der vergleichsweise kleine Winkel (C1-N1-C5) mit 105.7(3)° auf. Dies könnte mit der Ausbildung von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen eines Protons am C5 Atom mit dem Br4 Atom eines weiteren Anions zusammenhängen. Der intermolekulare Abstand zwischen dem Br4 Atom und dem H5B Atom ist mit 281.7 pm kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von Brom und Wasserstoff (315 pm). Dies ist auch beim Betrachten des Winkels (C1-N1-C7) des [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> Anions zu beobachten. Hier liegt eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken des H1A Atoms mit dem Br4 Atom eines weiteren Anions vor. Dieser beträgt mit 280.5 pm ebenfalls weniger als die Summe der Van der Waals-Radien. Zusätzlich sind in der Verbindung [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>] Wechselwirkungen des Protons des Trimethylammoniumkations und den Atomen Br3 und Br6 des Anions zu erkennen. Diese betragen 273.6 beziehungsweise 284.1 pm. Somit liegt eine Kation-Anion-Wechselwirkung vor. In der Verbindung [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>] sind ebenfalls schwache Kation-Anion Wechselwirkungen zu erkennen. So beträgt der Abstand des Br2 Atoms und dem H7C Atom des [HNMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Kations 313 pm und ist damit etwas kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Brom und Wasserstoff. Ähnliche Kation-Anion Wechselwirkungen wurden von Doctorovich et al. für das *N*-Butylpyridiniumsalz des [HCB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>]<sup>-</sup> Anions beschrieben.<sup>138</sup>

Tabelle 4.10: Experimentell ermittelte Bindungswinkel der  $[\text{HNMe}_3]^+$ -Salze von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$ .

Anion	Winkel / °		
$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]$	(B1-N1-C1)	(B1-N1-C3)	(B1-N1-C5)
	108.7(3)	111.1(3)	112.0(3)
	(N1-C1-C2)	(N1-C3-C4)	(N1-C5-C6)
	115.7(3)	115.2(3)	117.7(3)
	(C1-N1-C3)	(C1-N1-C5)	(C3-N1-C5)
	111.0(3)	105.7(3)	108.1(3)
$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$	(B1-N1-C1)	(B1-N1-C4)	(B1-N1-C7)
	109.6(5)	110.7(5)	111.4(5)
	(N1-C1-C2)	(N1-C4-C5)	(N1-C7-C8)
	115.8(5)	117.2(6)	114.7(5)
	(C1-N1-C4)	(C1-N1-C7)	(C4-N1-C7)
	106.4(1)	109.5(5)	109.1(5)

Tabelle 4.11: Experimentell ermittelte B-N und C-N Bindungslängen der  $[\text{HNMe}_3]^+$ -Salze von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$ .

Anion	Bindungslängen / pm			
$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	(B1-N1)	(N1-C1)	(N1-C3)	(N1-C5)
	162.0(5)	152.3(5)	151.9(4)	153.4(5)
$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$	(B1-N1)	(N1-C1)	(N1-C4)	(N1-7)
	161.5(9)	154.5(8)	153.1(8)	152.0(8)
$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ [139]	(B1-N1)	gem. (N1-C)		
	160.3	150.2		

Beim Betrachten der Bor-Stickstoff Abstände ist im Vergleich zum elffach chlorierten  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  eine geringe Verlängerung dieser Bindung erkennbar. So beträgt die Länge dieser Bindung innerhalb der Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  162.0(5) beziehungsweise 161.5(9) pm. Für das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  Anion hingegen beträgt der B-N Abstand 160.3 pm.<sup>139</sup> Im Rahmen der Toleranzen kann diese Differenz als vernachlässigbar eingestuft werden. Vergleiche mit weiteren literaturbekannten Daten zeigen für



[NMe<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>] 163.2(11) pm nach den von Welch et al., beziehungsweise 163.7(6) pm nach den von Gabel et al. veröffentlichten Arbeiten.<sup>140,141</sup> Für das Kaliumsalz von [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> wurden experimentelle Werte von 164.6(13) und 163.5(12) pm erhalten.<sup>142</sup> Demnach ist der B-N Abstand im [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(methyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> Anion am kleinsten. Dies könnte mit dem geringeren Raumbedarf der Methylgruppen der Ammonio-Gruppe erklärt werden. Wird die Anzahl der Methylgruppen erhöht, vergrößern sich dementsprechend die sterischen Wechselwirkungen innerhalb der Ammonio-Gruppe und somit der Bor-Stickstoff-Abstand. Das nicht alkylierte Anion [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> weist eine B-N Bindungslänge von 153.1(11) pm auf, was diesen Trend bestätigt.<sup>143</sup> Mit steigendem Alkylierungsgrad der Ammonio-Gruppe vergrößert sich der B-N Abstand.<sup>141</sup> Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen die B-N Abstände von [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> keine nennenswerten Unterschiede. In Tabelle 4.12 sind die gemittelten Bor-Bor- und Bor-Brom Abstände von [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>] und [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>] mit denen von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(octyl)] und [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(methyl)<sub>3</sub>] verglichen.

Tabelle 4.12: Experimentell ermittelte B-B und B-Br Bindungslängen der Verbindungen [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]·CH<sub>3</sub>CN, [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>], [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(dodecyl)] und [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(methyl)<sub>3</sub>]·3CH<sub>3</sub>CN.

Bindungslänge / pm	[B <sub>12</sub> Br <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(ethyl) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[B <sub>12</sub> Br <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(propyl) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> O-octyl] <sup>2-</sup>	[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> N(methyl) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
gem. B1 – B(2-6)	178.5	179.0	181.6	181.6 [139]
gem. B(2-6) – B(2-6)	178.7	179.9	178.1	179.4 [139]
gem. B(2-6) – B(7-11)	177.2	177.4	178.7	179.9 [139]
gem. B(7-11) – B(7-11)	177.0	177.5	178.1	177.8 [139]
gem. B(7-11) - B12	178.1	178.5	178.7	178.2 [139]
gem. B(2-6) - Br	-	-	195.1	-
gem. B(7-11) - Br	197.1	197.0	195.7	-
gem. B12 - Br	195.4(4)	195.4(7)	194.8(4)	-

Es fällt auf, dass die gemittelten B-B Abstände der teilbromierten Anionen mit 177.9 und 178.5 pm in [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> etwas kürzer sind, als in [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O-octyl]<sup>2-</sup> und [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(methyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> mit 179.0 und 179.4 pm. In K<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] beträgt der gemittelte Wert 177.6 pm, in [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]

178.1 pm.<sup>56</sup> Werden die unterschiedlichen Arten der B-B Bindungen innerhalb der teilbromierten Anionen genauer betrachtet, so sind die Abstände im oberen Fünfring (B(2-6)) um 1.7 – 2.4 pm länger als im unteren Fünfring (B(7-11)). Dieser Trend wird ebenfalls im Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  beobachtet. Zurückführen lässt sich diese Beobachtung darauf, dass die Methylgruppen zu einer abstoßenden Wechselwirkung mit den Chloratomen am oberen Fünfring führen. In den teilbromierten Clustern sind jedoch keine Bromatome am oberen Fünfring vorhanden. Es könnte darauf geschlossen werden, dass durch die größeren Ethyl- und Propylgruppen, welche die entscheidende Rolle tragen, ebenfalls eine sterische Abstoßung auftritt. So liegen die B-H...H-C Abstände zwischen 217.0-269.3 pm für  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$  und zwischen 208.9-283.2 pm für  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$ . Die Summe der van der Waals-Radien von zwei Wasserstoffatomen beträgt 240 pm.<sup>144</sup> Dies weist auf die Ausbildung von „nicht klassischen Wasserstoffbrückenbindungen“ („Dihydrogen bonds“) zwischen den hydridischen (negativ polarisierten) Wasserstoffatomen am Borcluster und den protonischen (positiv polarisierten) Wasserstoffatomen der Alkylsubstituenten hin.<sup>145</sup> Diese Beobachtung ist innerhalb der Kristallstrukturen von *closo*-Borclustern nicht unbekannt.<sup>146</sup> Damit ließen sich auch die um 0.4-0.5 pm längeren Abstände des B1 Atoms zum benachbarten Fünfring (B(2-6)) im Vergleich zum Abstand des B12 Atoms zum benachbarten Fünfring (B(7-11)) erklären. Die B-Br Abstände sind mit 197.0-197.1 pm im unteren Fünfring um 1.6-1.7 pm länger, als vom antipodalen B12 Atom zu dessen benachbartem Bromatom. Verglichen mit den gemittelten B-Br Abständen in  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  von 195.4 pm liegt hier eine Verlängerung vor. Auch im Vergleich mit dem  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]^{2-}$  Dianion werden größere B-Br Bindungsabstände erhalten. So beträgt der gemittelte B-Br Abstand in dessen Fall im unteren Fünfrings 195.7 pm und jener der B12-Br Bindung 194.8 pm. Die Alkylierung der Ammoniogruppe mit aliphatischen Alkylgruppen in Verbindung mit der Bromierung der unteren Hälfte des Borclusters führt also bezüglich der Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  sowohl zu einer Vergrößerung der B-B als auch der B-Br Abstände. Dies allerdings nicht in so großer Intensität wie im Fall des elffach chlorierten  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$  Anions.

#### 4.2.4.2 $K[B_{12}Br_6H_5N(\text{propyl})_3]$ und $[HNMe_3][B_{12}Cl_7H_5N(\text{propyl})_3]$

Wie bereits im Eingang des Kapitels 4.2.4 verdeutlicht, war es bezüglich der Verbindungen  $Na[B_{12}Br_6H_5N(\text{butyl})_3]$  und  $[HNMe_3][B_{12}Cl_7H_4N(\text{propyl})_3]$  auf Grund von Positionsfehlordnungen nicht möglich, deren Kristallstrukturen zufriedenstellend zu verfeinern. Die Struktur des Anions  $[B_{12}Br_6H_5N(\text{butyl})_3]^-$  ist in Abbildung 4.45 lediglich als weiterer Beweis für dessen erfolgreiche Synthese gezeigt. Die großen Schwingungsellipsoide resultieren aus der Tatsache, dass die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Auf eine weitere Diskussion wird hier erachtet.

An der Struktur des Anions  $[B_{12}Cl_7H_5N(\text{propyl})_3]^-$  ist dennoch eine Besonderheit zu beobachten, auf welche an dieser Stelle eingegangen werden soll.

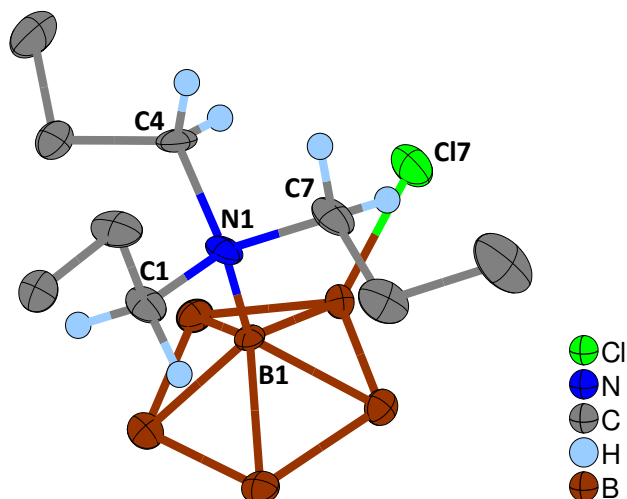


Abbildung 4.47: Vergrößerte Darstellung der Ammoniumgruppe des Anions  $[B_{12}Cl_7H_4N(\text{propyl})_3]^-$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert, bor- und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht vollständig abgebildet.

In Kapitel 4.2.3.1 wurde bereits erwähnt, dass die Existenz von zwei Signalen für die Protonen der stickstoffgebundenen Methylengruppen im  $^1H$ -NMR Spektrum auf zwei chemisch nicht äquivalente Protonen dieser Methylengruppen hindeutet. Auf Grund des Chloratoms am oberen Fünfring des Borclusters ist eine Rotation der Methylengruppen sterisch gehindert, und somit sind im resultierenden  $^1H$ -NMR Spektrum zwei Signale zu sehen. Zur Verdeutlichung ist dieser Teil der Kristallstruktur des  $[B_{12}Cl_7H_4N(\text{propyl})_3]^-$  Anions vergrößert dargestellt (siehe

Abbildung 4.47). Die Protonen am C1 Atom unterscheiden sich von jenen an den Atomen C4 und C7. Im Festkörper sind die Methylengruppe, welche das C1 Atom beinhaltet, in Relation zu den Methylengruppen der Atome C4 und C7 um  $90^\circ$  verdreht. Durch das siebte Chloratom am B4 Atom des Clusters ist somit auch in Lösung keine Rotation der Methylengruppen möglich, wodurch als Folge zwei Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zu beobachten sind.

## 5. Versuche zur Verknüpfung von zwei *closo*-Dodecaboratanionen

Neben der Bindung organischer Bausteine an einen einzelnen Borcluster ist auch eine Verknüpfung mehrerer Borcluster durch einen organischen Baustein denkbar. Auf diese Weise ist es anders formuliert möglich, mehrere Borcluster über eine organische Brücke miteinander zu verknüpfen. Dadurch entstehen die im Englischen „rigid rod“ genannten Moleküle. Auf Basis von Carboranen sind „rigid rod“ Moleküle bereits seit langem bekannt. So gelang es Hawthorne et al. zwei *p*-Carborane über eine Ethin- beziehungsweise eine 1,3-Butadiin-Brücke sowie über aromatische Ringe zu verkuppeln.<sup>101,102</sup> Eine direkte Verknüpfung von bis zu vier *p*-Carboraneinheiten ohne die Verwendung organischer Linker über eine Cu-katalysierte Kupplungsreaktion gelang ebenfalls Hawthorne et al.<sup>147</sup> Bezüglich negativ geladener Borcluster wurde im Jahr 2013 von Takita und Uchiyama et al. eine Arbeit publiziert, in welcher die Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen von Monocarba-*closo*-dodecaborat-Anionen mit aromatischen Ringen untersucht wurden.<sup>103</sup> Von der Verknüpfung der zweifach negativ geladenen *closo*-Dodecaborate wurde im Jahr 1998 von Preetz et al. berichtet.<sup>104</sup> In jener Arbeit wurde die Veresterung von Mono- und Dihydroxo-*closo*-dodecaboraten mit organischen und anorganischen Säuredichloriden beschrieben. Weitere Arbeiten unter Verwendung der *closo*-Dodecaborat-Anionen sind bisher unbekannt. Da mit den Anionen  $[B_{12}X_{11}OH]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$ ) und  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  zwei *closo*-Dodecaborate mit einer funktionellen Gruppe vorliegen, bieten sich diese für Versuche zur Kupplung durch eine organische Brücke ebenfalls an.

### 5.1 Kupplungsversuche unter Verwendung von *p*-Xyloldibromid

Mit *p*-Xyloldibromid liegt ein organischer Baustein vor, der zum einen auf Grund von fehlenden vicinalen Protonen nicht zu einer Hoffmann-Eliminierung führen kann (siehe Kapitel 4.1.3). Zum anderen liegt ein planarer Substituent vor,

wodurch sterische Probleme bei der Alkylierung der Ammonio-Gruppe im  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  Anion verringert werden sollten. Mit den Bromatomen an den in 1,4-Position befindlichen Methylengruppen liegen gute Abgangsgruppen vor. Damit stellt *p*-Xyloldibromid ein aussichtsreiches Edukt dar, um zwei der oben genannten Borclusteranionen zu verknüpfen. Dafür wurde für die im Folgenden vorgestellten Arbeiten auf die Erfahrungen in Kapitel 3 zurückgegriffen. Es wurden  $Na[B_{12}Cl_{11}NH_3]$  beziehungsweise  $Na_2[B_{12}Cl_{11}OH]$  oder  $Na_2[B_{12}Br_{11}OH]$  und Xyloldibromid in einem Schlenkkolben eingewogen und in Acetonitril (im Fall von  $Na[B_{12}Cl_{11}NH_3]$ ) oder Dimethylsulfoxid (im Fall von  $Na_2[B_{12}Cl_{11}OH]$  und  $Na_2[B_{12}Br_{11}OH]$ ) suspendiert. Nach fünf Minuten Rühren wurde Kaliumhydroxid hinzugegeben und die Lösung weiter gerührt. Dabei wurden die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur variiert, sowie unter inerten und nicht inerten Bedingungen gearbeitet. Bei den Versuchen mit  $Na_2[B_{12}X_{11}OH]$  wurden direkt nach Zugabe der Base deutliche Farbveränderungen der Reaktionslösungen zu leuchtend gelb/grün beobachtet. Die Reaktionslösungen, welche das Anion  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  enthielten, wurden trüb und nahmen eine schwach gelbe Farbe an. Nach Beendigung der Versuche wurden die Reaktionslösungen jeweils filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rückstände wurden beige bis schwach gelb gefärbte Produkte erhalten. Diese wurden nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden Proben entnommen und massenspektrometrisch analysiert. Diese ergaben, dass bezüglich der  $[B_{12}X_{11}OH]^{2-}$  Anionen keine Reaktion stattgefunden hat. Die Massenspektren der Reaktionen, welche das Anion  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  enthielten, sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

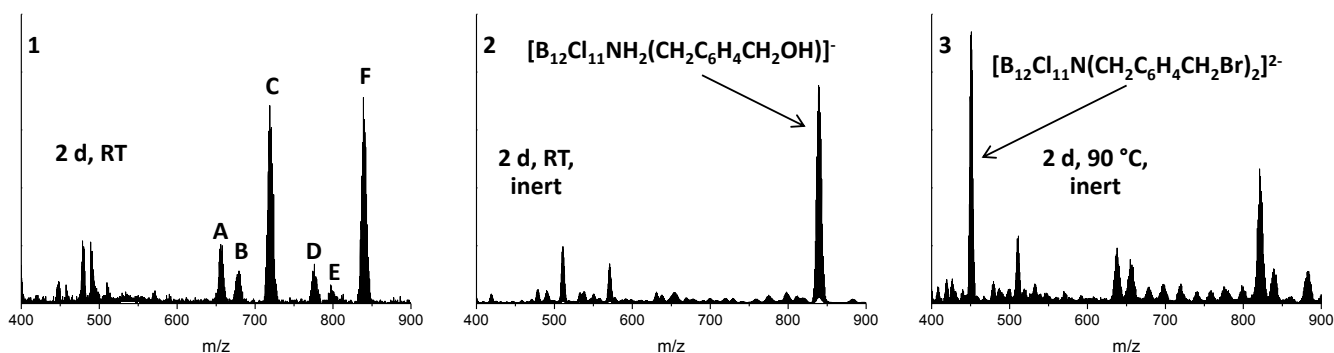


Abbildung 5.1: ESI-Massenspektren (negativer Modus) der Versuche zur Synthese von  $[B_{12}Cl_{11}NH_2CH_2C_6H_4CH_2NH_2B_{12}Cl_{11}]^{2-}$ . Die Reaktionsbedingungen sind in den Spektren angegeben.

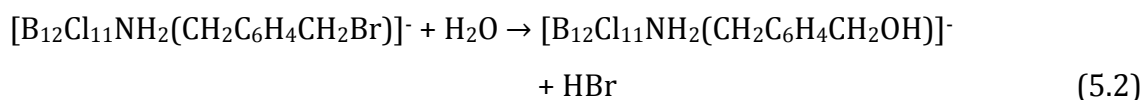
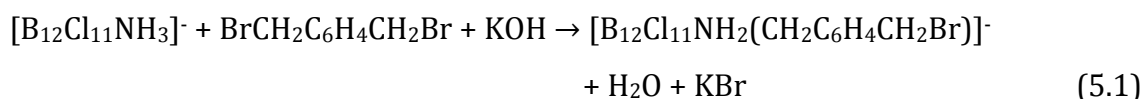
Die Farbveränderungen der Suspensionen sind vermutlich auf Reaktionen des *p*-Xyloldibromids im stark basischen Milieu zurückzuführen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Zuordnungen des „Massenspektrums 1“ in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Zuordnungen der Signale des Massenspektrums 1 (siehe Abbildung 5.1)

Peak	Ion	m/z
A	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})]^-$	657
B	$\{[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})]^{2-} + \text{Na}^+\}^-$	679
C	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})]^-$	719
D	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2]^-$	777
E	$\{[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2]^{2-} + \text{Na}^+\}^-$	799
F	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})]^-$	839

Bezüglich der Reaktionsbedingungen ist zusätzlich zu erwähnen, dass Versuch 1 bei Raumtemperatur unter Normalbedingungen für 2 Tage gerührt wurde, während Versuch 2 unter inerten Bedingungen durchgeführt wurde. Dazu wurde das Reaktionsgefäß vorher ausgeheizt und im Stickstoffgegenstrom befüllt. Es wurde getrocknetes Acetonitril und getrocknetes Kaliumhydroxid verwendet. Versuch 3 wurde bei 90 °C (siedendem Acetonitril) ebenfalls unter inerten Bedingungen durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde Xyloldibromid in zehnfachem molarem Überschuss hinzugegeben. Dies hat den Grund, dass die Zugabe des Borclusters in zweifachem molarem Überschuss, wie es für eine Verknüpfung zweier Cluster sinnvoll ist, zu keiner Reaktion führte. Die Aufarbeitungen sind bereits oben beschrieben. Zur Vereinfachung wird im Folgenden für die auf *p*-Xyloldibromid basierenden Alkylgruppen, welche an die Ammoniogruppe des Clusters gebunden sind, die Bezeichnung „Xylol“ verwendet. Auffällig ist die große Anzahl an Peaks in Massenspektrum 1. Die Hauptprodukte sind das mit einer Xylolgruppe alkylierte Anion C  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})]^-$ ; und das mit zwei Xylolgruppen alkylierte Anion F  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})]^-$ . Im Fall des Letzteren liegt eine Xylolgruppe in hydrolysierten Form vor. Ferner sind zwei weitere Nebenprodukte

zu erkennen. Zum einen das Anion  $A$   $[B_{12}Cl_{11}NH_2(CH_2C_6H_4CH_2)]^-$ , und zum anderen das Anion  $D$   $[B_{12}Cl_{11}NH(CH_2C_6H_4CH_2)_2]^-$ . Durch die Abstraktion eines Protons der Ammonio-Gruppe dieser Monoanionen im Massenspektrometer bilden sich die Dianionen. Mit einem Natriumkation entstehen daraus die Ionenpaare  $B$   $\{[B_{12}Cl_{11}NH(CH_2C_6H_4CH_2OH)]^{2-} + Na^+\}^-$  und  $E$   $\{[B_{12}Cl_{11}N(CH_2C_6H_4CH_2OH)_2]^{2-} + Na^+\}^-$ . Das Natriumkation stammt vom Edukt  $Na[B_{12}Cl_{11}NH_3]$ . Auf Grund der hydrolysierten Xylo-Gruppen wurde Versuch 2 unter inerten Bedingungen durchgeführt. Als Ergebnis konnte ein klareres Massenspektrum erhalten werden, welches aber lediglich das Anion  $[B_{12}Cl_{11}NH(CH_2C_6H_4CH_2OH)(CH_2C_6H_4CH_2Br)]^-$  als Hauptprodukt zeigt. Da während der Verknüpfungsreaktion Wasser entsteht, könnte dies ein Grund für die erneut erfolgte Hydrolyse der Xylo-Gruppe sein. Die Reaktionsgleichungen lassen sich wie folgt formulieren:



Der *in situ* gebildete Bromwasserstoff wird von der überschüssigen Base zu KBr und einem weiteren Molekül Wasser neutralisiert. Die Hydrolyse lässt sich folglich nicht vollständig vermeiden. Ebenso ist eine  $S_N2$ -Reaktion durch die vorhandenen  $OH^-$  Ionen denkbar. Durch die Versuchsdurchführung bei höherer Temperatur konnte das mit zwei Xylo-Gruppen substituierte Anion  $[B_{12}Cl_{11}NH(CH_2C_6H_4CH_2Br)_2]^-$  erzeugt werden. Es ist aber eine größere Anzahl von Nebenprodukten zu erkennen, die nicht identifiziert werden konnten. Grundsätzlich ist festzuhalten, dass auf Grund der schlechten Löslichkeiten der Reaktionsrückstände keine eindeutige Analyse, sowie keine Weiterverarbeitung möglich war. Aus diesem Grund wurde auf weitere Versuche zur Verknüpfung zweier Anionen des Typs  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  beziehungsweise  $[B_{12}X_{11}OH]^-$  verzichtet.



## 5.2 Kupplungsversuche unter Verwendung von Glyoxal

Im Jahr 2014 berichteten Lavallo et al. von der Verknüpfung zweier Mono-carba-*closo*-dodecaborat Anionen  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\text{NH}_2]^-$  unter Verwendung von Glyoxal als Brückenbildner.<sup>148</sup> Besonders von Vorteil bei dieser Syntheseroute ist, dass lediglich Wasser als Nebenprodukt entsteht. Bisher ist in der Literatur nicht bekannt, dass ebenfalls *closo*-Dodecaborate auf diese Weise verknüpft wurden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht (siehe Abbildung 5.2).

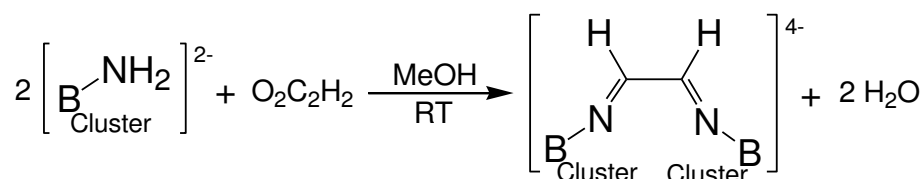


Abbildung 5.2: Theoretisches Reaktionsschema zur Herstellung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NC}_2\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{4-}$  aus  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$  und Glyoxal.

Dazu wurde zunächst das Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_3]^-$  deprotoniert. Zu einer Suspension aus  $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_3]$  in Wasser wurde in zweifachem molaren Überschuss  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zugegeben und die entstandene Lösung durch Erhitzen bis zur Trockene eingengt. Das gebildete  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]$  wurde in Methanol gelöst und eine wässrige Glyoxal-Lösung (40 %-ige Lösung in Wasser, 0.5 eq.) hinzugegeben. Nach drei (Versuch 1) beziehungsweise zwölf Stunden (Versuch 2) Reaktionszeit wurden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im Vakuum entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst. Durch Zugabe von Triethylamin (nach Ansäuern der wässrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure auf  $\text{pH} \approx 3$ ) beziehungsweise  $[\text{NBu}_4]\text{Br}$  wurden sowohl die Triethylammonium- (Versuch 1) als auch die Tetrabutylammoniumsalze (Versuch 2) isoliert. Die gemessenen Massenspektren sind in Abbildung 5.3 zu sehen. Die Peaks sind in Tabelle 5.3 entsprechend zugeordnet. In beiden Spektren ist jeweils ein intensiver Peak C bei  $m/z$  536 zu beobachten, welcher dem protonierten Eduktanion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_3]^-$  zugeordnet werden kann. Ebenfalls nicht umgesetztem Edukt ist der Peak A bei  $m/z$  268 zuzuordnen ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ ). Der Peak B in beiden Spektren bei  $m/z$  273 deckt sich mit dem simulierten Spektrum für das erwartete Produktanion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NC}_2\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{4-}$ . Der Peak D bei  $m/z$  607, welcher ebenfalls in beiden

Spektren zu beobachten ist, könnte auf das Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_3]^-$  schließen lassen, welches die Struktur eines Halbacetals aufweist.

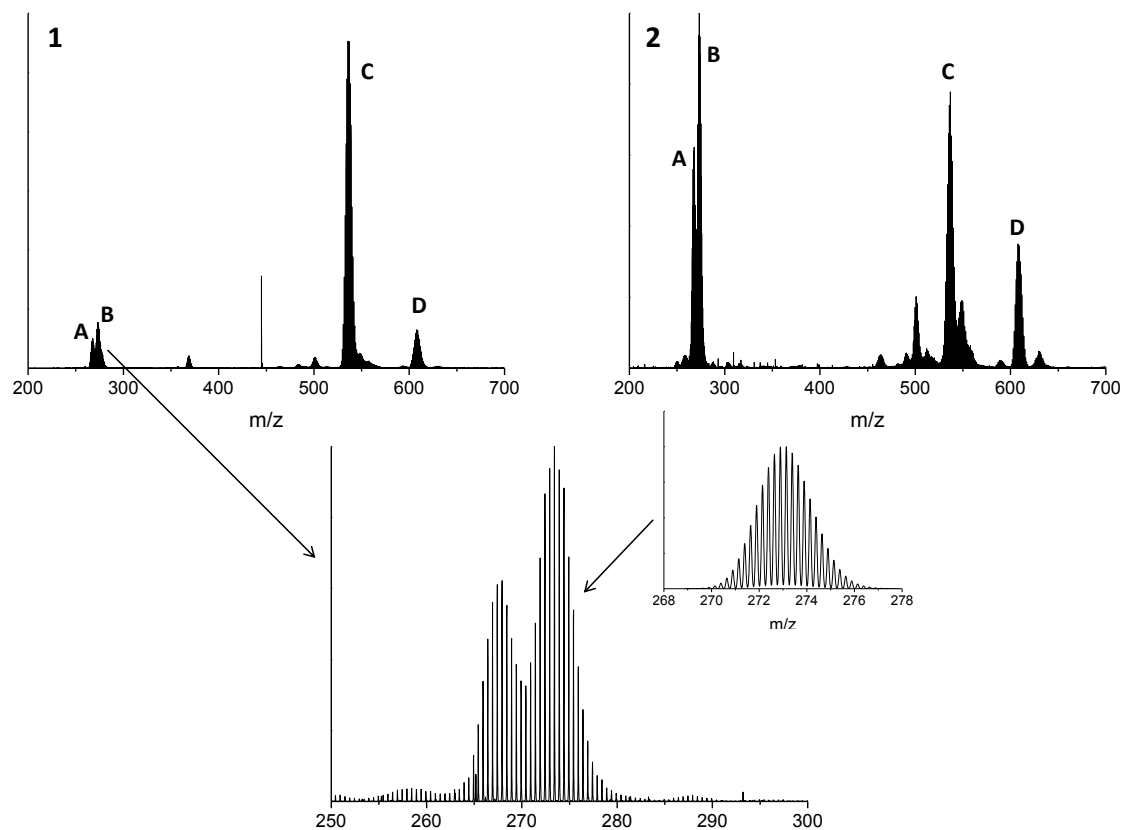


Abbildung 5.3: Oben: ESI-Massenspektren (negativer Modus) der Versuche zur Herstellung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NC}_2\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{4-}$  aus  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$  und Glyoxal. **1.**  $[\text{HNEt}_3]^+$ -Salz (rechts). **2.**  $[\text{NBu}_4]^+$ -Salz (links). Unten: Vergrößerter Bereich des Massenspektrums **1** ( $m/z$  250-300) inklusive des simulierten Massenspektrums des Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NC}_2\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{4-}$ .

Tabelle 5.3: Zuordnungen der Signale der Massenspektren in Abbildung 5.3.

Peak	Ion	$m/z$
A	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$	267
B	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NC}_2\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{4-}$	273
C	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_3]^-$	536
D	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_3]^-$	607

Dieses könnte durch die Addition eines Methanolmoleküls an die endständige Carbonylgruppe eines mit einem Glyoxalmolekül verknüpften  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ -Anions entstanden sein. Es ist möglich, dass diese Reaktion im

Massenspektrometer durch Methanol stattfand, welches nicht vollständig entfernt werden konnte. Die übrigen Peaks können nicht zugeordnet werden. Auf Grund der Intensitäten der Produktpeaks in Relation zu den Intensitäten der Eduktpeaks lässt sich annehmen, dass die Erhöhung der Reaktionszeit von drei Stunden (gemäß der Literaturvorschrift, Versuch 1) auf zwölf Stunden (Versuch 2) zu einem erhöhten Umsatz des Eduktanions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$  mit Glyoxal führte. Jedoch ist auch in diesem Fall die Menge des nicht umgesetzten Edukts als sehr hoch anzusehen. Da des Weiteren eine nicht zu vernachlässigende Zahl an Nebenprodukten entstanden ist, wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

### 5.3 Kupplungsversuche von *closo*-Dodecaboraten mit Dibromalkanen

Da in Kapitel 3 erfolgreich Alkylierungen der Hydroxylgruppen von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden konnten, wurde auch für die Verknüpfung von zwei Anionen des gleichen Typs nach dieser Syntheseroute verfahren. Dazu wurden zu zwei Äquivalenten  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$ , welche vorher in einem Rundkolben in 20 ml DMSO gelöst wurden, ein Äquivalent 1,6-Dibromhexan beziehungsweise 1,8-Dibromoctan hinzugegeben. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von fünf Äquivalenten Kaliumhydroxid gestartet. Die Reaktion wurde nach zweitägigem Rühren gestoppt und überschüssiges Kaliumhydroxid sowie während der Reaktion entstandenes Kaliumbromid durch Filtrieren von der Reaktionslösung abgetrennt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 70 °C entfernt, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und in Wasser aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde eine wässrige  $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ -Lösung (vier Äquivalente) gegeben, der sich abscheidende farblose Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die erhaltenen farblosen Feststoffe wurden mit Hilfe von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Messungen untersucht, welche in den Abbildungen 5.4-5.5 dargestellt sind. Beim Betrachten der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren fällt zunächst auf, dass nur die Signale des Tetrabutylammoniumkations zu erkennen sind. Erst nach einer deutlichen Vergrößerung des Bereichs zwischen 4.5 und 6.5 ppm sind weitere Signale zu erkennen, welche das typische Muster eines terminalen Alkens

aufweisen. Dies lässt die Vermutung zu, dass die einfache Addition eines Dibromalkans an ein Clustermolekül als Nebenreaktion stattgefunden hat.

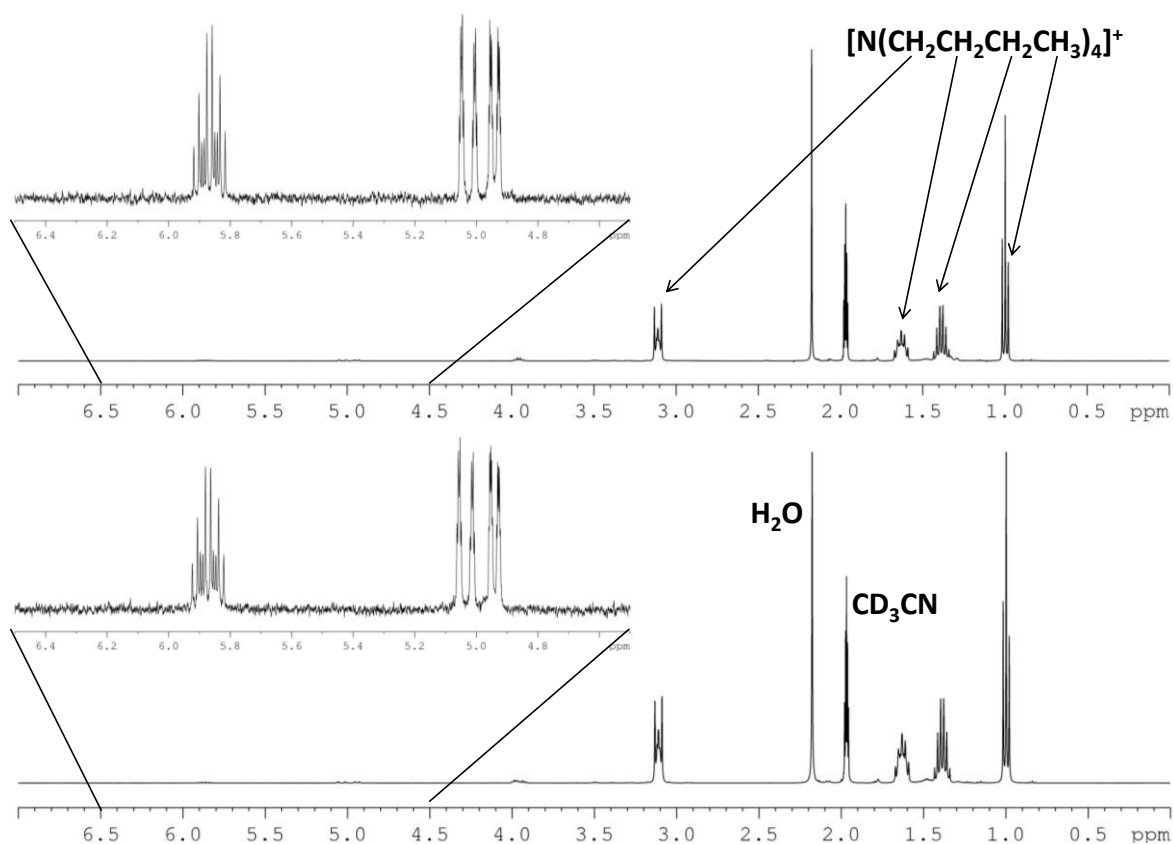


Abbildung 5.4:  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (400.13 MHz, 298 K) der Versuche zur Synthese von  $[\text{NBu}_4]_4[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{OB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  (unten) und  $[\text{NBu}_4]_4[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_8\text{H}_{16}\text{OB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  (oben). Der Bereich zwischen 4.5 und 6.5 ppm beider Spektren ist zusätzlich vergrößert abgebildet.

Die folglich am Sauerstoffatom des Clusters befindliche Alkylgruppe verfügt weiterhin über ein terminales Bromatom. An dieser Funktionalität findet durch die gewählten Reaktionsbedingungen eine Eliminierungsreaktion statt, wodurch ein terminales Alken entsteht. Diese Vermutung kann durch die aufgenommenen Massenspektren (siehe Abbildung 5.5) bestätigt werden. Neben den Signalen bei  $m/z$  268, welche in beiden Spektren als Hauptsignal auftreten und nicht umgesetztem Edukt zugeordnet werden können, sind ebenfalls die Signale des Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_4\text{H}_8\text{CH}=\text{CH}_2]^{2-}$  bei  $m/z$  309, und des Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{CH}=\text{CH}_2]^{2-}$  bei  $m/z$  323 zu erkennen. In den Massenspektren sind außerdem Signale bei  $m/z$  318 ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_4\text{H}_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^{2-}$ ) und  $m/z$  332 ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^{2-}$ ) zu erkennen, welche auf die Bildung terminaler

Alkohole hindeuten. Diese könnten durch  $S_N2$ -Reaktionen, welche in Konkurrenz zu den Eliminierungen stattgefunden haben, entstanden sein. Eliminierungsreaktionen vom Typ E2 sind bei terminalen Halogenalkanen eher bei höheren Temperaturen zu erwarten. Diese waren beim Entfernen des Lösungsmittels vorhanden. Somit könnten die Substitutionen während des Rührens bei Raumtemperatur stattgefunden haben. Eine weitere Möglichkeit ist die Hydrolyse der terminalen Doppelbindungen im Massenspektrometer. Zusätzlich lassen sich, in Anlehnung an die Ergebnisse in Kapitel 3, Ionenpaare beobachten. Die Signale bei  $m/z$  559 sind auf das Ionenpaar  $\{[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-} + Na^+\}$  zurückzuführen.

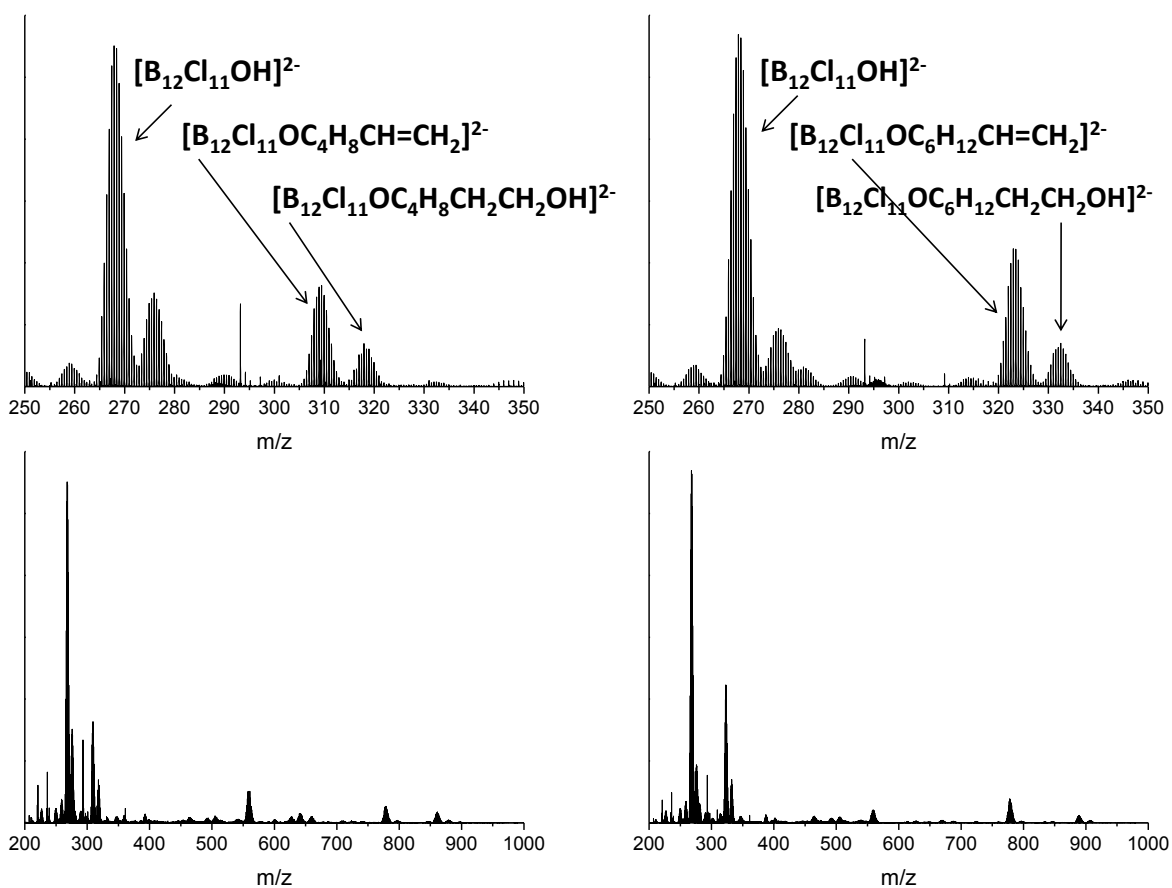


Abbildung 5.5: Oben: ESI-Massenspektren (negativer Modus) der Versuche zur Synthese von  $[NBu_4]_4[B_{12}Cl_{11}OC_6H_{12}OB_{12}Cl_{11}]$  (unten, links) und  $[NBu_4]_4[B_{12}Cl_{11}OC_8H_{16}OB_{12}Cl_{11}]$  (unten, rechts). Der Bereich zwischen  $m/z$  250-350 beider Spektren ist zusätzlich vergrößert abgebildet (oben).

Das Natriumkation stammt von der Eduktverbindung  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$  und ließ sich trotz sorgfältigem Waschen der Tetrabutylammoniumsalze nicht vollständig entfernen. Mit dem Tetrabutylammoniumkation werden ebenfalls Ionenpaare des Typs  $\{[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-} + [\text{NBu}_4]^+\}$  gebildet (m/z 779). Die Borclusteranionen, welche die terminalen Alkylsubstituenten enthalten, bilden ebenfalls Ionenpaare mit Tetrabutylammoniumkationen. Das Ionenpaar  $\{[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_4\text{H}_8\text{CH}=\text{CH}_2]^{2-} + [\text{NBu}_4]^+\}$  ist bei m/z 862, und das Ionenpaar  $\{[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{CH}=\text{CH}_2]^{2-} + [\text{NBu}_4]^+\}$  bei m/z 890 zu erkennen. Auch die Borclusteranionen, welche die terminalen Alkoholfunktionalitäten enthalten, bilden Ionenpaare. Auf Grund ihrer schwachen Intensität werden diese aber hier nicht gesondert aufgeführt. Bezüglich der bei diesem Versuch erhofften Entstehung von verknüpften Borclusteranionen kann lediglich die vage Vermutung für deren Entstehung angestellt werden, ebenfalls anhand von Ionenpaaren. So sind bei m/z 402 und 465 Hinweise auf  $\{[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{OB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{4-} + [\text{NBu}_4]^+\}^{3-}$  und  $\{[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OC}_8\text{H}_{16}\text{OB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{4-} + [\text{NBu}_4]^+\}^{3-}$  zu finden. Diese Annahmen können jedoch nicht bestätigt werden. Da zum einen bei diesen Reaktionen generell ein sehr geringer Umsatz der Edukte stattgefunden hat, zum anderen unerwünschte Nebenprodukte gebildet wurden, und der nur unklaren Indizien für die Bildung der Zielverbindungen, wurde davon abgesehen diesen Reaktionsweg weiter zu verfolgen.

#### 5.4 Weitere Kupplungsversuche von *closo*-Dodecaboraten

Neben diesen Versuchen wurden noch weitere Bestrebungen unternommen, zwei *closo*-Dodecaboratanionen über eine organische Brücke zu verknüpfen. Im Jahr 1998 veröffentlichten Hawthorne et al. ihre Arbeit über die palladiumkatalysierte Alkylierung eines  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$  Anions über eine Grignard-Reaktion.<sup>149</sup> Diese Syntheseroute diente als Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Verknüpfung zweier Anionen des Typs  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ . Dieses wurde nach einem bekannten Verfahren von Mutterties et al. als Tetrabutylammoniumsalz hergestellt.<sup>68</sup> Alle weiteren Arbeitsschritte erfolgten unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit. Dazu wurde  $[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]$  und frisches Magnesium vorher im

Vakuum getrocknet und in eine Glovebox überführt.  $[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]$  und Magnesium wurden jeweils in einen separaten, vorher im Vakuum ausgeheizten Dreihalskolben gefüllt. Außerhalb der Glovebox wurden diese Dreihalskolben unter Zuhilfenahme eines Stickstoffgegenstroms an ebenfalls vorher ausgeheizte Rückflusskühler mit Blasenähler angeschlossen und der Stickstoffgegenstrom beibehalten. Im Anschluss wurde das Magnesium im Stickstoffgegenstrom mit wenig getrocknetem THF versetzt und 1,6-Dibromhexan (0.5 eq.) zugegeben. Mit einem Heißluftfön und einem Körnchen Iod wurde die Grignardreaktion gestartet und nach vollständigem Auflösen des Magnesiums noch eine halbe Stunde bei 70 °C gerührt. Parallel dazu wurde das  $[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]$  in getrocknetem THF suspendiert, auf 70 °C erhitzt, und die Grignardlösung mit einer Spritze langsam hinzugegeben. Nach Zugabe von Kupfer(I)iodid und Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid wurde die Reaktionsmischung für drei Tage bei 70 °C refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges Grignardreagenz vorsichtig durch Zugabe von wenig Wasser zur erkalteten Reaktionslösung eliminiert. Es wurden eine dunkelbraune Lösung sowie ein brauner Feststoff erhalten, welcher abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Beide Rückstände wurden massenspektrometrisch analysiert. Als Ergebnis konnte festgehalten werden, dass das doppelte Grignardreagenz keine Reaktion mit dem Clusteranion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$  eingegangen ist. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden mehrere Ansätze durchgeführt, welche dieses Ergebnis bestätigten. Möglicherweise ist die Ausbildung einer Bor-Kohlenstoff Bindung durch das Vorliegen der zweiten negativen Ladung innerhalb des doppelten Grignardreagenz nicht begünstigt und führte somit nicht zum Erfolg. Auch diese Synthesestrategie wurde nicht weiter verfolgt. Dies gilt auch für die Verseifung von zwei Borclusteranionen des Typs  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  mit Terephthaloylchlorid. Verknüpfungen dieser Art wurden für die nicht halogenierten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  von Preetz et al. mit unterschiedlichen anorganischen und organischen Säuredichloriden berichtet.<sup>104</sup> Die  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Cluster wurden dabei nach der Deprotonierung mit Pyridin mit den Säuredichloriden verestert. Für die halogenierten Analoga konnte dieser

Syntheseweg auch durch den Einsatz von stärkeren Deprotonierungsmitteln nicht reproduziert werden.

Insgesamt ist bezüglich der Verknüpfung von zwei *closo*-Dodecaboratanionen festzustellen, dass diese unabhängig von der angewandten Synthesestrategie mit einer Vielzahl von Schwierigkeiten verbunden ist. So fanden in einigen der beschriebenen Syntheserversuche keine Reaktionen statt oder es wurden lediglich unerwünschte Nebenprodukte gebildet. Für die Entstehung der erhofften verknüpften Borclusteranionen konnten lediglich Indizien beobachtet werden. Diese Indizien könnten allerdings für zukünftige Arbeiten als Grundlage verwendet werden, um eine geeignete Syntheseroute zur Darstellung der gewünschten Zielverbindungen zu entwickeln.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die von Knapp et al. im Jahr 2009 veröffentlichte Vorschrift zur Optimierung der Synthese des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions entstanden neue Möglichkeiten zur Erforschung der Eigenschaften von dessen Derivaten als schwach koordinierende Anionen. Da dieses Anion als Ausgangsstoff zur Synthese weiterer Derivate dient, dessen Synthese bisher allerdings äußerst teuer und aufwendig war, gab es nur wenige Veröffentlichungen auf diesem Gebiet. Vor allem im Bereich der halogenierten *closo*-Dodecaborate existieren bisher nur wenige literaturbekannte Arbeiten. Diese sind durch die inerte Bor-Halogen-Bindung chemisch und thermisch stabiler, und somit für Anwendungen attraktiver. Mit dem Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  war es bereits möglich reaktive Dikationen zu stabilisieren. Im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten weisen die perhalogenierten Anionen jedoch eine zu symmetrische Struktur auf, wodurch die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion verstärkt werden.

Um die *closo*-Dodecaborate für Anwendungen in verschiedensten Bereichen attraktiver zu machen, wurde im ersten Teil dieser Arbeit eine Syntheseroute entwickelt, nach der die Anionen des Typs  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]^{2-}$  (X = Cl, Br; R = propyl, octyl, dodecyl) hergestellt werden können. Durch die Halogenierung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Anions sollte die chemische Stabilität, und durch die darauf folgende Alkylierung der Hydroxylgruppe die Eignung als WCA für Ionische Flüssigkeiten erhöht werden. Ein wichtiger Punkt war zudem eine hohe Ausbeute zu erzielen. Dazu wurde zunächst die Syntheseroute zur Herstellung des Anions  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$ , welche auf einer Vorschrift von Hawthorne et al. beruht, auf eine Ansatzgröße ausgehend von fünf Gramm  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  optimiert, was einer Erhöhung von knapp 1700 % entspricht. Die Anionen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  konnten in Ausbeuten von 62 beziehungsweise 55 % durch die Halogenierung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  mit elementarem Chlor beziehungsweise Brom erhalten werden. Diese wurden mittels NMR-, Schwingungsspektroskopie, sowie Massenspektrometrie und Röntgeneinkristalldiffraktometrie charakterisiert. Die

folgenden Alkylierungen mit aliphatischen Substituenten bestehend aus bis zu zwölf C-Atomen wurden in Ausbeuten zwischen 78 und 94 % ebenfalls erfolgreich durchgeführt, und die Produkte mittels NMR-, Schwingungsspektroskopie, sowie Massenspektrometrie und Röntgeneinkristalldiffraktometrie charakterisiert. Durch elektrochemische Untersuchungen konnten die Oxidationspotentiale der Anionen  $[B_{12}Cl_{11}OR]^{2-}$  (R = propyl, octyl, dodecyl) auf 1.51-1.52 V gegen  $Fc^{0/+}$ , und die Oxidationspotentiale der Anionen  $[B_{12}Br_{11}OR]^{2-}$  (R = propyl, octyl, dodecyl) auf 1.56-1.58 V gegen  $Fc^{0/+}$  bestimmt werden. Demnach weisen die  $[B_{12}X_{11}OR]^{2-}$  Anionen eine um circa 1 V geringere Stabilität gegen anodische Oxidation auf, als das ebenfalls elffach halogenierte Monoanion  $[B_{12}Cl_{11}N(methyl)_3]^-$ . Im Vergleich zum perfluorierten  $[B_{12}F_{12}]^{2-}$  ist jedoch eine Verbesserung der Oxidationsstabilität von 0.01-0.08 V zu beobachten. Die mittels TGA untersuchten thermischen Stabilitäten der  $[C_6mim]^+$  Salze betragen (mit Ausnahme des Salzes  $[C_6mim][B_{12}Br_{11}O-dodecyl]$ ) über 330 °C. Im Fall des Salzes  $[C_6mim][B_{12}Cl_{11}O-propyl]$  konnte mittels DSC-Analyse ein Schmelzpunkt von 96 °C ermittelt werden, womit ein seltenes Beispiel für eine Ionische Flüssigkeit vorliegt, welche ein zweifach negativ geladenes Anion enthält.

Im zweiten Teil dieser Arbeit bildeten die Derivatisierungen des  $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$  Anions den Schwerpunkt. Auf Grund deren einfach negativer Ladung liegt hier eine vielversprechende Alternative zu den ebenfalls einfach negativ geladenen Monocarpa-*closo*-dodecarboraten vor. Um eine bessere Löslichkeit von dessen Natriumsalzen in unpolaren Lösungsmitteln zu gewährleisten, wurde zunächst versucht die Ammonio-Gruppe des halogenierten Anions  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  vollständig mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten als Methylgruppen zu alkylieren. Die Chloratome am oberen Fünfring des Borclusters schirmen das zu alkylierende Stickstoffatom für eine vollständige Alkylierung jedoch zu sehr ab. Weiter wurde bezüglich der Alkylierung mit aliphatischen Substituenten bei höheren Temperaturen eine Hoffmann-Eliminierung von bereits an der Ammonio-Gruppe befindlichen Alkylgruppen festgestellt. In Folge dessen wurde versucht, eine Trialkylierung mit Substituenten zu erreichen, welche kein vicinales Proton besitzen, welches für einen Hoffmann-Abbau notwendig ist. Durch diese Versuche waren nicht erfolgreich. Dennoch war es möglich, die Kristallstruktur der

Verbindung  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]$ , welche als Nebenprodukt entstanden ist, zu verfeinern. Das entsprechende Anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]^{2-}$  bietet auf Grund der beiden terminalen C-C-Dreifachbindungen der Propargylgruppen die Möglichkeit, Komplexe mit Metallkationen zu bilden oder weitere Kupplungsreaktionen durchzuführen. Die Isolierung von Salzen dieses Anions ist folglich eine Möglichkeit für weitere Forschungsarbeiten.

Weiter wurde im zweiten Teil dieser Arbeit eine Syntheseroute zur Darstellung der teilhalogenierten *closo*-Dodecaboratanionen vom Typ  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$  (R = ethyl - pentyl) und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  entwickelt. Diese bildeten mit dem  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$  Kation ionische Flüssigkeiten mit Schmelzpunkten ab 57 °C. Durch thermogravimetrische Analyse konnten deren thermischen Stabilitäten auf über 339 °C bestimmt werden. Durch elektrochemische Messungen wurden die Oxidationspotentiale in Acetonitril von 2.05-2.21 Volt ermittelt. Diese sind somit nur etwas geringer als das Oxidationspotential des viel versprechenden neuen schwach koordinierenden Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]^-$ , welches aber aufwendiger synthetisiert werden muss. Da jenes nur geringe Löslichkeiten in unpolaren Lösungsmitteln aufweist, was einen Nachteil für Anwendungen in der Organischen Chemie darstellt, beispielsweise zur Aktivierung von Gold(I)-Katalysatoren, wurden ebenfalls die Löslichkeiten der teilbromierten Anionen bestimmt. Diese ist im Fall von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{pentyl})_3]$  um zwei Größenordnungen höher als jene des von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]$ . Somit ergeben sich für die Anionen des Typs  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]^-$  (R = ethyl - pentyl) und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$  durch deren einfache Zugänglichkeit zukünftig aussichtsreiche Möglichkeiten um deren Eigenschaften als schwach koordinierende Anionen intensiver zu untersuchen und zweckmäßige Modifikationen durchzuführen. Versuche zur Verknüpfung von zwei *closo*-Dodecaboratanionen über eine organische Brücke zur Generation von „ridig-rod“ Molekülen wurden ebenfalls unternommen, jedoch konnten diese nur als Nebenprodukte nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse der hier durchgeführten Reaktionen bilden jedoch eine gute Basis für zukünftige Arbeiten zur Synthese von zwei verknüpften halogenierten *closo*-Dodecaboratdianionen.

## 7. Experimenteller Teil

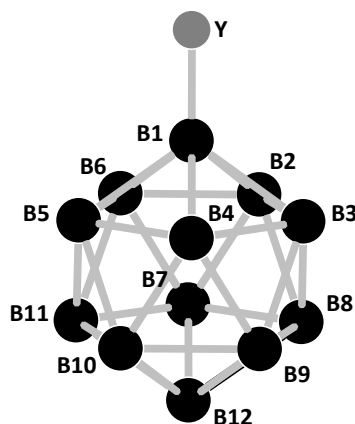


Abbildung 7.1: Nummerierung für einen Borcluster vom Typ  $[B_{12}X_{11-z}H_zY]$  ( $X = Cl, Br$  /  $z = 0, 5, 11$  /  $Y = OR, NR_3$  /  $R = H, alkyl$ ) entsprechend IUPAC.

### 7.1 Verwendete Chemikalien

Generell sind alle hergestellten Verbindungen inert gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Daher konnte auf inertes Arbeiten verzichtet werden. Lediglich für die IR-Messungen und Synthesen, bei denen zur Hydrolyse neigende Edukte verwendet wurden, kam eine Glovebox (trockener Stickstoff,  $O_2 < 1$  ppm;  $H_2O < 1$  ppm) und die Schlenktechnik zum Einsatz. Acetonitril (Fisher Scientific) wurde über  $CaH_2$  (Merck, 90-95 %) getrocknet und über  $N_2$  aufbewahrt. Das gleiche Verfahren wurde zur Trocknung von  $CD_3CN$  angewendet.  $SbCl_5$  (Merck) wurde einmal destilliert und ebenfalls über  $N_2$  gelagert. Alle weiteren verwendeten Chemikalien waren kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Dies bezieht sich auf: **Lösungsmittel:** Acetonitril (VWR Chemicals, HPLC grade), Benzonitril (Fluka, > 98 %), Diethylether (VWR Chemicals, technisch), DMSO (Roth, 99,5 %), Isopropanol (Merck, zur Analyse), Propionitril (Sigma-Aldrich, 99 %), THF (Acros Organics, extra dry). **Alkylierungsreagenzien:** Iodmethan (Sigma-Aldrich, 99 %), Bromethan (Sigma-Aldrich, 98 %), *n*-Brompropan (Sigma-Aldrich, 99 %), *n*-Brombutan (Fisher Scientific, 98 %), *n*-Iodbutan (Fisher Scientific, 98 %), *n*-Brompentan (Sigma-Aldrich, 98 %), *n*-Bromoctan (Sigma-Aldrich, 99 %), *n*-Bromdodecan (Sigma-Aldrich, 97 %),

1,6-Dibromhexan (Sigma-Aldrich, 96 %), 1,8-Dibromoctan (Fisher Scientific, 98 %), Benzylbromid (Fluka, 98 %), Propargylbromid (Acros Organics, 80 wt. %-ige Lösung in Toluol, 0.3 % MgO als Stabilisator), *p*-Xyloldibromid (Alfa Aesar, 97 %). **Halogenierungsmittel:** *N*-Bromsuccinimid (Acros Organics, 99 %), *N*-Chlorsuccinimid (Merck), Cl<sub>2</sub> (Messer, 99.8 %), Br<sub>2</sub> (Acros Organics, 99+ %). **Fällungsmittel:** [C<sub>6</sub>mim]Cl (Sigma-Aldrich, ≥ 97 %), Et<sub>3</sub>N (Riedel-de Haen), [HNMe<sub>3</sub>]Cl (Alfa Aesar, 98 %), [*n*Bu<sub>4</sub>N]Br (Sigma-Aldrich, 99 %), [PPh<sub>4</sub>]Br (Alfa Aesar, 98 %). **Basen:** KOH (Grüssing, 85 %), NaOH (Roth, ≥ 99 %). **Säuren:** HBr (Acros Organics, 48 wt. %-ige Lösung in Wasser), HCl (VWR Chemicals, 37 %), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fisher Scientific, > 95 %), Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (Acros Organics, 97 %). **Deuterierte Lösungsmittel:** D<sub>2</sub>O (Deutero), CD<sub>3</sub>CN (Deutero), d<sub>6</sub>-DMSO (Roth) und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Roth, 99.5 %). **Weitere Chemikalien:** Bis(triphenylphosphium)palladium(II)dichlorid (Sigma-Aldrich, 98 %), CuI (Merck, zur Synthese), Glyoxal (Sigma-Aldrich, 40 wt. %-ige Lösung in H<sub>2</sub>O), Magnesium (Merck, Spähne nach Grignard zur Synthese), Sulfurylchlorid (Acros Organics, 98.5 %).

K<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] wurde nach einer in der Literatur bekannten Synthese aus Na[BH<sub>4</sub>] (Acros, 98+ %) und I<sub>2</sub> (Roth, 99.8 %) in Diglyme (Fluka, 99.5 %) hergestellt.<sup>53</sup>

## 7.2 Verwendete Messmethoden

### Kernresonanz (NMR)-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden an einem 600 MHz Bruker Avance III 600 Spektrometer bzw. einem 400 MHz Bruker Avance 400 Spektrometer bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden sowohl eindimensionale, als auch zweidimensionale Spektren gemessen (COSY, HSQC, HMBC). Messfrequenzen und Standards sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Folgende Probenköpfe wurden verwendet: Bruker Avance III 600 Spektrometer: 5 mm Breitband-Invers-Messkopf mit automatischer Frequenzabstimmung, Bruker Avance 400 Spektrometer: 5 mm Breitband-BBFO-Messkopf mit automatischer Frequenzabstimmung, 5 mm QNP-Messkopf (<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C), 5 mm

Breitband-Invers-Messkopf. Die Messungen wurden von Andreas Sieber durchgeführt.

Tabelle 7.1: NMR-Frequenzen und Standards.

Kern	Avance III 400	Avance III 600	Referenz
$^1\text{H}$	400.13 MHz	600.13 MHz	TMS
$^{11}\text{B}$	128.13 MHz	192.55 MHz	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
$^{13}\text{C}$	100.61 MHz	150.91 MHz	TMS

### IR-Spektroskopie

Mit einem sich in einer Glovebox befindlichen Bruker ALPHA P FT-IR-Spektrometer mit Diamant-ATR-Einheit wurden in einem Wellenzahlbereich von 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  IR-Messungen durchgeführt. Die untersuchten Substanzen wurden vorher im Vakuum getrocknet. Für Messungen außerhalb der Glovebox wurde ein Nicolet iS5 iD7 FT-IR-Spektrometer von Thermo Scientific verwendet. Gas-IR-Spektren wurden an einem Tensor 27 IR-Spektrometer von Bruker gemessen.

### Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen wurden mit einem Bruker Equinox 55 FRA 106/S FT-Raman-Spektrometer mit Nd:YAG-Laser (1064 nm), ausgestattet mit einem hochempfindlichen Germaniumdetektor durchgeführt. Zuvor wurden die zu untersuchenden Substanzen in Glaskapillaren ( $\varnothing = 1\text{-}2$  mm) eingeschmolzen. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur in einem Messbereich von 5 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

### Massenspektrometrie

Für die MS-Untersuchungen wurde ein Bruker micrOTOF mit Flüssigkeitschromatograph Agilent 1100 Serie verwendet. Die Proben dafür wurden in Acetonitril oder Wasser gelöst, als Flow-Injection aufgegeben und mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) ionisiert. Die Messungen wurden von Ilka Polanz und Simone Bettinger durchgeführt.

## **Röntgendiffraktometrie an Einkristallen**

Die Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie an Einkristallen wurde mit einem Oxford Diffraction Gemini E Ultra Diffraktometer mit einem EOS CCD Flächendetektor und einem Vier-Kreis-Kappa-Goniometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) durchgeführt. Dafür wurde die Datenreduktion, Skalierung und empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programms CrysAlisPro durchgeführt.<sup>150</sup>

Die zuvor für eine Messung in perfluoriertem Öl bei Raumtemperatur ausgewählten Einkristalle wurden auf einem Kryo-Loop montiert. Mittels direkter Methoden (SHELXS) wurde die Strukturlösung ausgeführt.<sup>151,152</sup> Durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  (SHELXL) erfolgte die anschließende Strukturverfeinerung. Dafür wurde jeweils das Programm Olex2 verwendet.<sup>153</sup>

Nichtwasserstoffatome wurden (bis auf wenige Ausnahmen) anisotrop verfeinert. Zur graphischen Darstellung der erhaltenen Kristallstrukturen wurde das Programm Diamond 3.0 verwendet.<sup>154</sup> Die Thermischen Ellipsoide für Nichtwasserstoffatome zeigen einen Wahrscheinlichkeitsbereich von 50 %. Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

## **Thermische Analysen**

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden mit einem TGA/DSC1 STAR System der Firma Mettler Toledo in Korundtieglern durchgeführt. Die Probenmenge betrug jeweils 4-10 mg. Als Spülgas wurde Argon mit einem Flow von 50 ml/min verwendet. Die Heizrate betrug 10 K/min

DSC (Dynamische Differenzkalometrie) wurde mit einem DSC1 STAR System der Firma Mettler Toledo in 40 µl Drucktieglern durchgeführt. Die Probenmenge betrug ca. 10 mg. Als Spülgas wurde Argon mit einem Flow von 30 ml/min verwendet. Die Heizrate betrug 20 K/min. Die Messungen wurden von Anke Helfer sowie Martina Henseleit und Philipp Hagemann durchgeführt.

## Elektrochemische Messungen

Zur Durchführung der elektrochemischen Messungen (CV und SWV) in einem Drei-Elektroden-Aufbau wurde ein Metrohm Autolab/PGSTAT 101 Potentiostat verwendet. Als Arbeitselektrode diente eine kunststoffummantelte Platin-Scheibenelektrode ( $\varnothing = 1.0$  mm). Zum Einsatz als Quasireferenzelektrode kam ein Silberdraht und als Hilfselektrode ein Platinblech.

## Quantenchemische Berechnungen

Die Strukturoptimierungen mittels quantenchemischer Berechnungen wurden mit Hilfe des Dichtefunktional PBE0,<sup>155</sup> sowie dem Basissatz def2-TZVPP,<sup>156,157</sup> beide enthalten im Programmpaket ORCA 3.0.1,<sup>158,159,160,161</sup> ausgeführt. Da die Schwingungsanalyse keine imaginären Frequenzen aufweist, sind demnach die Strukturen Minima auf der Energiehyperfläche.

## 7.3 Synthesen

### 7.3.1 Darstellung von $M_2[B_{12}H_{11}OH]$ (M = Na, K)

In einem 500 ml Dreihalsrundkolben wurden 5.0 g (22.7 mmol)  $K_2[B_{12}H_{12}]$  in 220 ml Wasser gelöst. Im nächsten Schritt wurden 148 ml  $H_2SO_4$  (96 %) langsam zugetropft (1 – 2 Tropfen pro Sekunde). Während des Zutropfens wurde die Reaktionslösung mit einem Eis/Wasser-Gemisch gekühlt. Nach der vollständigen Zugabe der Schwefelsäure wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung auf 90 °C erwärmt. Die Temperatur wurde während der gesamten Reaktion mit einem Thermometer in der Reaktionslösung kontrolliert. Nach 120 Minuten wurde die Reaktion gestoppt und die Lösung in ein 1 L Becherglas überführt. Die Lösung wurde mit NaOH Plätzchen neutralisiert. Ausgefallenes Kalium- beziehungsweise Natriumsulfat wurde mittels mehrfacher Filtration entfernt. Nach Beendigung der Neutralisation wurde die klare und farblose Lösung direkt für die folgenden Halogenierungsreaktionen weiterverwendet. In der Produktlösung befanden sich Spuren von nicht umgesetztem  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  und zweifach hydroxyliertem Cluster,



was auf Grund der zeitlich kontrollierten Bildung des Hauptprodukts nicht verhindert werden konnte.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.38 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = -22.7$  (s, 1B, B1-Cl),  $-17.8$  (s, 5B, B(7-11)-Cl),  $-19.1$  (s, 5B, B(2-6)-Cl),  $0.67$  (s, 1B, B1-O).

### 7.3.2 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$

Durch die nach Abschnitt 7.3.1 hergestellte Lösung aus  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) wurde für 24 Stunden ein Strom aus  $\text{Cl}_2$ -Gas geleitet. Während der gesamten Zeit wurde die Reaktionslösung im Rückfluss erhitzt. Der Fortschritt der Chlorierung wurde mittels  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie verfolgt. Im Anschluss an die vollständige Chlorierung wurde Triethylamin direkt zur auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionslösung addiert. Der pH-Wert wurde dabei kontrolliert und mit HCl schwach sauer ( $\text{pH} \approx 3$ ) eingestellt. Zum vollständigen Lösen des Triethylamins wurde die Lösung für einige Stunden gerührt und der weiße Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und unter reduziertem Druck bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in ein Teflongefäß überführt und mit zwei molaren Äquivalenten festem NaOH in Wasser gelöst. Die Lösung wurde bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und die Metathesereaktion mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt, um Spuren von Triethylamin im Endprodukt auszuschließen. Das Wasser wurde im Anschluss vollständig durch Erhitzen bei Normaldruck entfernt und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (8.14 g, 13.96 mmol, 62 %, ausgehend von 5.00 g  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ).

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.38 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = -15.8$  (s, 1B, B12-Cl),  $-13.9$  (s, 10B, B(2-11)-Cl),  $-7.4$  (s, 1B, B1-O). IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3597$  (w, sh), 2291 (vw), 2080 (vw), 1980 (vw), 1607 (vw), 1316 (vw), 1249 (w), 1211 (w), 1089 (m, sh), 1029 (s, sh), 794 (vw), 743 (vw), 711 (vw), 585 (m, sh), 545 (s, sh), 534 (vw), 456 (vw), 427 (w). Raman:  $\tilde{\nu} = 1624$  (vw), 1153 (vw), 994 (m), 409 (w), 317 (m), 301 (vs), 132 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS (negativer Modus):  $m/z$ : 268  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ , 559  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH} + \text{Na}]^-$ .

### 7.3.3 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]$

Zu der nach Abschnitt 7.3.1 hergestellten Lösung aus  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) wurde zunächst Methanol gegeben (das gleiche Volumen) und sich niedergeschlagendes Kalium- beziehungsweise Natriumsulfat durch Filtrieren entfernt. Zur Lösung wurden 30 ml Brom tropfenweise hinzugefügt und die Lösung zum Sieden im Rückfluss erhitzt. Danach wurden weitere 30 ml Brom tropfenweise hinzugegeben. Der Fortschritt der Bromierung wurde mittels  $^{11}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie verfolgt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und alle flüssigen Bestandteile und reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit HCl angesäuert. Triethylamin wurde hinzugegeben und der pH-Wert der Lösung schwach sauer eingestellt ( $\text{pH} \approx 3$ ). Zum vollständigen Lösen des Triethylamins wurde die Lösung für einige Stunden gerührt und der weiße Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und unter reduziertem Druck bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in ein Teflongefäß überführt und mit zwei molaren Äquivalenten festem NaOH in Wasser gelöst. Die Lösung wurde bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und die Metathesereaktion mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt, um Spuren von Triethylamin im Endprodukt auszuschließen. Das Wasser wurde im Anschluss vollständig durch Erhitzen entfernt und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (13.49 g, 12.59 mmol, 55 %, ausgehend von 5.00 g  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ).  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = -16.6$  (s, 1B, B12-Br),  $-14.1$  (s, 10B, B(2-11)-Cl),  $-4.2$  (s, 1B, B1-O). IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3674$  (w, sh), 3342 (vw), 3115 (vw), 2447 (vw), 2284 (vw), 2162 (vw), 2050 (vw), 1988 (vw), 1925 (vw), 1792 (vw), 1559 (vw), 1435 (vw), 1315 (vw), 1266 (vw), 1233 (vw), 1197 (m, sh), 1095 (s, sh), 1000 (s, sh), 989 (vs, sh), 909 (vw), 880 (vw), 728 (vw), 676 (vw), 582 (w), 536 (s, sh), 448 (vs, sh), 413 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman:  $\tilde{\nu} = 539$  (vw), 351 (w), 196 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS (negativer Modus):  $m/z$ : 512  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$ .

### 7.3.4 Darstellung von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} / \text{R} = \text{propyl}, \text{octyl}, \text{dodecyl}$ )

In diesem Kapitel wird die allgemeine Synthesevorschrift für sämtliche Alkylierungsreaktionen, sowohl des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Anions, als auch des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Anions mit einer Variation von Alkylierungsmitteln gemäß dem Baukastenprinzip beschrieben.

Allgemeine Versuchsvorschrift: 1.00 g (1.71 mmol im Falle des chlorierten Clusters, 0.93 mmol im Falle des bromierten Clusters) der nach Kapitel 7.3.2-7.3.3 hergestellten Natriumsalze wurden in 20 ml DMSO gelöst. In einem zweiten Schritt wurde das jeweilige Alkylierungsmittel (1-Brompropan, 1-Bromoctan, 1-Bromdodecan) in zehnfachem molarem Überschuss addiert. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von KOH (485 mg, 8.65 mmol im Falle des chlorierten Clusters/ 264 mg, 4.70 mmol im Falle des bromierten Clusters) gestartet. Die entstandenen Lösungen blieben farblos oder waren schwach gelb bis gelb in Abhängigkeit des verwendeten Alkylierungsmittels und wurden für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden die Lösungen, falls notwendig, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 70 °C entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit wenig Isopropanol gewaschen, abfiltriert und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Nachfolgend sind die Ausbeuten sowie die analytischen Daten aller auf diese Weise synthetisierten Natriumsalze der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]^{2-}$  Dianionen aufgeführt. Alle Salze lagen als farblose Feststoffe vor.

$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$ : (0.87 g, 1.39 mmol, 81 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = 0.86$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.57 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ ), 3.95 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = -15.7$  (s, 1B, B1-Cl),  $-14.0$  (s, 10B, B(2-11)-Cl),  $-7.4$  (s, 1B, B12-O).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = 11.3$   $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ , 26.8  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ , 70.9  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ . IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3011$  (vw), 2970 (vw), 2937 (vw), 2878 (vw), 1461 (vw), 1435 (vw), 1403 (vw), 1318 (vw),

1264 (w, br), 1199 (vw), 1155 (m, br), 1024 (w), 957 (vs), 908 (vw), 749 (vw), 712 (vw), 624 (w), 575 (w), 540 (m, sh), 475 (vw), 462 (vw), 408 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman:  $\tilde{\nu}$  = 3009, 2920, 2875, 1449, 1415, 1307, 1027, 960, 712, 680, 388, 299, 238, 129  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS (negativer Modus):  $m/z$ : 289  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ , 601  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Na}]^-$ .

$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$ : (1.01 g, 1.45 mmol, 84 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta$  = 0.86 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH})_7\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.30 (m, 10H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.58 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]^{2-}$ ), 4.01 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3]^{2-}$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta$  = -15.7 (s, 1B, B1-Cl), -14.0 (s, 10B, B(2-11)-Cl), -7.4 (s, 1B, B12-O).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta$  = 15.4  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH})_7\text{CH}_3]^{2-}$ , 69.3  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3]^{2-}$ . IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956 (vw), 2927 (vw), 2856 (vw), 2162 (vw), 1464 (vw), 1432 (vw), 1307 (vw), 1202 (w), 1179 (w), 1038 (m, br), 960 (w), 893 (vw), 816 (vw), 753 (vw), 712 (vw), 625 (vw), 580 (vw), 541 (m, sh), 470 (vw), 457 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman:  $\tilde{\nu}$  = 3005, 2916, 2860, 1444, 1416, 1307, 1038, 960, 713, 676, 556, 502, 492, 343, 297, 128,  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS (negativer Modus):  $m/z$ : 324  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]^{2-}$ , 688  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 + \text{K}]^-$ .

$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]$ : (1.22 g, 1.62 mmol, 94 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta$  = 0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.30 (m, 18H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.61 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3]^{2-}$ ), 4.03 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]^{2-}$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta$  = -15.7 (s, 1B, B1-Cl), -14.0 (s, 10B, B(2-11)-Cl), -7.4 (s, 1B, B12-O).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta$  = 15.4  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]^{2-}$ , 68.8  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]^{2-}$ . IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2923 (w), 2853 (vw), 2162 (vw), 1464 (vw), 1432 (vw), 1401 (vw), 1377 (vw), 1315 (vw), 1202 (w, br), 1024 (m, br), 951 (w), 896 (vw), 708 (vw), 622 (vw), 579 (vw), 539 (m, sh), 504 (vw), 473 (vw), 418 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman:  $\tilde{\nu}$  = 3005, 2918, 2846, 1438, 1416, 1302, 1063, 958, 711, 677, 387, 298, 130  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS (negativer Modus):  $m/z$ : 352  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]^{2-}$ , 743  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3 + \text{K}]^-$ .

Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O-propyl]: (0.81 g, 0.73 mmol, 78 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.60 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 4.03 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>); <sup>11</sup>B-NMR (128.38 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = -16.7 (s, 1B, B1-Br), -14.4 (s, 10B, B(2-11)-Br), -4.4 (s, 1B, B12-O). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = 11.3 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 27.1 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 70.8 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3002 (vw), 2967 (vw), 2323 (vw), 2188 (vw), 2162 (vw), 2090 (vw), 1980 (vw), 1463 (w), 1433 (w), 1413 (w), 1401 (w), 1315 (w), 1262 (w), 1211 (m, sh), 1189 (w), 1143 (m), 1049 (s, sh), 1020 (s, sh), 1002 (s, sh), 956 (m), 889 (w), 739 (vw), 708 (w), 674 (vw), 556 (vw), 539 (w), 485(w), 453 (m, sh), 432 (vw), 417 (vw) cm<sup>-1</sup>. Raman:  $\tilde{\nu}$  = 3000, 2913, 2745, 1449, 1414, 1313, 1055, 956, 709, 676, 388, 346, 311, 193 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS (negativer Modus): *m/z*: 534 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O-octyl]: (0.87 g, 0.74 mmol, 79 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.30 (m, 10H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.59 (m, 2H, B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 4.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>). <sup>11</sup>B-NMR (128.38 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = -16.7 (s, 1B, B1-Br), -14.4 (s, 10B, B(2-11)-Br), -4.4 (s, 1B, B12-O). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = 15.5 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 69.3 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2925 (m), 2854 (m), 2164 (vw), 2090 (vw), 1987 (vw), 1465 (w), 1433 (w), 1401 (w), 1316 (w), 1177 (s, sh), 1017 (vs, sh), 1002 (vs, sh), 985 (s, sh), 956 (w), 814 (vw), 712 (w), 673 (vw), 605 (w), 544 (w), 506 (w), 485 (w), 453 (vs, sh), 421 (w) cm<sup>-1</sup>. Raman:  $\tilde{\nu}$  = 3001, 2915, 1438, 1413, 1302, 1040, 956, 711, 676, 347, 311, 196 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS (negativer Modus): *m/z*: 569 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

Na<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O-dodecyl]: (0.95 g, 0.77 mmol, 82 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.31 (m, 18H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.65 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 4.13 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>). <sup>11</sup>B-NMR (128.38 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = -16.6 (s, 1B, B1-Br), -14.4 (s, 10B, B(2-11)-Br), -4.4 (s, 1B, B12-O).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = 16.1$   $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]^{2-}$ , 69.3  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]^{2-}$ . IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3005$  (w), 2923 (m, sh), 2852 (m, sh), 2190 (vw), 2164 (vw), 2050 (vw), 1985 (vw), 1923 (vw), 1464 (w), 1433 (m, sh), 1412 (m), 1401 (m), 1314 (w), 1188 (m, br), 1143 (m), 1001 (s, sh), 984 (vs, sh), 955 (s, sh), 807 (vw), 708 (m, sh), 672 (w), 605 (w), 578 (w), 533 (vw), 503 (vw), 452 (s, sh), 418 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman:  $\tilde{\nu} = 3000$ , 2914, 2851, 1440, 1414, 1304, 1055, 958, 709, 676, 343, 309, 194  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS (negativer Modus):  $m/z$ : 597  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O}(\text{CH})_{11}\text{CH}_3]^{2-}$ .

### 7.3.5 Darstellung von $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{OR}]$ (X = Cl, Br / R =propyl, octyl, dodecyl)

In diesem Kapitel wird die allgemeine Synthesevorschrift für sämtliche Fällungsreaktionen der in Kapitel 7.3.4 hergestellten Clusteranionen als Tetrabutylammoniumsalz beschrieben.

100 mg des jeweiligen Natriumsalzes wurden in 10 ml Wasser gelöst. Tetrabutylammoniumbromid wurde in zweifachem molarem Überschuss in 10 ml Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden miteinander vereinigt und für zwei Stunden gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Nachfolgend sind die Ausbeuten sowie die analytischen Daten aller auf diese Weise synthetisierten Tetrabutylammoniumsalze aufgeführt. Alle Salze lagen als farblose Feststoffe vor.

$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$ : (0.42 g, 0.04 mmol, 24 %).  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 0.89$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.00 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 24H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^+$ ), 1.38 (m, 16H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)_4]^+$ ), 1.50 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.63 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ ), 3.11 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ ), 3.93 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 10.8$   $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ , 13.8

$[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^+$ , 20.3  $[\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 24.4  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 26.6  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ , 59.4  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 68.3  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ .

$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-octyl}]$ : (0.42 g, 0.04 mmol, 24 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  = 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]^{2-}$ ), 0.99 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 24H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^{2-}$ ), 1.31 (m, 10H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.39 (m, 16H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)_4]^{2-}$ ), 1.48 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.63 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^{2-}$ ), 3.11 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^{2-}$ ), 3.97 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3]^{2-}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  = 13.8  $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^+$ , 14.4  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH})_7\text{CH}_3]^{2-}$ , 20.3  $[\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 24.4  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 59.4  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 66.6  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3]^{2-}$ .

$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]$ : (0.42 g, 0.04 mmol, 24 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  = 0.92 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.00 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 24H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^+$ ), 1.27-1.33 (m, 18H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.39 (m, 16H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)_4]^+$ ), 1.45-1.52 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.63 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ ), 3.11 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ ), 3.97 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]^{2-}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  = 14.1  $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^+$ , 14.4  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]^{2-}$ , 20.3  $[\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 24.4  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 59.4  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 66.7  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]^{2-}$ .

$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]$ : (0.42 g, 0.04 mmol, 24 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  = 0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.00 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 24H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^+$ ), 1.38 (m, 16H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)_4]^+$ ), 1.50 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.63 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ ), 3.11 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ ), 4.02 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  = 10.9  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ , 13.8  $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^+$ , 20.3  $[\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 24.3  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 26.6  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ , 59.4  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ , 68.2  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ .

$[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]$ : (0.42 g, 0.04 mmol, 24 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  = 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.00 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 24H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^{2-}$ ), 1.31 (m, 10H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]^{2-}$ ), 1.38 (m, 16H,

[N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>), 1.48 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.63 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>), 3.11 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 14.4 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 13.8 [N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 20.3 [N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 24.4 [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 59.4 [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 66.6 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

[NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O-dodecyl]: (0.42 g, 0.04 mmol, 24 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.00 (m, 24H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.31 (m, 18H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.39 (m, 16H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.49 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.63 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 3.11 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 14.4 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 13.8 [N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 20.3 [N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 24.4 [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 59.4 [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 66.6 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

### 7.3.6 Darstellung von [C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>OR] (X = Cl, Br / R =propyl, octyl, dodecyl)

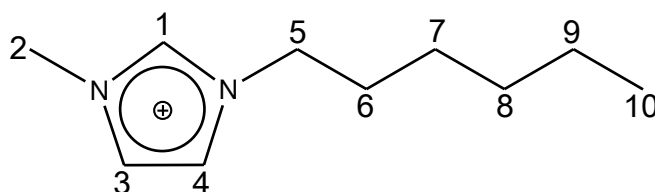


Abbildung 7.2: Nummerierung der Protonen und Kohlenstoffatome des [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup> Kations

In diesem Kapitel wird die allgemeine Synthesevorschrift für sämtliche Fällungsreaktionen der in Kapitel 7.3.4 hergestellten Clusteranionen als 1-Hexyl-3-methylimidazoliumsalz beschrieben.

100 mg des jeweiligen Natriumsalzes wurde in 10 ml Wasser gelöst. 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid wurde in zweifachem molarem Überschuss in 10 ml Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden miteinander vereinigt und für zwei



Stunden gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Nachfolgend sind die Ausbeuten sowie die analytischen Daten aller auf diese Weise synthetisierten 1-Hexyl-3-methylimidazolium aufgeführt. Alle Salze lagen als farblose Feststoffe vor.

[C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O-propyl]: (0.35 g, 0.04 mmol, 23 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 3H, H10), 1.28-1.40 (m, 6H, H7-9), 1.49 (m, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.85 (m, 2H, H6), 3.85 (s, 3H, H2), 3.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H5), 7.37 (m, 2H, H3-4), 8.42 (s, 1H, H1). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 10.8 [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 14.2 [C10], 23.1 [C9], 26.4 [C8], 26.6 [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 30.6 [C7], 31.8 [C6], 36.9 [C2], 50.6 [C5], 68.3 [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 123.3 [C4], 126.6 [C3], 136.8 [C1].

[C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O-octyl]: (0.35 g, 0.04 mmol, 23 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 3H, H10), 1.28-1.40 (m, 10H [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.28-1.40 (m, 6H, H7-9), 1.49 (m, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.85 (m, 2H, H5), 3.85 (s, 3H, H2), 3.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H5), 7.37 (m, 2H, H3-4), 8.42 (s, 1H, H1). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 14.2 [C10], 14.4 [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 23.1 [C9], 26.4 [C8], 30.6 [C7], 31.8 [C6], 36.9 [C2], 50.6 [C5], 66.7 [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 123.3 [C4], 126.6 [C3], 136.8 [C1].

[C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O-dodecyl]: (0.39 g, 0.04 mmol, 28 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.90 (m, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 0.92 (m, 3H, H10) 1.27-1.32 (m, 18H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.32-1.38 (m, 6H, H7-9), 1.48 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.85 (m, 2H, H6), 3.85 (s, 3H, H2), 3.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H5), 7.37 (m, 2H, H3-4), 8.42 (s, 1H, H1). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 13.1 [C10], 14.4 [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 23.1 [C9], 26.4 [C8], 30.6 [C7], 31.8 [C6], 36.9 [C2], 50.6 [C5], 68.3 [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 123.3 [C4], 126.6 [C3], 136.8 [C1].

[C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O-propyl]: (0.35 g, 0.04 mmol, 23 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3H, H10), 1.28-1.40 (m, 6H, H7-9), 1.49 (m, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.85 (m, 2H, H6), 3.85 (s, 3H, H2), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H5), 7.37 (m, 2H, H3-4), 8.42 (s, 1H, H1). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 10.9 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 14.2 [C10], 23.1 [C9], 26.4 [C8], 26.6 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 30.6 [C7], 31.8 [C6], 36.9 [C2], 50.6 [C5], 68.1 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 123.3 [C4], 126.6 [C3], 136.8 [C1].

[C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O-octyl]: (0.35 g, 0.04 mmol, 23 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 3H, H10) 1.28-1.40 (m, 10H [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.28-1.40 (m, 6H, H7-9), 1.49 (m, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.85 (m, 2H, H6), 3.85 (s, 3H, H2), 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 4.14 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H5), 7.37 (m, 2H, H3-4), 8.42 (s, 1H, H1). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 14.4 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 14.2 [C10], 23.1 [C9], 26.4 [C8], 30.6 [C7], 31.8 [C6], 36.9 [C2], 50.6 [C5], 66.6 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 123.3 [C4], 126.6 [C3], 136.8 [C1].

[C<sub>6</sub>mim]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O-dodecyl]: (0.39 g, 0.04 mmol, 28 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 0.92 (m, 3H, H10) 1.27-1.32 (m, 18H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.32-1.38 (m, 6H, H7-9), 1.48 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 1.85 (m, 2H, H6), 3.85 (s, 3H, H2), 4.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H5), 7.37 (m, 2H, H3-4), 8.42 (s, 1H, H1). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 14.4 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 14.2 [C10], 23.1 [C9], 26.4 [C8], 30.6 [C7], 31.8 [C6], 36.9 [C2], 50.6 [C5], 66.6 [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, 123.3 [C4], 126.6 [C3], 136.8 [C1].

### 7.3.7 Darstellung von $M[B_{12}Br_6H_5NR_3]$ ( $M = Na, K, [HNMe_3]^+, [C_6mim]^+, [NBu_4]^+$ , $R = \text{ethyl} - \text{pentyl}$ )

Die Grundlage für die Darstellung von  $[B_{12}Br_6H_5NR_3]$  ( $R = \text{ethyl} - \text{pentyl}$ ) bildet die Synthese von  $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$  und die anschließende Alkylierung der Ammoniogruppe. Da es sich bei diesen beiden Synthesen um in der Literatur bekannte Vorschriften handelt, werden diese hier nicht in einem separaten Unterkapitel aufgeführt.

Synthese von  $K[B_{12}H_{11}NR_3]$  ( $R = \text{ethyl} - \text{pentyl}$ ):

In einer Glovebox wurden in einem ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben 1 g getrocknetes  $K[B_{12}H_{11}NH_3]$  (5.07 mmol) und 4.273 g getrocknetes KOH (76.16 mmol) eingewogen. Außerhalb der Glovebox wurden anschließend im Stickstoffgegenstrom 60 ml getrocknetes Acetonitril hinzugegeben und die entstandene Suspension für fünf Minuten gerührt. Danach wurde das entsprechende Alkylbromid (17.77 mmol) im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben und die Suspension für zwei Tage gerührt. Im Folgenden wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat mit weiteren 300 ml Acetonitril versetzt. Diese Lösung wurde bei 110 °C in einem Propylenbecherglas erhitzt um überschüssiges Alkylierungsmittel (bzw. hydrolysiertes Alkylierungsmittel) durch Verdampfen zu entfernen und die Lösung bis zur Trockene eingedampft. Es wurden farblose bis schwach orange-bräunliche Feststoffe erhalten.

$K[B_{12}H_{11}N(\text{ethyl})_3]$ : (1.28 g, 4.55 mmol, 89 %).  $^1H$ -NMR (400.13 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K): 1.31 Hz (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 3H,  $[B_{12}H_{11}N(CH_2CH_3)_3]^-$ ), 3.26 Hz (q,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,  $[B_{12}H_{11}N(CH_2CH_3)_3]^-$ ). ESI-MS (negativer Modus):  $m/z$ : 242  $[B_{12}H_{11}N(\text{ethyl})_3]^-$ .

$K[B_{12}H_{11}N(\text{propyl})_3]$ : (1.39 g, 4.30 mmol, 85 %).  $^1H$ -NMR (400.13 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K): 0.87 Hz (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 3H,  $[B_{12}H_{11}N(CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ), 1.84 Hz (m, 2H,  $[B_{12}H_{11}N(CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ), 3.07 Hz (t,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 2H,  $[B_{12}H_{11}N(CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ). ESI-MS (negativer Modus):  $m/z$ : 284  $[B_{12}H_{11}N(\text{propyl})_3]^-$ .

K[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(butyl)<sub>3</sub>]: (0.89 g, 2.43 mmol, 48 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): 0.95 Hz (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.30 Hz (m, 2H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.81 Hz (m, 2H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.12 Hz (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). ESI-MS (negativer Modus): *m/z*: 326 [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(butyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

K[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(pentyl)<sub>3</sub>]: (0.91 g, 2.23 mmol, 44 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): 0.93 Hz (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.25 Hz (m, 2H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.35 Hz (m, 2H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.82 Hz (m, 2H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.10 Hz (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). ESI-MS (negativer Modus): *m/z*: 368 [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(pentyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

Synthese von M[B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NR<sub>3</sub>] (M = Na, K, [HNMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>, [NBu<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; R = ethyl - pentyl):

Zur Bromierung wurden 0.5 g der entsprechenden alkylierten Verbindung in einen 250 ml Rundkolben eingewogen und sechs molare Äquivalente *N*-Bromsuccinimid hinzugegeben. Das Gemisch wurde in 50 ml Acetonitril gelöst und nach Zugabe von zwei Tropfen HBr über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Zur qualitativen Analyse wurden Proben für NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen entnommen. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, der erhaltene Rückstand im Vakuum getrocknet und in Wasser gelöst. Im Falle der Alkylreste Butyl und Pentyl erfolgte das Lösen durch zusätzliches Erhitzen auf 80 °C in einem Ultraschallbad. Durch Zugabe von einem molaren Äquivalent [HNMe<sub>3</sub>]Cl, [C<sub>6</sub>mim]Cl beziehungsweise [NBu<sub>4</sub>]Br wurden die gewünschten organischen Salze der bromierten Anionen ausgefällt, filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Im Falle der Alkylreste Butyl und Pentyl erfolgte das Ausfällen aus heißer Lösung.

### Alkylsubstituent: Ethyl

K[B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]: <sup>11</sup>B-NMR (128.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -18.1 (s, 5B), -11.8 (s, 5B), -9.3 (s, 1B), -3.4 (s, 1B). ESI-MS (negativer Modus): m/z: 715 [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

Na[B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]: IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3019 (vw), 2994 (w), 2943 (vw), 2883 (vw), 2558 (m, sh), 1612 (w), 1474 (m, sh), 1453 (m, sh), 1388 (m, sh), 1335 (vw), 1302 (w), 1182 (m), 1164 (m), 1139 (m), 1092 (w), 1060 (m), 1012 (s, sh), 944 (s, sh), 895 (w), 865 (s, sh), 829 (s, sh), 812 (m), 768 (m, sh), 720 (m, sh), 631 (s, sh), 586 (w), 483 (w), 453 (w), 429 (w) cm<sup>-1</sup>.

[HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]: (0.30 g, 0.38 mmol, 97 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): 1.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 2.84 (s, 9H, [N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>), 3.22 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = 56.58 ([B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 46.04 ([N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>), 10.68 ([B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>).

[C<sub>6</sub>mim][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]: (0.11 g, 0.12 mmol, 94 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3H, H10), 1.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.28-1.40 (m, 6H, H7-9), 1.85 (m, 2H, H6), 3.22 Hz (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.85 (s, 3H, H2), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H5), 7.37 (m, 2H, H3-4), 8.42 (s, 1H, H1).

[NBu<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(ethyl)<sub>3</sub>]: (0.12 g, 0.13 mmol, 97 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 1.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 24H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.38 (m, 16H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.63 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 3.11 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 3.22 Hz (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>).

### Alkylsubstituent: Propyl

$\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ :  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -18.1$  (s, 5B),  $-11.8$  (s, 5B),  $-9.3$  (s, 1B),  $-2.9$  (s, 1B). ESI-MS (negativer Modus):  $m/z$ : 757  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]^-$ .

$\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ : IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3001$  (w), 2965 (m, sh), 2934 (w), 2875 (w), 2571 (m, sh), 2536 (m, sh), 1469 (s, sh), 1457 (m, sh), 1380 (m, sh), 1307 (w), 1267 (w), 1164 (w), 1098 (vw), 1060 (m, sh), 1020 (s, sh), 973 (m, sh), 943 (s, sh), 919 (m, sh), 878 (s, sh), 846 (s, sh), 796 (m), 755 (m, sh), 721 (m, sh), 697 (w), 632 (s, sh), 549 (w), 520 (w), 484 (w), 460 (w), 435 (w), 422 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ : (0.28 g, 0.35 mmol, 92 %).  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K): 0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 1.80 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 2.84 (s, 9H,  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]^+$ ), 3.03 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^-$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K):  $\delta = 64.04$  ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 46.04 ( $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]^+$ ), 18.14 ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 10.91 ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^-$ ).

$[\text{C}_6\text{mim}][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ : (0.10 g, 0.11 mmol, 88 %).  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K): 0.84-0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H,  $H_{10}$ ), 0.84-0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 1.28-1.40 (m, 6H,  $H_{7-9}$ ), 1.72-1.90 (m, 2H,  $H_6$ ), 1.72-1.90 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 3.03 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 3.85 (s, 3H,  $H_2$ ), 4.14 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H,  $H_5$ ), 7.37 (m, 2H,  $H_{3-4}$ ), 8.42 (s, 1H,  $H_1$ ).

$[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{propyl})_3]$ : (0.29 g, 0.36 mmol, 96 %).  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 0.89$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 1.00 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 24H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4]^+$ ), 1.38 (m, 16H,  $[\text{N}((\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)\text{CH}_3)_4]^+$ ), 1.63 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ ), 1.79 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 3.03 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^-$ ), 3.11 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ ).

### Alkylsubstituent: Butyl

K[B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(butyl)<sub>3</sub>]: <sup>11</sup>B-NMR (128.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -18.1 (s, 5B), -11.8 (s, 5B), -9.3 (s, 1B), -2.9 (s, 1B). ESI-MS (negativer Modus): m/z: 799 [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(butyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

Na[B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(butyl)<sub>3</sub>]: IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3001 (w), 2965 (m, sh), 2934 (w), 2875 (w), 2571 (m, sh), 2536 (m, sh), 1469 (s, sh), 1457 (m, sh), 1380 (m, sh), 1307 (w), 1267 (w), 1164 (w), 1098 (vw), 1060 (m, sh), 1020 (s, sh), 973 (m, sh), 943 (s, sh), 919 (m, sh), 878 (s, sh), 846 (s, sh), 796 (m), 755 (m, sh), 721 (m, sh), 697 (w), 632 (s, sh), 549 (w), 520 (w), 484 (w), 460 (w), 435 (w), 422 (w) cm<sup>-1</sup>.

[HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(butyl)<sub>3</sub>]: (0.30 g, 0.35 mmol, 98 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): 0.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.31 Hz (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.76 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 2.84 (s, 9H, [N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>), 3.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = 62.58 ([B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 46.04 ([N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>), 26.65 ([B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 20.65 ([B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 13.98 ([B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>)

[C<sub>6</sub>mim][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(butyl)<sub>3</sub>]: (0.11 g, 0.11 mmol, 93 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3H, H10), 0.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.28-1.40 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.28-1.40 (m, 6H, H7-9), 1.76 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.85 (m, 2H, H6), 3.07 Hz (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.85 (s, 3H, H2), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H5), 7.37 (m, 2H, H3-4), 8.42 (s, 1H, H1).

[NBu<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(butyl)<sub>3</sub>]: (0.12 g, 0.11 mmol, 96 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.86-1.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 0.86-1.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 24H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.27-1.47 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.27-1.47 (m, 16H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.63 (m,

16H,  $[N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4]^+$ ), 1.76 Hz (m, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ), 2.95-3.22 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2(CH_2)_2CH_3)_3]^-$ ). 2.95-3.22 (m, 16H,  $[N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4]^+$ ).

### Alkylsubstituent: Pentyl

$K[B_{12}Br_6H_5N(\text{pentyl})_3]$ :  $^{11}B$ -NMR (128.13 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = -18.1$  (s, 5B),  $-11.8$  (s, 5B),  $-9.3$  (s, 1B),  $-3.0$  (s, 1B). ESI-MS (negativer Modus): m/z: 841  $[B_{12}Br_6H_5N(\text{pentyl})_3]^-$ .

$Na[B_{12}Br_6H_5N(\text{pentyl})_3]$ : IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3001$  (w), 2965 (m, sh), 2934 (w), 2875 (w), 2571 (m, sh), 2536 (m, sh), 1469 (s, sh), 1457 (m, sh), 1380 (m, sh), 1307 (w), 1267 (w), 1164 (w), 1098 (vw), 1060 (m, sh), 1020 (s, sh), 973 (m, sh), 943 (s, sh), 919 (m, sh), 878 (s, sh), 846 (s, sh), 796 (m), 755 (m, sh), 721 (m, sh), 697 (w), 632 (s, sh), 549 (w), 520 (w), 484 (w), 460 (w), 435 (w), 422 (w)  $cm^{-1}$ .

$[HNMe_3][B_{12}Br_6H_5N(\text{pentyl})_3]$ : (0.30 g, 0.34 mmol, 99 %).  $^1H$ -NMR (400.13 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K): 0.94 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N((CH_2)_4CH_3)_3]^-$ ), 1.26 (m, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N((CH_2)_3CH_2CH_3)_3]^-$ ), 1.36 (m, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N((CH_2)_2CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ), 1.77 (m, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2CH_2(CH_2)_2CH_3)_3]^-$ ), 2.84 (s, 9H,  $[N(CH_3)_3H]^+$ ), 3.07 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2(CH_2)_3CH_3)_3]^-$ ).  $^{13}C$ -NMR (100.61 MHz,  $D_2O$ , 298 K):  $\delta = 62.72$  ( $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ), 45.98 ( $[N(CH_3)_3H]^+$ ), 29.37 ( $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ), 24.32 ( $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ), 22.95 ( $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ), 14.13 ( $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ).

$[C_6mim][B_{12}Br_6H_5N(\text{pentyl})_3]$ : (0.11 g, 0.11 mmol, 94 %).  $^1H$ -NMR (400.13 MHz,  $CD_3CN$ , 298 K): 0.92 (t,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz, 3H, *H*10), 0.94 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N((CH_2)_4CH_3)_3]^-$ ), 1.17-1.45 (m, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N((CH_2)_3CH_2CH_3)_3]^-$ ), 1.17-1.45 (m, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N((CH_2)_2CH_2CH_2CH_3)_3]^-$ ), 1.17-1.45 (m, 6H, *H*7-9), 1.77 (m, 2H,  $[B_{12}Br_6H_5N(CH_2CH_2(CH_2)_2CH_3)_3]^-$ ), 1.85 (m, 2H, *H*6), 3.07 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,



[B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, 3.85 (s, 3H, H<sub>2</sub>), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 7.37 (m, 2H, H<sub>3-4</sub>), 8.42 (s, 1H, H<sub>1</sub>).

[NBu<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(pentyl)<sub>3</sub>]: (0.12 g, 0.11 mmol, 98 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 24H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.26 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.36 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.38 (m, 16H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.63 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.77 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 2.96-3.20 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 2.96-3.20 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).

### 7.3.8 Darstellung von M[B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>] (M = Na, K, [HNMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [C<sub>6</sub>mim]<sup>+</sup>, [NBu<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

Die Grundlage für die Darstellung von [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>] bildet die Synthese von [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und die anschließende Alkylierung der Ammonio-Gruppe. Dies wurde bereits in Kapitel 7.3.7 beschrieben.

Zur Chlorierung wurden 0.5 g K[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(propyl)<sub>3</sub>] in einen 250 ml Dreihalsrundkolben eingewogen und in 100 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde auf 65 °C erhitzt und für 18 Minuten ein starker Chlorgasstrom hindurch geleitet. Im Anschluss daran wurde die Heizquelle entfernt und anschließend durch die Lösung zur Entfernung des überschüssigen Chlors Stickstoff geleitet. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und der erhaltene Rückstand im Vakuum getrocknet. Zur Herstellung der unterschiedlichen Salze wurde der Rückstand in Wasser gelöst und durch Zugabe von einem molaren Äquivalent [HNMe<sub>3</sub>]Cl, [C<sub>6</sub>mim]Cl beziehungsweise [NBu<sub>4</sub>]Br die gewünschten organischen Salze der chlorierten Anionen ausgefällt, filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

K[B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]: <sup>11</sup>B-NMR (128.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -21.2 (s, 5B), -7.9 (s, 5B). ESI-MS (negativer Modus): m/z: 490 [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

Na[B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]: IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3160 (s, sh), 2972 (m), 2936 (w), 2875 (w), 2572 (m, sh), 2516 (w), 1471 (s, sh), 1413 (w), 1374 (m, sh), 1309 (w), 1279 (w), 1252 (w), 1175 (w), 1141 (w), 1074 (s, sh), 1038 (vs, sh), 964 (s, sh), 940 (s, sh), 883 (s, sh), 871(m, sh), 853 (s, sh), 813 (m), 758 (s, sh), 731 (s, sh), 653 (s, sh), 606 (w), 580 (w), 563 (w), 510 (w), 468 (w), 457 (m), 444 (s, sh) 426 (s, sh) cm<sup>-1</sup>.

[HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]: (0.28 g, 0.34 mmol, 92 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.79 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) 2.83 (s, 9H, [N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>), 3.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K): δ = 64.13 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 45.99 ([N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>), 18.27 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 10.95 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>).

[C<sub>6</sub>mim][B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]: (0.13 g, 0.11 mmol, 88 %). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): 0.84-0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3H, H10), 0.84-0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.26-1.40 (m, 6H, H7-9), 1.72-1.90 (m, 2H, H6), 1.72-1.90 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.84 (s, 3H, H2), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H5), 7.38 (m, 2H, H3-4), 8.44 (s, 1H, H1).

[NBu<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]: (0.29 g, 0.36 mmol, 96 %). <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ = 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 24H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.38 (m, 16H, [N((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.63 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 1.79 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.11 (m, 16H, [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).

### 7.3.9 Darstellung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuH}_2]$

0.5 g  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_3]$  (0.9 mmol) wurden in einem Zweihalskolben mit 0.5 g getrocknetem und gemörserten KOH (8.9 mmol) vorgelegt und anschließend durch Zugabe von 50 ml trockenem Acetonitril (im Stickstoffgegenstrom) suspendiert. Die Suspension wurde fünf Minuten gerührt. Danach wurden im Stickstoffgegenstrom 1.55 ml *n*-Butyliodid (13.5 mmol, 15 eq.) zugegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur eine Woche gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert. Der erhaltene farblose Rückstand wurde mit 20 ml Acetonitril extrahiert. Die Filtrate wurden vereinigt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Rückstand wurde in 25 ml Wasser aufgenommen. Über Celite wurden unlösliche Bestandteile abfiltriert. Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert ( $\text{pH} \approx 3$ ) und nach Zugabe von 10 Tropfen einer gesättigten wässrigen Lösung von  $[\text{HNMe}_3]\text{Cl}$  ein farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

$[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuH}_2]$  (0.32 mg, 0.5 mmol, 55 %):  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.0$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{H}_2]^-$ ), 1.4 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{H}_2]^-$ ), 1.8 (m, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{H}_2]^-$ ), 2.8 (s, 9H,  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+$ ), 3.4 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{H}_2]^-$ ) .  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -17.8$  (s, 1B),  $-13.6$  (s, 5B),  $-12.0$  (s, 5B),  $-10.7$  (s, 1B).

0.3 g  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NBuH}_2]$  (0.5 mmol) wurden in einem Polypropylenbecherglas in 20 ml Wasser suspendiert. Danach wurden 31 mg KOH (85 %, 0.6 mmol) hinzugegeben und die klare Lösung zur Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei 100 °C gerührt. Überschüssiges  $[\text{HNMe}_3]^+$  konnte durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ausgeschlossen werden. Es wurde ein brauner Rückstand erhalten, welcher gemörsert und im Vakuum getrocknet wurde. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff isoliert.

K[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>NBuH<sub>2</sub>] (0.29 mg, 0.46 mmol, 100 %): <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 0.9 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 1.3 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 1.6 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 3.3 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 12.8 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 19.4 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 30.4 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 45.8 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>). <sup>11</sup>B-NMR (128.13 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = -16.4 (s, 1B), -13.6 (s, 5B), -12.4 (s, 6B).

ESI-MS (negativer Modus): m/z = 593 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>NBuH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3655 (w), 3585 (w), 3185 (w), 3215 (w), 2965 (w), 2932 (w), 2874 (w), 1616 (w), 1564 (w), 1483 (vw), 1464(m), 1418 (vw), 1388 (m), 1372 (w), 1342 (w), 1320 (m), 1302 (m), 1261 (w), 1251 (w), 1149 (vw), 1104 (m), 1034 (vs), 1011 (s), 970 (s), 956 (s), 898 (m), 857 (m), 845 (m), 737 (m), 702 (m), 626 (m), 586 (m), 534 (vs), 511 (s), 480 (s), 449 (m), 413 (s).

Raman (mW, Scans):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2978 (vw), 2924 (vw), 2908 (vw), 2874 (vw), 318 (m), 302 (vs), 126 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 7.3.10 Darstellung von K[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>NBuMeH]

0.05 g K[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>NBuH<sub>2</sub>] (0.1 mmol) wurden mit 0.05 g getrocknetem und gemörsertem KOH (0.9 mmol, 10 eq.) in einem Zweihalskolben vorgelegt. Die Mischung wurde in 5 ml trockenem Acetonitril suspendiert und nach fünf Minuten Rühren im Stickstoffgegenstrom 50 µl MeI (0.8 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur eine Woche gerührt. Danach wurde die Lösung filtriert. Der farblose Rückstand wurde mit 5 ml Acetonitril extrahiert. Die Filtrate wurden vereinigt und anschließend im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es wurde ein gelber Rückstand erhalten, der in 5 ml Wasser aufgenommen wurde. Unlösliche Bestandteile wurden über Celite abfiltriert. Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert (pH ≈ 3) und durch Zugabe von 2 Tropfen einer gesättigten wässrigen Lösung von [HNMe<sub>3</sub>]Cl

ein farbloser Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

[HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>NBuMeH] (0.03 g, 0.50 mmol, 50 %): <sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.0 (m, 3H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.4 (m, 2H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.7 (m, 1H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 1.9 (m, 1H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 2.9 (m, 9H, [HN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 3.1 (m, 3H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.3 (m, 1H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 3.9 (m, 1H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 5.4 (s, 1H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 6.9 (t, J<sub>HN</sub> = 55 Hz, 1H, [HN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (150.9 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 13.8 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 20.3 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 28.1 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 41.1 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 46.2 ([HN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 57.3 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)HCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). <sup>11</sup>B-NMR (192.55 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -16.7 (s, 1B), -13.9 (s, 5B), -11.5 (s, 5B), -10.1 (s, 1B). ESI-MS (negativer Modus): m/z = 607 ([B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>NBuMeH]<sup>-</sup>).

### 7.3.11 Untersuchung von gasförmigen Nebenprodukten

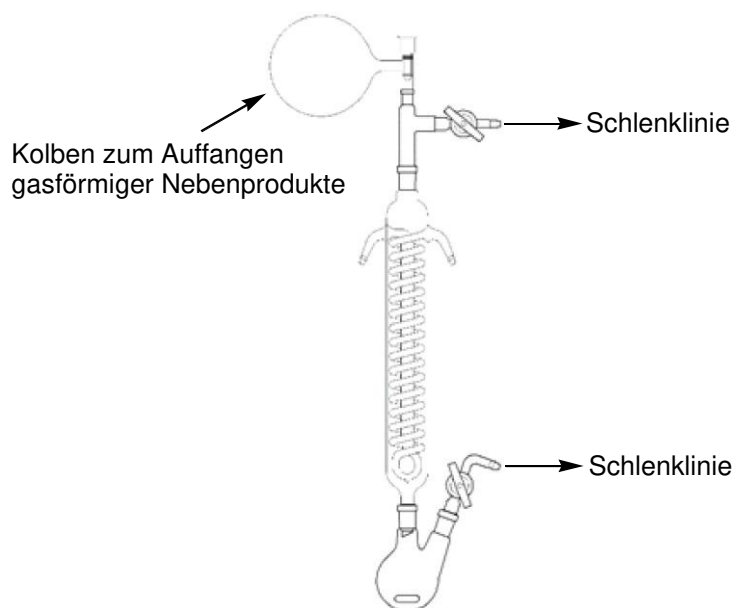


Abbildung 7.3: Apparatur zur Isolierung von gasförmigen Nebenprodukten, welche während der Butylierung von K[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>NH<sub>3</sub>] mit *n*-Butyliodid und KOH bei 90 °C entstehen.

Nach dem Ausheizen und der Evakuierung der Apparatur (siehe Abbildung 7.3) wurde der Schlenkkolben mit Young-Hahn geschlossen. Die Apparatur wurde danach mit Stickstoff befüllt. In den Zweihalskolben wurden 200 mg  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_3]$  (0.4 mmol) und 200 mg KOH (3.6 mmol) vorgelegt und 10 ml getrocknetes Acetonitril im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Die entstandene Suspension wurde fünf Minuten gerührt (bei Raumtemperatur) und 315  $\mu\text{l}$  (2.8 mmol) *n*-Butyliodid hinzugegeben. Danach wurde der evakuierte Schlenkkolben geöffnet und die Reaktionslösung im Rückfluss bei 90 °C gerührt. Der Young-Hahn des Schlenkkolbens wurde nach einem Tag geschlossen und ein Blasenähler im Stickstoffgegenstrom angeschlossen. Es wurden erneut 315  $\mu\text{l}$  (2.8 mmol) *n*-Butyliodid zugegeben. Vom Inhalt des Kolbens wurde ein Gas-IR-Spektrum aufgenommen. Die gelb gefärbte Reaktionslösung wurde nach einer Woche Rühren filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Rückstand wurde in 10 ml Wasser aufgenommen und durch Zugabe von einer Spatelspitze  $[\text{HNMe}_3]\text{Cl}$  ein farbloser Niederschlag gefällt. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein farbloser Feststoff (30 mg) erhalten.

ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , negativer Modus):  $m/z = 593$  ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11} \text{NBuH}_2]^-$ )

IR-Spektrum der Gasphase (Gas/KBr-Fenster):  $\tilde{\nu} = 3334$  (vw), 3192 (vw), 3082 (vw), 3050 (vw), 3040 (vw), 2972 (vs), 2900 (vw), 2622 (vw), 2314 (vw), 2278 (vw), 2254 (vw), 1841 (vw), 1823 (vw), 1737 (vw), 1715 (vw), 1692 (vw), 1654 (vw), 1639 (vw), 1627 (vw), 1593 (vw), 1578 (vw), 1566 (vw), 1541 (vw), 1528 (vw), 1514 (vw), 1497 (vw), 1481 (vw), 1464 (w), 1450 (vw), 1436 (vw), 1422 (s), 1408 (vw), 1396 (vw), 1377 (vw), 1352 (vw), 1337 (vw), 1309 (vw), 1255 (vw), 1194 (vw), 1159 (vw), 1140 (vw), 1122 (vw), 1103 (vw), 1094 (vw), 1085 (vw), 1075 (vw), 1066 (vw), 1053 (vw), 1047 (vw), 1033 (vw), 1011 (vw), 993 (w), 966 (m), 930 (vs), 911 (vw), 868 (vw), 853 (vw), 833 (vw), 815 (vw), 797 (vw), 788 (vw), 753 (vw), 738 (vs), 709 (w), 629 (w), 551 (vw) 417 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

# Anhang

## A1 Kristallstrukturdaten

Tabelle A.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]$ . CCDC Nummer: 1057639.

Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OP}_2$
Molmasse	1214.41
Temperatur	120.00(10) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a / \text{Å} 14.9569(4) \quad \alpha / ^\circ 90.00$ $b / \text{Å} 10.1560(3) \quad \beta / ^\circ 100.432(2)$ $c / \text{Å} 18.0974(5) \quad \gamma / ^\circ 90.00$
Zellvolumen	2703.59(12) Å <sup>3</sup>
Z	2
Berechnete Dichte	1.492 Mg/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.663 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1226.0
Kristallgröße	0.2 × 0.1 × 0.1 mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	MoK $\alpha$ (71.073 pm)
Gemessener Bereich	3.9 bis 59 °
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 19, -12 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	15958
Unabhängige Reflexe	6347 [R <sub>int</sub> = 0.0235, R <sub>sigma</sub> = 0.0304]
Daten / restraints / Parameter	6347/2/333
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.114
endgültige R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0541, wR <sub>2</sub> = 0.1231
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0621, wR <sub>2</sub> = 0.1277
Größtes Maximum und Minimum	1.59 und -1.45 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle A.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]$ . CCDN Nummer: 1057640.

Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OP}_2$
Molmasse	1703.47
Temperatur	120.00(10) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a / \text{Å} 12.8817(2) \quad \alpha / ^\circ 90.00$ $b / \text{Å} 12.3453(2) \quad \beta / ^\circ 108.9073(19)$ $c / \text{Å} 19.1305(4) \quad \gamma / ^\circ 90.00$
Zellvolumen	2878.14(9) Å <sup>3</sup>
Z	2
Berechnete Dichte	1.966 Mg/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	7.749 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1622.0
Kristallgröße	0.2 × 0.1 × 0.1 mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	MoKα (71.073 pm)
Gemessener Bereich	4 bis 58.88 °
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	14914
Unabhängige Reflexe	6731 [Rint = 0.0237, Rsigma = 0.0357]
Daten / restraints / Parameter	6731/2/333
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0843
R-Werte [alle Daten]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.0919
Größtes Maximum und Minimum	3.06 und -2.32 e·Å <sup>-3</sup>



Tabelle A.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-propyl}]$ . CCDN Nummer: 1057641.

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OP}_2$
Molmasse	1257.50
Temperatur	120.00(10) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$
Zelldimensionen	a / Å 11.27145(18) $\alpha$ / ° 113.9658(17) b / Å 28.4714(5) $\beta$ / ° 90.7492(14) c / Å 30.0522(5) $\gamma$ / ° 94.0845(13)
Zellvolumen	8781.0(3) Å <sup>3</sup>
Z	6
Berechnete Dichte	1.427 Mg/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.615 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3828.0
Kristallgröße	0.21 × 0.11 × 0.11 mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	MoK $\alpha$ (71.073 pm)
Gemessener Bereich	3.88 bis 59.08 °
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 14, -37 ≤ k ≤ 36, -39 ≤ l ≤ 40
Anzahl der gemessenen Reflexe	91326
Unabhängige Reflexe	40498 [Rint = 0.0284, Rsigma = 0.0455]
Daten / restraints / Parameter	40498/30/2083
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060
endgültige R-Werte [I >= 2σ (I)]	R1 = 0.0661, wR2 = 0.1455
R-Werte [alle Daten]	R1 = 0.0927, wR2 = 0.1625
Größtes Maximum und Minimum	2.66 und -1.87 e Å <sup>-3</sup>

Tabelle A.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O-octyl]. CCDC Nummer: 1057642.

Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>57</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> OP <sub>2</sub>
Molmasse	1327.63
Temperatur	120.00(10) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$
Zelldimensionen	a / Å 12.1721(4)    α / ° 93.883(2) b / Å 16.4910(5)    β / ° 103.004(3) c / Å 17.4760(5)    γ / ° 102.370(3)
Zellvolumen	3313.78(17) Å <sup>3</sup>
Z	2
Berechnete Dichte	1.331 Mg/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.547 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1356.0
Kristallgröße	0.234 × 0.125 × 0.016 mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	MoKα (71.073 pm)
Gemessener Bereich	3.84 bis 59.08 °
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 22, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	32496
Unabhängige Reflexe	15605 [R <sub>int</sub> = 0.0409, R <sub>sigma</sub> = 0.0480]
Daten / restraints / Parameter	15605/15/740
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.072
endgültige R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0734, wR2 = 0.2117
R-Werte [alle Daten]	R1 = 0.0890, wR2 = 0.2268
Größtes Maximum und Minimum	2.42 und -0.89 e Å <sup>-3</sup>

Tabelle A.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ . CCDN Nummer: 1057643.

Summenformel	$\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NOP}_2$
Molmasse	1787.61
Temperatur	120.00(10) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	a / Å 11.8024(4) $\alpha / ^\circ$ 90.00 b / Å 38.8526(14) $\beta / ^\circ$ 91.786(2) c / Å 13.9673(4) $\gamma / ^\circ$ 90.00
Zellvolumen	6401.7(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1.855 Mg/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	6.973 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3432.0
Kristallgröße	0.21 × 0.11 × 0.11 mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	MoK $\alpha$ (71.073 pm)
Gemessener Bereich	4.04 bis 58.88 °
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -51 ≤ k ≤ 53, -17 ≤ l ≤ 17
Anzahl der gemessenen Reflexe	43395
Unabhängige Reflexe	15102 [ $R_{\text{int}} = 0.0729$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0600$ ]
Daten / restraints / Parameter	15102/36/784
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076
endgültige R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0559$ , $wR_2 = 0.1347$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0741$ , $wR_2 = 0.1471$
Größtes Maximum und Minimum	1.73 und -1.08 e Å <sup>-3</sup>

Tabelle A.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-octyl}]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . CCDN Nummer: 1057644.

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{67}\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O}_2\text{P}_2$
Molmasse	1890.81
Temperatur	120.00(10) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$
Zelldimensionen	a / Å 12.0812(4) $\alpha / ^\circ$ 88.517(2) b / Å 16.9930(5) $\beta / ^\circ$ 77.871(2) c / Å 18.4910(4) $\gamma / ^\circ$ 73.201(3)
Zellvolumen	3550.54(18) Å <sup>3</sup>
Z	2
Berechnete Dichte	1.769 Mg/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	6.292 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1836.0
Kristallgröße	0.2 × 0.1 × 0.1 mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	MoK $\alpha$ (71.073 pm)
Gemessener Bereich	4.02 bis 59.06 °
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -51 ≤ k ≤ 53, -17 ≤ l ≤ 17
Anzahl der gemessenen Reflexe	35549
Unabhängige Reflexe	16534 [ $R_{\text{int}} = 0.0326$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0547$ ]
Daten / restraints / Parameter	16534/0/787
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022
endgültige R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0364$ , $wR_2 = 0.0648$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0671$ , $wR_2 = 0.0734$
Größtes Maximum und Minimum	0.93 und -0.59 e Å <sup>-3</sup>

Tabelle A.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{propargyl})_2]$ 

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NP}_2$
Molmasse	1290.53
Temperatur	120.00(10) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$
Zelldimensionen	a / Å 11.8903(3) $\alpha$ / ° 101.214(0) b / Å 12.9055(4) $\beta$ / ° 100.711(3) c / Å 21.9887(9) $\gamma$ / ° 108.423(3)
Zellvolumen	3022.13(18) Å <sup>3</sup>
Z	2
Berechnete Dichte	1.418 mg/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.597 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1308.0
Kristallgröße	0.5 × 0.25 × 0.2 mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	MoK $\alpha$ (71.073 pm)
Gemessener Bereich	4.46 bis 59.06 °
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -13 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 28
Anzahl der gemessenen Reflexe	16742
Unabhängige Reflexe	11647 [R <sub>int</sub> = 0.0190, R <sub>sigma</sub> = 0.0597]
Daten / restraints / Parameter	11647/0/802
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034
endgültige R-Werte [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0735, wR <sub>2</sub> = 0.1789
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.1047, wR <sub>2</sub> = 0.2122
Größtes Maximum und Minimum	1.40 und -0.68 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle A.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{HNMe}_3][\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ethyl})_3]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ 

Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{N}_3$
Molmasse	816.58
Temperatur	120.00(10) K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zelldimensionen	a / Å 10.2497(2) $\alpha / ^\circ$ 90.00 b / Å 14.5802(3) $\beta / ^\circ$ 90.00 c / Å 19.2110(4) $\gamma / ^\circ$ 90.00
Zellvolumen	2870.93(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1.889 mg/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	8.399 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1560.0
Kristallgröße	0.2 × 0.1 × 0.1 mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	MoK $\alpha$ (71.073 pm)
Gemessener Bereich	4.24 bis 58.92 °
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 9, -20 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 26
Anzahl der gemessenen Reflexe	10441
Unabhängige Reflexe	6414 [ $R_{\text{int}} = 0.0267$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0532$ ]
Daten / restraints / Parameter	6414/0/296
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.994
endgültige R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0277$ , $wR_2 = 0.0462$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0355$ , $wR_2 = 0.0487$
Größtes Maximum und Minimum	0.57 und -0.50
Flack Parameter	-0.008(10)

Tabelle A.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [HNMe<sub>3</sub>][B<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(propyl)<sub>3</sub>]

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> B <sub>12</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
Molmasse	817.61
Temperatur	120.00(10) K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen	a / Å 19.0056(7)    α / ° 90.00 b / Å 13.9177(6)    β / ° 90.00 c / Å 12.0441(5)    γ / ° 90.00
Zellvolumen	3185.8(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1.705 Mg/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	7.568 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1568.0
Kristallgröße	0.2 × 0.1 × 0.1 mm <sup>3</sup>
Wellenlänge	MoKα (71.073 pm)
Gemessener Bereich	4 bis 58.74 °
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 21, -19 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 14
Anzahl der gemessenen Reflexe	13891
Unabhängige Reflexe	6390 [R <sub>int</sub> = 0.0433, R <sub>sigma</sub> = 0.0659]
Daten / restraints / Parameter	6390/7/296
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.043
endgültige R-Werte [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0410, wR <sub>2</sub> = 0.0711
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0646, wR <sub>2</sub> = 0.0799
Größtes Maximum und Minimum	0.96 und -0.73 e Å <sup>-3</sup>
Flack Parameter	0.00(6)

A2 Koordinaten der berechneten Strukturen von  
 $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O-dodecyl}]^{2-}$  und  
 $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$

Tabelle A.10 Koordinaten der Strukturoptimierung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{OH}]^{2-}$ .

Atom	Kartesische Koordinaten in $a_0$		
	x	y	z
O	-0.149809	-2.998920	-0.000046
B	-0.056803	-1.598392	-0.000061
B	1.216441	-0.717873	-0.893854
Cl	2.445457	-1.610923	-1.851535
B	1.216322	-0.717774	0.893882
Cl	2.444933	-1.610332	1.852524
B	0.468795	-0.595819	-1.441800
Cl	-1.059114	-1.387238	-2.944504
B	-1.498132	-0.539032	-0.000148
Cl	-3.115497	-1.339582	-0.000491
B	-0.468916	-0.595824	1.441562
Cl	-1.059607	-1.387122	2.944156
B	1.605350	0.776266	-0.000132
Cl	3.257818	1.476196	-0.000405
B	0.560463	0.852560	1.442034
Cl	1.133997	1.634153	2.951474
B	0.560465	0.852515	-1.442319
Cl	1.134206	1.633754	-2.951898
B	0.147739	1.813873	-0.000108
Cl	0.249831	3.604258	0.000266
B	-1.135827	0.958460	-0.893763
Cl	-2.380818	1.848369	-1.831089
B	-1.135696	0.958394	0.893719
Cl	-2.379575	1.848141	1.832645
H	-1.075563	-3.248172	-0.000108



Tabelle A.11 Koordinaten der Strukturoptimierung von  $[B_{12}Cl_{11}O\text{-dodecyl}]^2$ .

Atom	Kartesische Koordinaten in $a_0$		
	x	y	z
C	-4.663979	4.377624	-0.346577
C	-4.012459	3.200616	-1.049632
C	-2.586580	2.964867	-0.591613
O	-2.075705	1.828754	-1.228796
B	-1.149344	0.968884	-0.626815
B	-1.478779	-0.004912	0.849547
Cl	-3.023729	0.196159	1.754006
B	-1.420735	-0.810571	-0.731418
Cl	-2.887777	-1.483951	-1.518544
B	-0.115428	-0.056387	-1.677595
B	0.150632	-1.628872	-0.879773
Cl	0.341227	-3.142272	-1.822299
B	0.640280	1.203472	-0.681330
Cl	1.359045	2.677839	-1.418783
B	-0.204954	1.239198	0.880246
Cl	-0.322497	2.743042	1.869270
B	-0.691182	-1.597993	0.690178
Cl	-1.424178	-3.059132	1.430480
B	1.073925	-1.338192	0.618391
B	0.057655	-0.331465	1.687060
Cl	0.133871	-0.459137	3.472768
Cl	2.245681	-2.548850	1.236143
B	1.427277	-0.384663	-0.845294
Cl	2.958959	-0.582971	-1.756369
B	1.371094	0.417464	0.739345
Cl	2.827609	1.102814	1.532608
Cl	-0.192815	0.078186	-3.463385
H	-2.576737	2.853647	0.496282
H	-1.962449	3.838306	-0.832299
H	-4.026204	3.354981	-2.134586
H	-4.581763	2.288672	-0.844103
C	-6.064100	4.688832	-0.855266
H	-4.706638	4.161889	0.727623
H	-4.037835	5.271259	-0.459391
C	-6.874839	5.579628	0.075157
H	-5.992614	5.159675	-1.843076
H	-6.609451	3.750700	-1.011506
C	-8.174971	6.071409	-0.543626

H	-7.093822	5.023573	0.993652
H	-6.272488	6.441868	0.387016
C	-9.121378	6.733456	0.446543
H	-7.942234	6.778911	-1.348175
H	-8.687930	5.230837	-1.027456
C	-10.336927	7.369590	-0.206892
H	-9.449454	5.989166	1.180950
H	-8.579897	7.498440	1.016250
C	-11.343741	7.931300	0.784192
H	-10.003548	8.173570	-0.873951
H	-10.832473	6.631594	-0.849331
C	-12.474834	8.704214	0.127721
H	-11.757800	7.113527	1.385574
H	-10.825308	8.593041	1.488333
C	-13.489226	9.263577	1.112911
H	-12.051507	9.531631	-0.454912
H	-12.988009	8.057994	-0.594918
C	-14.538311	10.134675	0.442062
H	-13.974901	8.439760	1.647655
H	-12.961649	9.848459	1.873861
H	-15.234071	10.568367	1.164074
H	-14.068875	10.958580	-0.101827
H	-15.121756	9.553957	-0.278311

Tabelle A.12 Koordinaten der Strukturoptimierung von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O-propyl}]^{2-}$ .

Atom	Kartesische Koordinaten in $a_0$		
	x	y	z
O	-2.003930	2.467633	-0.483686
B	-1.169828	1.408512	-0.151067
B	-1.505318	-0.342180	-0.400315
B	-0.584801	-1.291091	0.792316
B	1.151857	-1.045519	0.473554
Br	2.450510	-2.457004	0.827423
B	-0.340183	0.480879	-1.457074
B	1.299820	0.057309	-0.922016
B	1.520924	0.680822	0.734018
B	0.357730	-0.152474	1.794253
Br	0.742156	-0.506043	3.674958
B	0.586806	1.624552	-0.457009
B	0.010179	1.490546	1.217821
B	-1.285882	0.283941	1.251469
Br	-2.749419	0.385110	2.554688

Br	-0.746033	0.845875	-3.332805
B	0.004614	-1.162570	-0.883646
Br	-0.004218	-2.682944	-2.108794
Br	1.233919	3.327936	-1.166649
Br	-0.009168	3.023156	2.432094
Br	-3.252421	-0.954364	-1.054655
Br	2.785286	-0.066638	-2.183556
Br	3.268650	1.274061	1.374690
Br	-1.251680	-2.984277	1.503732
C	-3.377404	2.543236	-0.229216
C	-4.116665	2.882235	-1.509995
H	-3.762677	1.609809	0.188709
H	-3.550686	3.327754	0.520748
C	-5.577485	3.220293	-1.264702
H	-3.604095	3.722090	-1.987416
H	-4.024684	2.032893	-2.191779
H	-6.081752	3.520726	-2.187191
H	-6.116405	2.365285	-0.847152
H	-5.681019	4.043367	-0.551223

### A3 Berechnung der Löslichkeiten von $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{NR}_3]$ (R = ethyl – pentyl) und $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}(\text{methyl})_3]$ in Dichlormethan

Das Volumen des Lösungsmittels  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  betrug in allen Fällen 0.5 ml. Die Dichte von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  beträgt 1.362 g/ml, die Molare Masse 86.945 g/mol. Mit diesen Angaben wurde zunächst die Stoffmenge des eingesetzten  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  berechnet. Durch die Kenntnis dieser Stoffmenge wurde mittels der Avogadro-Konstante die Anzahl der  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle berechnet, woraus die Anzahl der Deuteriumatome berechnet wurde. Die Deuteriumkonzentration des  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  betrug 99.5 Atom-%. Mit diesem Wert konnte die Anzahl der H-Atome berechnet werden, und darauf folgend die Stoffmenge des Wasserstoffs. Durch Kenntnis der Stoffmenge des Wasserstoffs wurden über das Integralverhältnis des Lösungsmittelsignals und des Signals  $\text{CH}_3$ -Protonen der jeweiligen Verbindungen deren Konzentration der im NMR-Röhrchen befindlichen Lösung und damit die einzelnen Löslichkeiten berechnet werden.

## A4 Simulierte Massenspektren

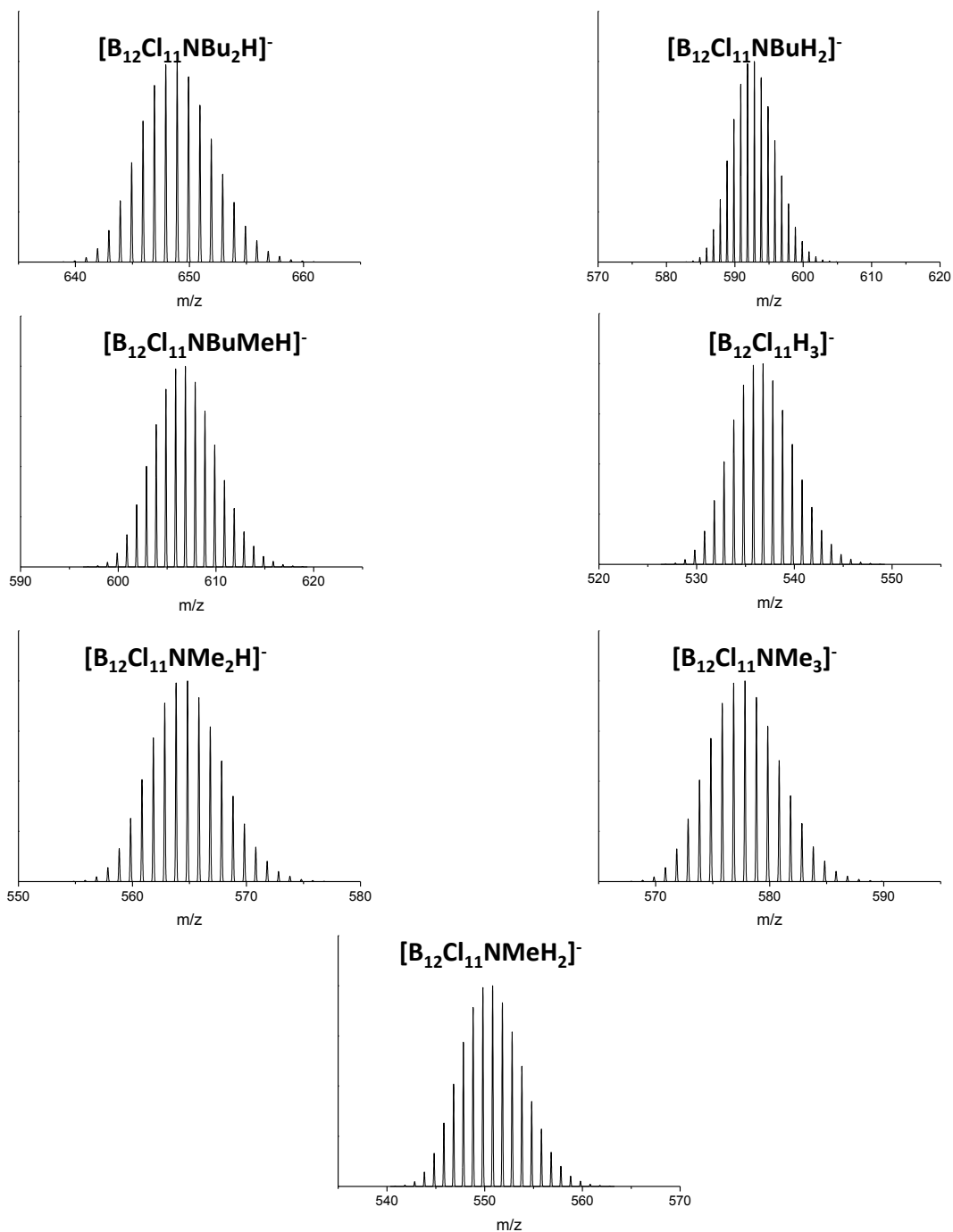


Abbildung A1: Simulierte Massenspektren der Versuche zur Alkylierung von  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  mit Butylbromid/Butyliodid und Methylidid (siehe Kapitel 4.1.1).

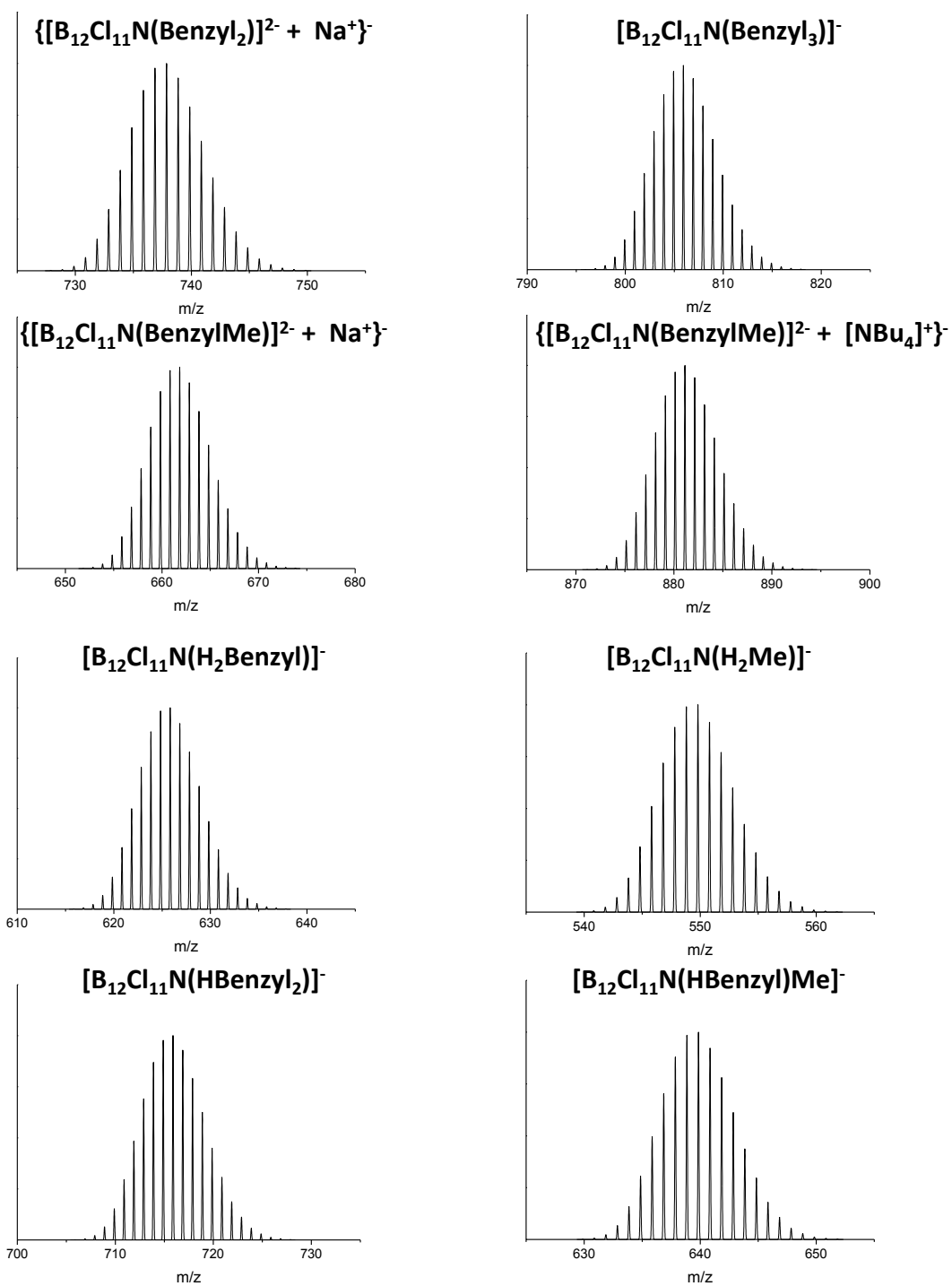


Abbildung A2: Simulierte Massenspektren der Versuche zur Alkylierung von  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  mit Benzylbromid und Methylodid (siehe Kapitel 4.1.4.1).

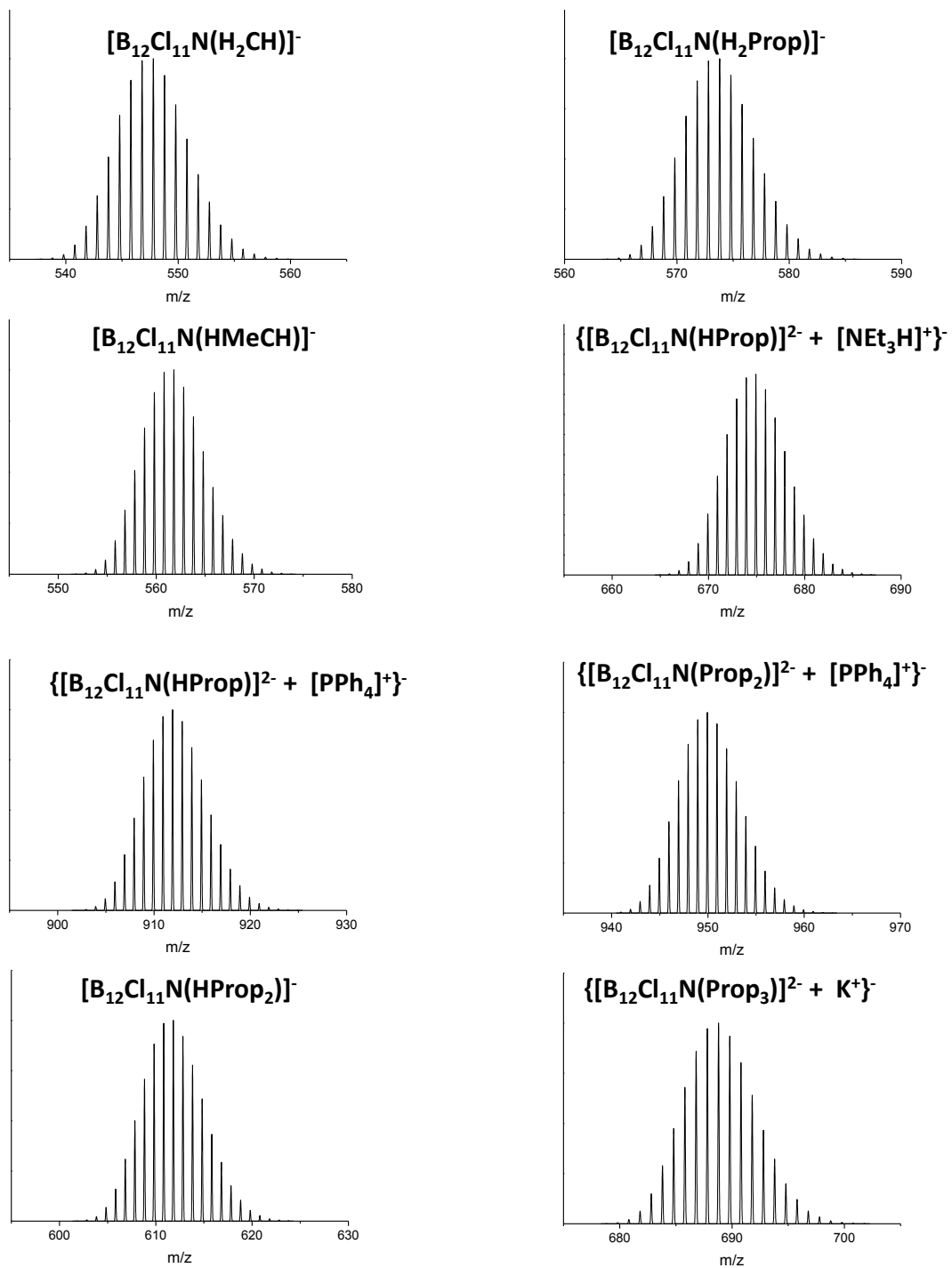


Abbildung A3a: Simulierte Massenspektren der Versuche zur Alkylierung von  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  mit Propargylbromid und Methyljodid (siehe Kapitel 4.1.4.2).

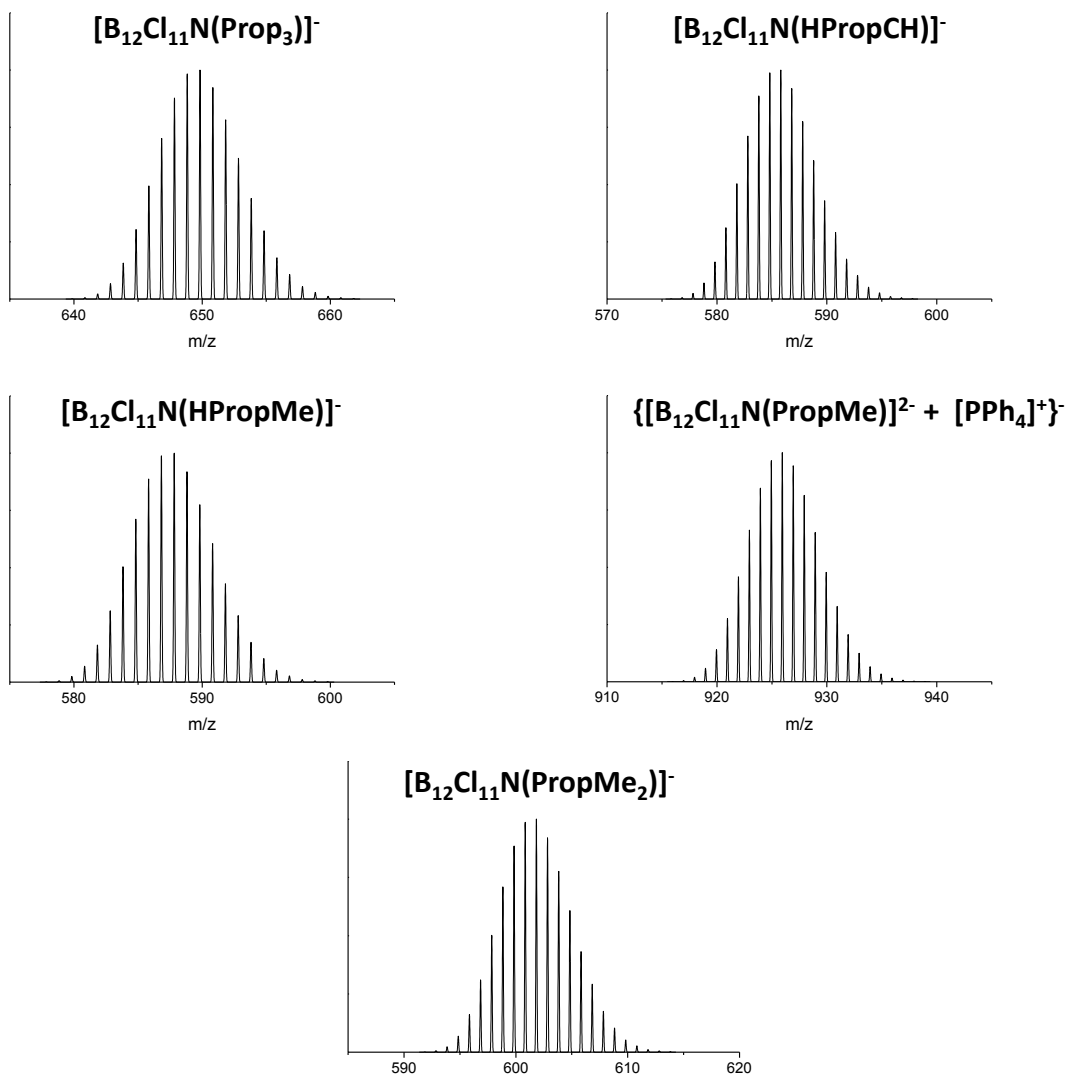


Abbildung A3b: Simulierte Massenspektren der Versuche zur Alkylierung von  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]$  mit Propargylbromid und Methylidid (siehe Kapitel 4.1.4.2).



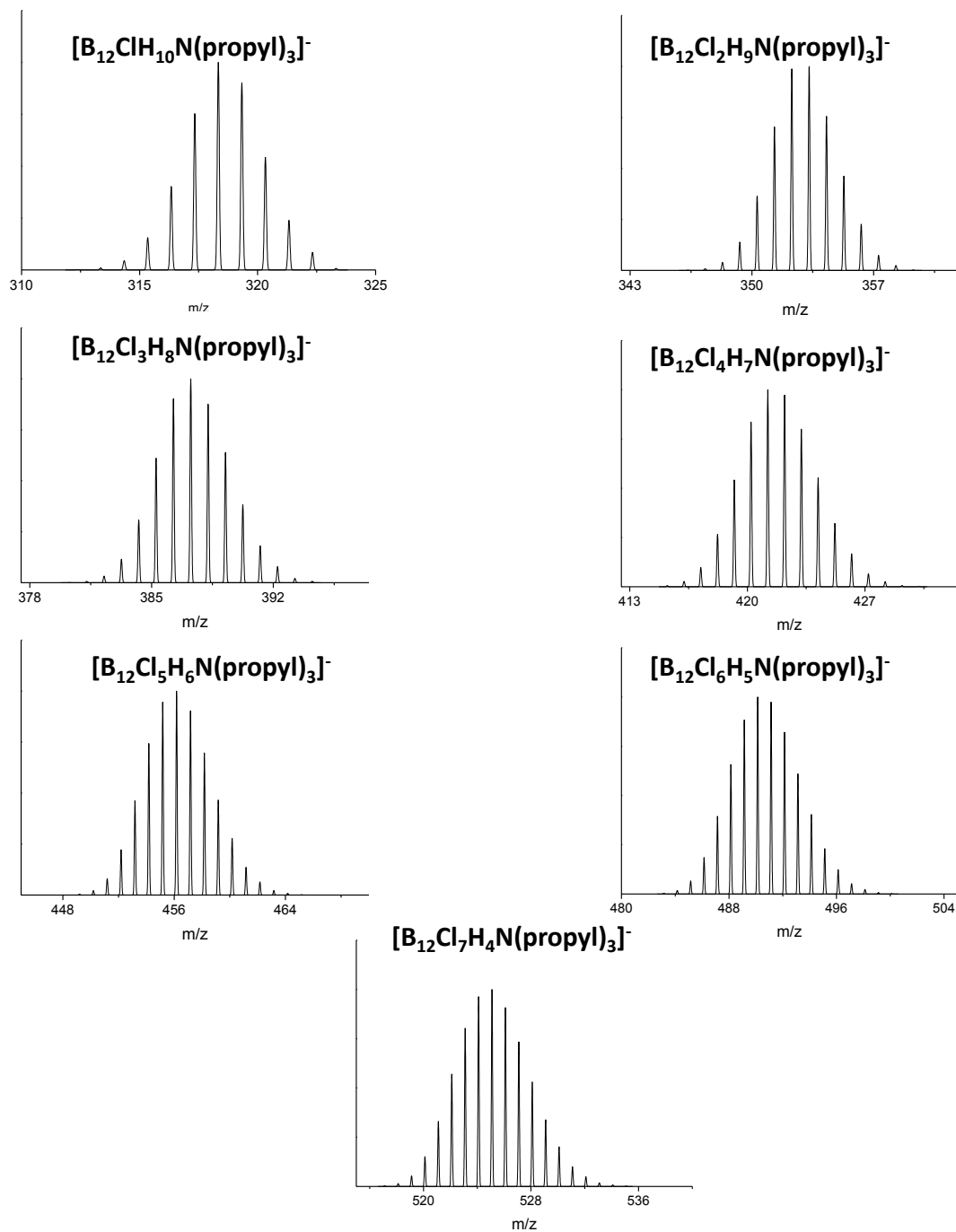


Abbildung A4: Simulierte Massenspektren der Versuche zur Chlorierung von  $[B_{12}H_{11}N(propyl)_3]^-$  mit elementarem Chlor in Acetonitril (siehe Kapitel 4.2.1).

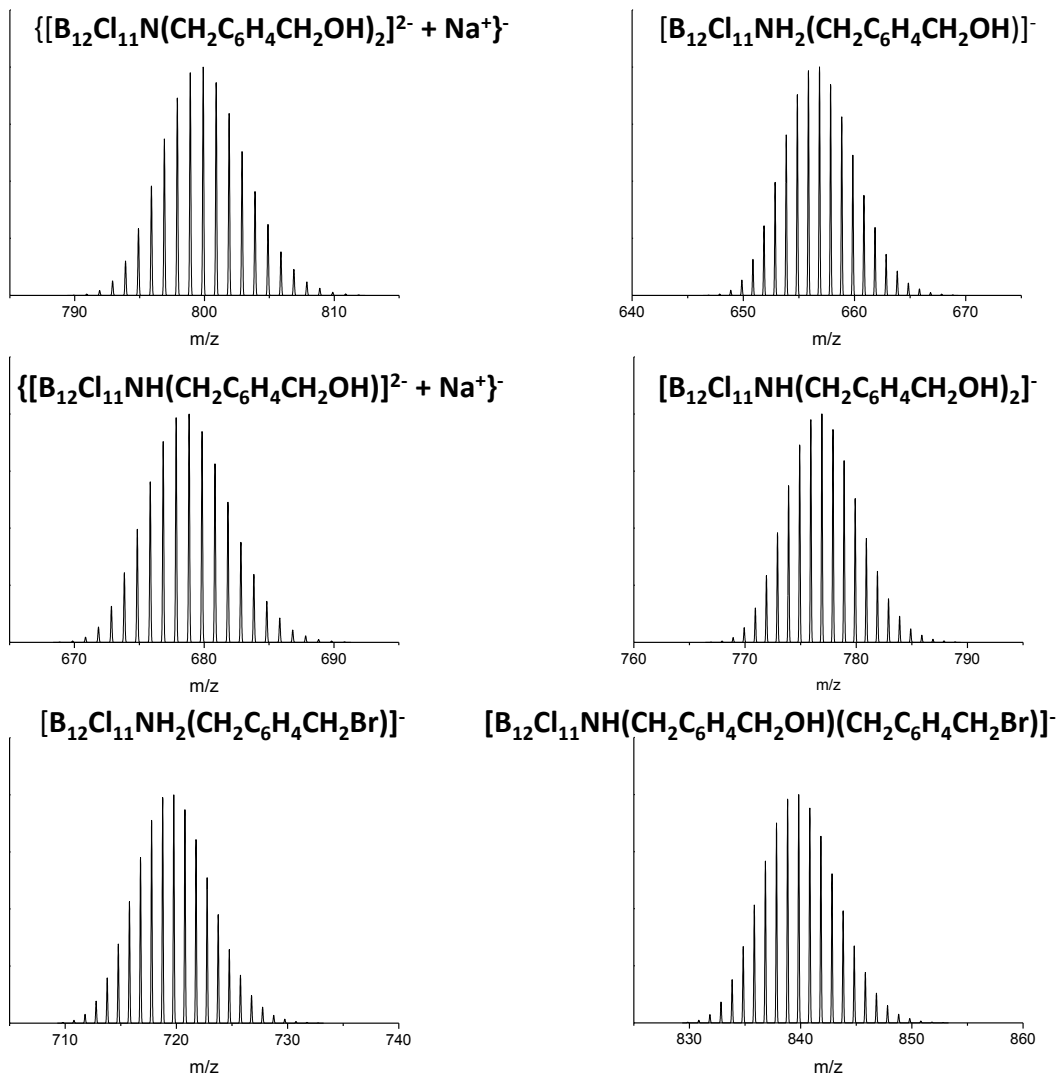


Abbildung A5: Simulierte Massenspektren der Versuche zur Verknüpfung von zwei  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  Anionen *p*-Xyldibromid (siehe Kapitel 5.1).

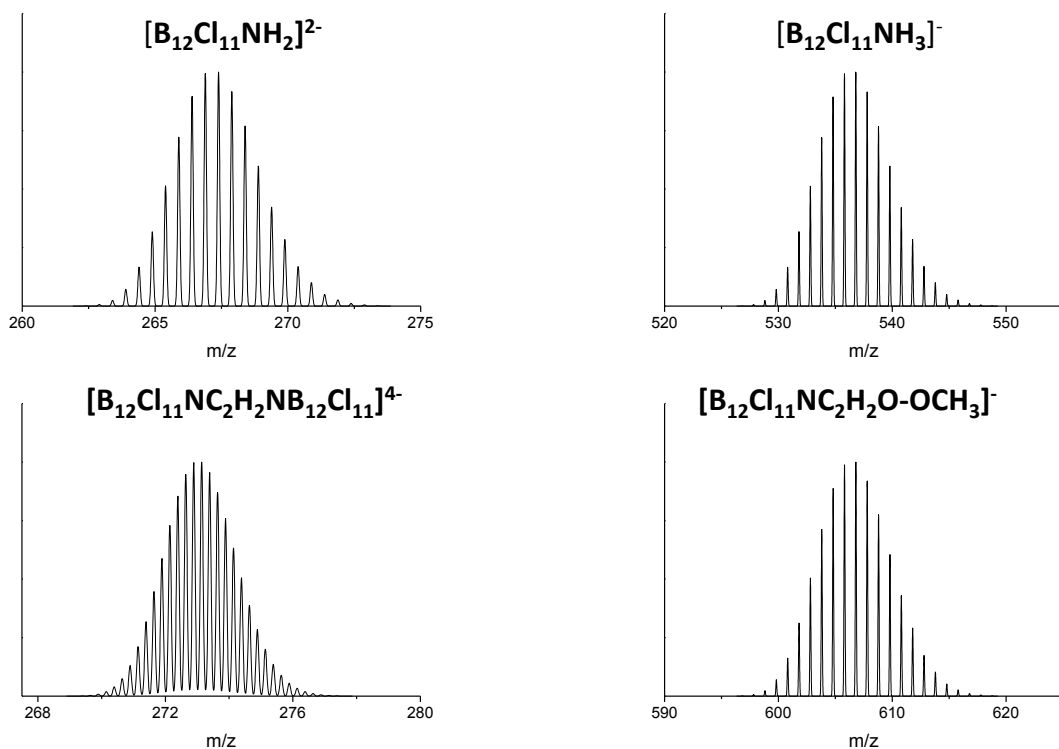


Abbildung A6: Simulierte Massenspektren der Versuche zur Verknüpfung von zwei  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$  Anionen mit Glyoxal (siehe Kapitel 5.2).

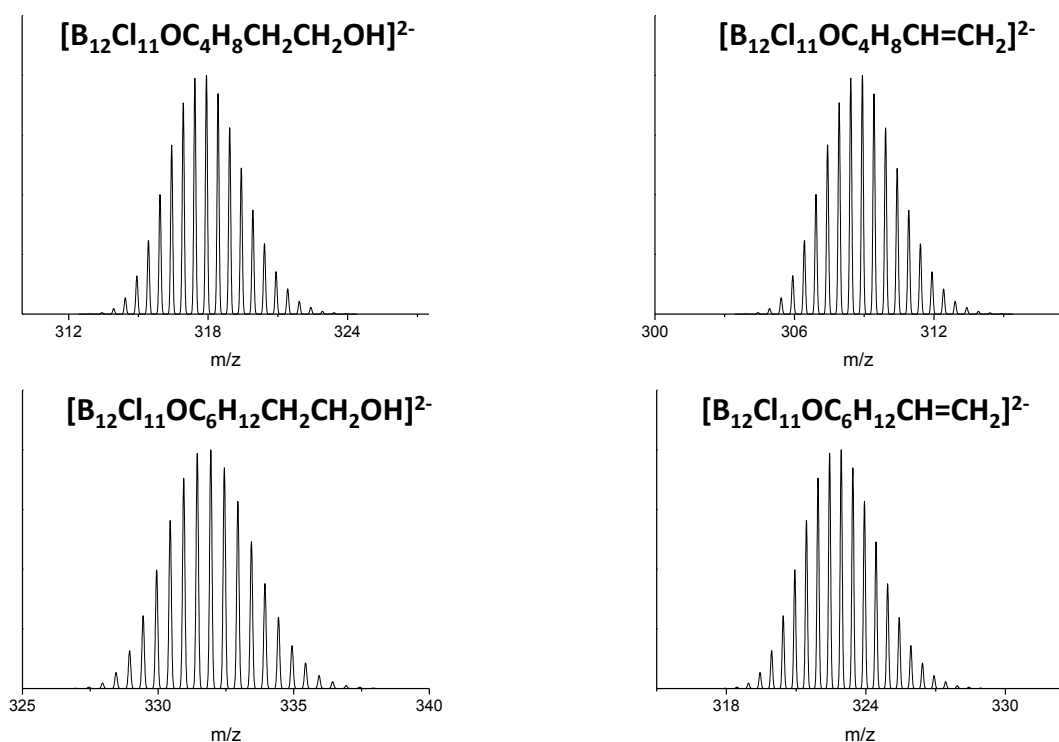


Abbildung A7: Simulierte Massenspektren der Versuche zur Verknüpfung von zwei  $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$  Dianionen mit 1,6-Dibromhexan oder 1,8-Dibromoctan (siehe Kapitel 5.3).

# Abkürzungsverzeichnis

[C <sub>2</sub> mim]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[C <sub>6</sub> mim]	1-Hexyl-3-methylimidazolium
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung in ppm
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Differential Scanning Calorimetry (deutsch: Dynamische Differenzkalorimetrie)
eq.	Äquivalente
ESI	Elektrospray-Ionisation
Fc	Ferrocen
gem.	gemittelt
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
(M)Hz	Frequenzeinheit: (Mega)Hertz
Il(s)	Ionic Liquid(s) (deutsch: Ionische Flüssigkeit(en))
IR	Infrared Radiation (deutsch: Infrarotstrahlung)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
m/z	Verhältnis von Masse und Ladung
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
[NBu <sub>4</sub> ]	<i>n</i> -Tetrabutylammonium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NICS	Nucleus Independent Chemical Shift
NMR	Nuklearmagnetische Resonanz
[PPh <sub>4</sub> ]	Tetraphenylphosphonium
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur

SCE	Saturated Calomel Electrode (deutsch: Gesättigte Kalomelelektrode)
SVW	Square-Wave-Voltammetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMS	Tetramethylsilan
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
V	Einheit für elektrische Spannung: Volt
WCA(s)	Weakly Coordinating Anion(s) (deutsch: schwach koordinierende(s) Anion(en))

# Literaturverzeichnis

---

1. B. Chiswell, E. J. O'Reilly, *Inorg. Chim. Acta*, **1973**, 7, 707-712.
2. M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, 50, 331 – 335.
3. a. K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1074-1076;  
b. K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1025-1027.
4. W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405-1421.
5. S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6419-6420.
6. S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927-942.
7. C. Knapp, C. Schulz, *Chem. Commun.* **2009**, 33, 4991-4993.
8. a. I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4544-4547;  
b. I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4406-4409.
9. A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245-250.
10. J. H. Golden, P. F. Mutolo, E. B. Lobrovski, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5374-5375.
11. a. J. van den Broeke, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8085-8087;  
b. K. Fujiki, J. Ichikawa, H. Kobayashi, A. Sonoda, T. Sonoda, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 102, 293-300.
12. E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560-568.
13. E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696-4705.
14. D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1423-1430.
15. a. H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2921-2937;  
b. D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3453-3464.
16. P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10003-10014.

- 
17. M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. A. Mercier, H. Borrmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2813-2824.
  18. W. J. Casteel, P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 929-942.
  19. I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502.
  20. M. Gonsior, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2005**, *7*, 1203-1213.
  21. a. I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1569-1572;  
b. I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1531-1534.
  22. M. Gonsior, I. Krossing, L. Muller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wullen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475-4492.
  23. M. Gonsior, I. Krossing, E. Matern, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1986-1996.
  24. M. Gonsior, I. Krossing, E. Matern, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1703-1714.
  25. W. E. Geiger, F. Barrière, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1030-1039.
  26. I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Gratzel, G. Santiso-Quinones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1966-1976.
  27. a. B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10902-10903;  
b. L. R. Pospišil, B. T. King, J. Michl, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 103-108.
  28. S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685-4693.
  29. A. C. S. Reddy, Z. Chen, T. Hatanaka, T. Minami, Y. Hatanaka, *Organometallics*, **2013**, *32*, 3575-3582.
  30. J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A. A. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *15*, 2798-2811.
  31. 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.

- 
32. 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.
33. Y. Zhu, C. Ching, K. Carpenter, R. Xu, S. Selvaratnam, N. S. Hosmane, J. A. Maguire, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 346-350.
34. K. Wade, *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 792-793.
35. R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446-452.
36. D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99-102.
37. D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 31-319.
38. W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047-1055.
39. a. P. Laszlo, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2151-2152;  
b. P. Laszlo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2071-2072.
40. M. A. Fox, K. Wade, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1315-1323.
41. M. M. Balakrishnarajan, R. Hoffmann, P. D. Pancharatna, E. D. Jemmis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4650-4659.
42. H. C. Longuet-Higgins, M. d. V. Roberts, *Proc. R. Soc. A*, **1955**, *230*, 110-119.
43. R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119-1152.
44. M. M. Balakrishnarajan, R. Hoffmann, P. D. Pancharatna, E. D. Jemmis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4650-4659.
45. I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1390-1402.
46. S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5208-5249
47. P. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3454-3470.
48. M. Scholz, K. Bendsdorf, R. Gust, E. Hey-Hawkins, *ChemMedChem.* **2009**, *4*, 746-748.
49. M. Scholz, M. Steinhagen, J. T. Heiker, A. G. Beck-Sickinger, E. Hey-Hawkins, *ChemMedChem.* **2011**, *6*, 89-93.
50. a. M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 997-1033;  
b. M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 950-984;  
c. D. Gabel, *Chem. unserer Zeit.* **1997**, *31*, 235-240;  
d. M. F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3421-3434.



- 
51. T. Peymann, E. Lork, D. Gabel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1355-1360.
  52. T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346-6349.
  53. V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherrer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, *15*, 2687-2694.
  54. a. R. T. Boéré, S. Kacprzak, M. Keßler, C. Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 572-575;  
b. R. T. Boéré, S. Kacprzak, M. Keßler, C. Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 549-552.
  55. I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2568- 2570.
  56. I. Tiritiris, Dissertation, Universität Stuttgart, **2001**.
  57. a. A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543-3545;  
b. A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491- 3493.
  58. a. C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz, J. Warneke, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3616-3619;  
b. C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz, J. Warneke *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3536-3538.
  59. M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, F. Teixidor, A. V. Puga, C. Vinãs, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 889-901.
  60. N. Zhou, G. Zhao, K. Dong, J. Sun, H. Shao, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9830-9838.
  61. W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3661-3668.
  62. E. Justus, A. Vöge, D. Gabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5245-5250.
  63. E. Justus, K. Rischka, J. F. Wishart, K. Werner, D. Gabel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1918-1923.
  64. M. Wegener, F. Huber, C. Bolli, C. Jenne, S. F. Kirsch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1328-1336.
  65. A. R. Pitochelli, F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228-3229.
  66. I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1555-1563.

- 
67. S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694- 4695.
68. W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159-167.
69. L. V. Gorobinskii, A. S. Chernyavskii, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2001**, *27*, 147-149. Übersetzt aus: *Koord. Khim.* **2001**, *27*, 163-165.
70. C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275-297.
71. S. Dreyer, U. Kragl, *Biotechnol. Bioeng.* **2008**, *99*, 1416-1424.
72. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
73. a. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945.  
b. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789.
74. H. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1665-1680.
75. A. R. Katritzky, A. Lomaka, R. Petrukhin, R. Jain, M. Karelson, A. E. Visser, R. D. Rodgers, *J. Chem. Inform. Comput. Sci.* **2002**, *42*, 71-74.
76. R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 221-227.
77. H. Xue, J. M. Shreeve, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *13*, 2573-2580.
78. H. Xue, R. Verma, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 159-176.
79. B. Ronig, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 319-322.
80. A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7264-7272.
81. R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6357-6426.
82. K. Ghandi, *Green Sustainable Chem.* **2014**, *4*, 44-53.
83. S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2006**, *35*, 1475-1517.
84. a. R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2896- 2901;  
b. R. Giernoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2834-2839
85. M. T. Carter, C. L. Hussey, S. K. D. Strubinger, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1149-1151.
86. J. A. Boon, J. S. Wilkes, J. A. Lanning, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 465-469.

- 
87. Y. Chauvin, F. Dimarcovantiggelen, H. Olivier, *Dalton Trans.* **1993**, 1009-1011.
88. K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275-2287.
89. A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 759-765.
90. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature*, **2006**, *439*, 831-835.
91. P. Wasserscheid, *Nature*, **2006**, *439*, 797.
92. J. K. D. Surette, L. Green, R. D. Singer, *Chem. Comm.* **1996**, *24*, 2753-2754.
93. H. Olivier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *146*, 285-289.
94. A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 997-1000.
95. S. Park, R.J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8395-8401.
96. E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926-927.
97. a. G. Cui, J. Zheng, X. Luo, W. Lin, F. Ding, H. Li, C. Wang, *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 10620-10624,  
b. G. Cui, J. Zheng, X. Luo, W. Lin, F. Ding, H. Li, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *125*, 10814-10818.
98. K. Huang, X. Feng, X-M. Zhang, Y-T. Wu, X-B Hu, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1859-1863.
99. S. V. Ivanov, J. A. Davis, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4489-4491.
100. C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherrer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13783-13792.
101. W. Jiang, D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4355-4359.
102. A. V. Safronov, Y. V. Sevryugina, K. B. Pichaandi, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4969-4977.
103. A. J. Kanazawa, R. Takita, A. Jankowiak, Shinya Fujii, H. Kageshika, D. Hashizume, K. Shudo, P. Kaszýnski, M. Uchiyama, *Angew. Chem.* **2013**,

- 
- 125, 8175–8179.
- b. A. J. Kanazawa, R. Takita, A. Jankowiak, Shinya Fujii, H. Kageshika, D. Hashizume, K. Shudo, P. Kaszýnski, M. Uchiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8017-8021.
104. O. Haeckel, W. Preetz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 1089-1094.
105. T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1163-1170.
106. a. A. A. Semioshkin, B. Brellochs, *Abstr. VIII Int. Meeting on Boron Chemistry*, **1993**, Knoxville, USA;  
b. A. A. Semioshkin, *Dissertation*, **1994**, Ludwig-Maximilians Universität München.
107. A. A. Semioshkin, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev, E. G. Balandia, V. I. Begradze, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 683-686.
108. H. Günzler, H Böck, *IR-Spektroskopie – Eine Einführung*, 2 Aufl. Verlag Chemie, Ludwigshafen, **1983**.
109. I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 679-727.
110. J. Warnecke, T. Dülcks, C. Knapp, D. Gabel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5712-5721.
111. 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.
112. W. Gu, B. J. McCulloch, J. H. Reibenspies, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2820-2822.
113. Y. Zhang, J. Liu, S. Duttwyler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *31*, 5158-5162.
114. W. H. Knoth, J. C. Sauer, D. C. England, W. R. Hertler, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3973-3983.
115. S. Hermanek, J. Plesek, V. Gregor, B. Stibr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 561-563.
116. A. R. Siedle, G. M. Bodner, A. R. Garber, D. C. Beer, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2321-2324.
117. M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 195.

- 
118. R. J. Clark, P. D. Mitchell, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2225-2232.
119. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Pratero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, *21*, 2832-2838.
120. I. B. Sivaev, S. Sjöberg, V. I. Bregadze, D. Gabel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3451-3454.
121. U. Krause, W. Preetz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 516-524.
122. C. A. Reed, *Chem. New Zealand*, **2011**, 174-179.
123. V. A. Popov, K. Y. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, K. P. Staudhammer, V. M. Retivov, *Adv. Mat. Res.* **2008**, *59*, 96-100.
124. D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 3-5.
125. P.J. Linstrom, W.G Mallard, Eds. (Hrsg.) *NIST Chemistry Webbook. NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20988, <http://webbook.nist.gov>, **(abgerufen am 10.09.2014)**.
126. E. F. Westrum Jr, C. P. Landee, Y. Takahashi, M. Chavret, *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, *10*, 835-846.
127. F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101-2116.
128. Y. Yoshida, H. Tanaka, G. Saito, L. Ouahab, H. Yoshida, N. Sato, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9989-9991.
129. J. Pernak, M. Niemczak, F. Giszter, J. L. Shamshina, G. Gurau, O. A. Cojocar, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R. D. Rogers, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2845-2851.
130. a. C. Jehoulet, A. J. Bard, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 882- 884;  
b. C. Jehoulet, A. J. Bard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 836- 838.
131. A. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2. Aufl. Wiley, New York, **2001**.
132. M. Rühle, Staatsexamensarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2010**.
133. M. Sakuma, P. J. Elving, *Electrochim. Acta*, **1965**, *10*, 309-323.
134. I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 581-583.

- 
135. M. B. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure*, 5. Aufl. Wiley, New York, **2001**.
136. C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121-128.
137. R. T. Boéré, C. Bolli, M. Finze, A. Himmelpach, C. Knapp, T. L. Roemmele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1784-1795.
138. S. A. Suarez, A. Foj, S. Eady, A. Larsen, F. Doctorovich, *Acta Cryst.* **2011**, *C67*, 417-420.
139. C. Bolli, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2014**.
140. G. F. Mitchell, A. J. Welch, *Acta Cryst.* **1986**, *C42*, 101-103.
141. T. Peymann, E. Lork, M. Schmidt, H. Nöth, D. Gabel, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 795- 799.
142. A. V. Agafonov, L. A. Butman, K. A. Solntsev, A. A. Vinokurow, N. A. Zhukora, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, *27*, 35-40.
143. C. Nachtigal, O. Haeckel, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1385-1388.
144. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin, **1993**.
145. R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 348-354.
146. M. Panda, K. Hofmann, M. H. Prosenc, B. Albert, *Dalton Trans.* **2008**, *30*, 3956-3958.
147. X. Yang, W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9719-9721.
148. a. A. El-Hellani, V. Lavallo, *Angew. Chem.* **2014**, *53*, 4578-4582;  
b. A. El-Hellani, V. Lavallo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4489-4493.
149. T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1544-1548.
150. CrysAlis Pro 1.171.36.28, Oxford Diffraction Ltd., Paolo Alto, CA, **2009**.
151. G. M. Sheldrick, SHELX-97 Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, **1997**.
152. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, **2008**, *64*, 112-122.

- 
153. O. Dolomanov, L. Bourhis, R. Gildea, J. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
  154. Diamond-Visual Crystal Structure Information System, Version 3.0, Crystal Impact - K. Brandenburg & H. Putz GbR: Bonn, **2012**.
  155. C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
  156. A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
  157. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
  158. E. F. Valeev, *A library for the evaluation of molecular integrals of many-body operators over Gaussian functions*, **2013**.
  159. F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73-78.
  160. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-1 - 154104-19.
  161. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.

---

## Publikationen

### Artikel

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert. Der Autor bedankt sich bei der Royal Society of Chemistry für die Überlassung der Rechte zur Reproduktion.

*Alkoxy substituted halogenated closo-dodecaborates as anions for ionic liquids*,  
C. Jenne, C. Kirsch, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13119-13124.

### Tagungsbeiträge

Oktober 2012

*Synthesversuche zur Verknüpfung von zwei  $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$ -Dianionen*,  
Vortrag im Rahmen des Borchemiker-Treffens 2012 in Heigenbrücken, Bayern

September 2013

*Derivatizing the  $[B_{12}X_{11}OH]^{2-}$ -Cluster ( $X = Cl, Br$ )*,  
Flash-Vortrag + Poster-Präsentation im Rahmen der Euroboron 6 in Radziejowice  
(Polen)

Oktober 2013

*Halogenierung und Verknüpfung des Clusters  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$* ,  
Vortrag im Rahmen des Borchemiker-Treffens 2013 in Reimlingen,  
Baden Württemberg

Juli 2014

*Derivatizing the  $[B_{12}X_{11}OH]^{2-}$  Cluster ( $X = Cl, Br$ ) for new ionic liquids*,  
Poster-Präsentation im Rahmen der ISACS 13 in Dublin, Irland



---

Oktober 2014

*Isolierung des  $[B_{12}X_{11}O]^{3-}$  Trianions ( $X = Cl, Br$ ),*

Vortrag im Rahmen des Borchemiker-Treffens 2014 in Durbach,  
Baden Württemberg

Juli 2015

*Alkoxy substituted halogenated closo-dodecaborates as anions for ionic liquids,*  
Poster-Präsentation im Rahmen der MC 13 in York, England