

# Synthesen und Eigenschaften *N*-, *S*- und *C*-monofunktionalisierter, undecahalogenerter *closo*-Dodecaboratanionen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)



an der Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von

M.Sc. Marc Christian Nierstenhöfer

Wuppertal, den 11. August 2021

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20210816-131102-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20210816-131102-9>]

DOI: 10.25926/99e8-bj86

[<https://doi.org/10.25926/99e8-bj86>]

*Alle Wissenschaftler versuchen, an der Pyramide menschlichen Wissens weiter zu bauen. Ich hoffe, dass ich einen kleinen Stein dazutun konnte.*

*- Stephen Hawking*

Die vorliegende Arbeit wurde von Juni 2018 bis Januar 2020 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten Jenne im Fach Anorganische Chemie in der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt.

## Danksagung

Zu Beginn dieser Arbeit möchte ich den Vorbildern, Kollegen und Mitmenschen, die mich in den letzten Jahren begleitet haben, herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Carsten Jenne für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis zu promovieren und die interessanten Themen, denen ich mich stellen durfte. Ich danke ihm außerordentlich für seine wissenschaftliche und organisatorische Hilfe beim Anfertigen von Publikationen, für das Verfassen von Gutachten für mein Promotionsstipendium und dieser Arbeit und das Vertrauen in mich, neue Forschungsgebiete eigenständig zu bearbeiten. Er ermöglichte die Teilnahme an vielen Tagungen und half mir stetig neue Erfahrungen zu sammeln.

Prof. Dr. Fabian Mohr verdient meinen großen Dank für die Vermittlung von Wissen über die Übergangsmetallchemie, den Austausch über Problemstellungen der Einkristallröntgenstrukturaufklärung, das Ausleihen von Fachliteratur und Chemikalien und die doch sehr heiteren Gespräche, die wir führten. Zudem bin ich sehr dankbar für die Begutachtung dieser Arbeit.

Dr. Jonas Warneke möchte ich ausdrücklich für die Untersuchung der interessanten Gasphasenchemie und -reaktivität der Borclusteranionen danken. Ohne seine komplexen Analysen hätten viele bemerkenswerte Eigenschaften nicht entdeckt werden können. Außerdem danke ich ihm für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit.

Auch Priv.-Doz. Dr. Eduard Bernhardt verdient meinen großen Dank für etliche Stunden seiner Zeit bei der Lösung von komplizierten Kristallstrukturen. Er war immer für chemische Fragen offen und hat mir durch sein breites Wissen in sehr vielen Sachen helfen können. Für seine Funktion in der Prüfungskommission bedanke ich mich sehr.

Prof. Dr. Peter Wiesen danke ich herzlich für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Herzlich möchte ich mich zudem für die Förderung des Verbands der Chemischen Industrie im Rahmen des Kekulé-Stipendiums bedanken, welche ich sehr zu schätzen wusste.

Außerdem habe ich für die Kooperationen mit Dr. Xue-Bin Wang, Dr. Fabrizio Murgia und Prof. Dr. Detlef Gabel zu danken. Durch ihre interessanten Forschungsgebiete habe ich Einblicke und die Chance auf Mitarbeit in der Bestimmung von Eigenschaften mittels Photoelektronenspektroskopie, die Validierung von Festphasenelektrolyten in der Natrium-Ionen-Akkumulator-Forschung und die Wechselwerkeigenschaften von Dodecaboraten in Cyclodextrinkomplexen erhalten.

Dr. Björn Beele möchte ich ganz besonders für das Durchführen der TGA/DSC-Messungen danken. Durch vertiefte Diskussionen über die Kernspinresonanzanalyse konnte ich mein Wissen erweitern. Er half mir bei komplexen Messungen und war auch dazu bereit, neue Messungsprogramme für mich zu etablieren, wofür ich sehr dankbar bin.

Des Weiteren möchte ich mich gerne bei meinen Kollegen der anorganischen Chemie Sarah Fellingner, Deniz Cam, Fabian Burzlaff und Ferdinand Ehlers für die Korrekturen dieser Arbeit bedanken. Das gemeinsame Arbeiten mit ihnen erfüllte mich mit großer Freude und die witzigen Gespräche trugen zu einer angenehmen und wohlfühlenden Atmosphäre bei. Besonders Dr. Bernd Mell ist für die Verwaltung der hausinternen Rechenserver zu danken.

Auch bei den ehemaligen wissenschaftlichen Mitarbeitern Dr. Bianca Wegener, Helene Seeger, Dr. Valentin van Lessen und Janis Derendorf bedanke ich mich. Sie haben mich schon zu Beginn herzlich in den Arbeitskreis aufgenommen, mir das wissenschaftliche Arbeiten nähergebracht und mich durch anregende Diskussionen inspiriert.

Ich bin sehr dankbar für die Betreuung der Bachelorandinnen Lisa Meier, Vera Butgereit, Tomma van Lessen und der Masterandin Katarina Klimová. Ihre Beiträge waren ein großer Gewinn für meine Forschung und konnten mich sehr unterstützen.

Ohne die technischen Mitarbeiter Andreas Siebert (NMR), Ilka Polanz und Simone Bettinger (MS), Robin Brüning (Glasbläserei), Marion Litz (Verwaltung) und Friedbert Lücker (Elektroreparatur) wären die meisten Ergebnisse nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich für ihre Mühe.

Abschließend danke ich meiner gesamten Familie und meinen Freunden für ihre bedingungslose Unterstützung während der Promotion. In Ihnen hatte ich immer Menschen, auf die ich mich verlassen konnte und die mich aufgebaut haben.

## Kurzzusammenfassung

Die *closo*-Dodecaborate besitzen als Vertreter der Klasse der schwach koordinierenden Anionen besondere Eigenschaften und Möglichkeiten ihrer Anwendung. Unter anderem sind diese Anionen für die Stabilisierung von reaktiven Nichtmetallkationen, ionische Flüssigkeiten, medizinischen Einsatz, Katalyse und Festphasenelektrolyte in elektrischen Zellen geeignet. Die halogenierten Dodecaborate weisen hierbei die größte elektrische, chemische und thermische Stabilität auf. Die gezielte Einführung von unterschiedlichen Substituenten Y in undecahalogenierte Anionen des Typs  $[B_{12}X_{11}Y]^{2-}$  (X = F-I) ist zum aktuellen Zeitpunkt noch weitestgehend unerforscht und es gibt nur wenige Beispiele (Y =  $NH_3^+$ ,  $NMe_3^+$ ,  $NH_2$ , OH, OR; R = Alkyl). Die chemische Modifizierung des nicht-Halogen Substituentens führt zu neuen Anionen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fokus auf die Entwicklung von Synthesen von *N*-, *S*- und *C*-substituierter, undecahalogenerter *closo*-Dodecaborate gelegt. Dadurch konnte die Anzahl der bekannten monosubstituierten Dodecaborate durch die Einführung von Gruppen wie Nitro- ( $-NO_2$ ), Amidinium- ( $-NHCHNMe_2^+$ ), Formamido- ( $-NHC(O)H$ ), Thiocyanato- ( $-SCN$ ), Sulfonato-/Sulfo- ( $-SO_3^-$  /  $-SO_3H$ ) und partiell halogenierten Arylgruppen ( $-C_6H_{5-z}X_z$ ; X = F-Br; z = 1-3) mit mono-, di- oder auch trianionischem Charakter um ein Vielfaches erweitert werden. Die neuen Anionen konnten in sehr guten bis moderaten Ausbeuten entweder durch Postfunktionalisierung der  $[B_{12}X_{11}(NH_3)]^-$  Anionen oder durch Halogenierung der monofunktionalisierten Anionen dargestellt werden. Die Bildungsmechanismen einiger Derivate konnten zudem mittels quantenchemischer Berechnungen aufgeklärt werden.

Bei elektronischer und elektrochemischer Analyse der erhaltenen Verbindungen zeigte sich, dass elektronenziehende Gruppen wie  $-NO_2$ ,  $-SCN$  und  $-SO_3H$  die Stabilität der Anionen gegenüber Oxidationsprozessen im Vergleich zu den gängigen perhalogenierten Dianionen  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  (X = F-I) sowohl in der Gasphase, als auch in Lösung deutlich erhöhen. Aktivierende Gruppen, wie  $-NH_2$ , bewirkten hingegen eine energetische Anhebung des HOMO's und führten zu geringeren Elektronenbindungsenergien. Thermogravimetrische Untersuchungen einiger Anionen zeigten die Abspaltung von kleineren Gasen wie  $NO^*$  und  $SO_2$  direkt aus den jeweiligen Feststoffverbindungen, zum Teil unter Bildung von Radikalen. Diese Eigenschaft war für *closo*-Dodecaboraten bisher unbekannt und kann für Reaktionen in der Gasphase verwendet werden.

## Abstract

The *closo*-dodecaborates have as representatives of the class of weakly coordinating anions special properties and opportunities of its application. Some of these anions are for example suitable for stabilization of highly reactive non-metal cations, ionic liquids, medical application, catalysis and solid state electrolytes in electric cells. The halogenated dodecaborates show the highest electrical, chemical and thermal stability. The selective introduction of different substituents Y in undecahalogenated anions of the type  $[B_{12}X_{11}Y]^{2-}$  is still relatively unexplored at this time and only a few examples are known (Y =  $NH_3^+$ ,  $NMe_3^+$ ,  $NH_2$ , OH, OR; R = Alkyl). This chemical modification of the non-halogen substituent leads to new anions with different characteristics. In context of this work the focus was placed on syntheses of nitrogen-, sulfur- and carbon-substituted undecahalogenated *closo*-dodecaborates. Thus, the number of known monosubstituted dodecaborates could be increased by introducing groups like nitro ( $-NO_2$ ), amidinium ( $-NHCHNMe_2^+$ ), formamido ( $-NHC(O)H$ ), thiocyanato ( $-SCN$ ), sulfonato/sulfo ( $-SO_3^-/SO_3H$ ) and partial halogenated aryl groups ( $-C_6H_{5-z}X_z$ ; X = F-Br; z = 1-3) with mono-, di- or trianionic character. The new anions were obtained in very good to moderate yields by post-functionalization of the  $[B_{12}X_{11}(NH_3)]^-$  or halogenation of the monosubstituted anions. The formation of some derivatives could be explained by quantum-chemical calculations.

Electronic and electrochemical analyses have shown that electron-withdrawing groups like  $-NO_2$ ,  $-SCN$  and  $-SO_3H$  improve the stability of the corresponding anions against oxidation reactions compared to the common perhalogenated  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  dianions (X = F-I) not only in the gas phase, but also in solution. In contrast activating groups like  $-NH_2$  caused an energetic increasing of the HOMO and led to lower electron binding energies. Thermogravimetric investigations of some anions displayed the elimination of small gas molecules like  $NO^*$  and  $SO_2$  directly from the solids, partly with formation of radicals. Up to now this ability was unknown for *closo*-dodecaborates and can be used for gas phase reactions.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Schwach koordinierende Anionen.....	1
1.1.1	Bedeutung und Eigenschaften von schwach koordinierenden Anionen .....	2
1.1.2	Unterschiedliche WCAs.....	3
1.1.3	Anwendung von WCAs .....	5
1.2	Halogenierte <i>closo</i> -Dodecaborate.....	7
1.3	Gasphasenreaktivität halogenerter <i>closo</i> -Dodecaborate.....	8
1.4	Halogenierte <i>closo</i> -Dodecaborate zur Stabilisierung reaktiver Nichtmetallkationen	9
1.5	Stabilität halogenerter <i>closo</i> -Dodecaborate gegen Oxidationsreaktionen.....	10
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>13</b>
2.1	Synthese funktionalisierter halogenerter <i>closo</i> -Dodecaborate .....	13
2.2	Eigenschaften der undecahalogenierten <i>closo</i> -Dodecaborate .....	16
<b>3.</b>	<b>Synthese von <i>N</i>-funktionalisierten <i>closo</i>-Dodecaboraten</b>	<b>18</b>
3.1	Einleitung.....	18
3.2	Nitrofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(NO_2)]^{2-}$ (X = F-I).....	20
3.2.1	Quantenchemische Untersuchung der $NH_3$ -Gruppe zur Erzeugung der Nitrofunktion .....	20
3.2.2	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}F_{11}(NO_2)]^{2-}$ .....	21
3.2.3	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Cl_{11}(NO_2)]^{2-}$ .....	27
3.2.4	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Br_{11}(NO_2)]^{2-}$ .....	33
3.2.5	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}I_{11}(NO_2)]^{2-}$ .....	38
3.3	Isocyanatofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(NCO)]^{2-}$ (X = H, F, Cl).....	41
3.3.1	Verbesserte Synthese von $[B_{12}H_{11}(NCO)]^{2-}$ .....	41
3.3.2	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}F_{11}(NCO)]^{2-}$ .....	44
3.3.3	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Cl_{11}(NCO)]^{2-}$ .....	49
3.3.4	Versuch der Synthese von $[B_{12}Br_{11}(NCO)]^{2-}$ und $[B_{12}I_{11}(NCO)]^{2-}$ .....	51
3.4	Amidiniumfunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(NHCHNMe_2)]^-$ (X = F-I).....	53
3.4.1	Reaktionsmechanismus zur Bildung der $[B_{12}X_{11}(NHCHNMe_2)]^-$ Anionen.....	54
3.4.2	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}F_{11}(NHCHNMe_2)]^-$ .....	56
3.4.3	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Cl_{11}(NHCHNMe_2)]^-$ .....	62
3.4.4	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Br_{11}(NHCHNMe_2)]^-$ .....	67
3.4.5	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}I_{11}(NHCHNMe_2)]^-$ .....	70
3.4.6	Vergleich der NMR-Verschiebungen der $[B_{12}X_{11}(NHCHNMe_2)]^-$ Anionen (X = F-Br).....	71
3.5	Formamidofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(NHC(O)H)]^{2-}$ (X = F-I).....	73

3.5.1	Erläuterung des Reaktionsmechanismus zur Bildung der Formamide .....	74
3.5.2	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}F_{11}(NHC(O)H)]^{2-}$ .....	75
3.5.3	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Cl_{11}(NHC(O)H)]^{2-}$ .....	78
3.5.4	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Br_{11}(NHC(O)H)]^{2-}$ .....	81
3.5.5	Synthese von $[B_{12}I_{11}(NHC(O)H)]^{2-}$ .....	83
<b>3.6</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>85</b>
3.6.1	Nitrofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(NO_2)]^{2-}$ (X = F-I) .....	85
3.6.2	Isocyanatofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(NCO)]^{2-}$ (X = H, F, Cl) .....	88
3.6.3	Amidiniumfunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(NHCHNMe_2)]^-$ (X = F-I) .....	92
3.6.4	Formamidofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(NHC(O)H)]^{2-}$ (X = F-I) .....	95
<b>4.</b>	<b>Synthese von S-funktionalisierten <i>closo</i>-Dodecaboraten .....</b>	<b>98</b>
4.1	Einleitung .....	98
4.2	Thiocyanatofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(SCN)]^{2-}$ (X = H, Cl, Br, I) .....	99
4.2.1	Charakterisierung von $[B_{12}H_{11}(SCN)]^{2-}$ .....	99
4.2.2	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Cl_{11}(SCN)]^{2-}$ .....	100
4.2.3	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Br_{11}(SCN)]^{2-}$ .....	105
4.2.4	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}I_{11}(SCN)]^{2-}$ .....	107
4.2.5	Versuch der Synthese von $[B_{12}I_{11}(SI)]^{2-}$ .....	110
4.3	Sulfofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(SO_3)]^{3-}$ / $[B_{12}X_{11}(SO_3H)]^{2-}$ (X = Cl-I) . .....	114
4.3.1	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Cl_{11}(SO_3H)]^{2-}/[B_{12}Cl_{11}(SO_3)]^{3-}$ .....	115
4.3.2	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Br_{11}(SO_3H)]^{2-}/[B_{12}Br_{11}(SO_3)]^{3-}$ .....	125
4.3.3	Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}I_{11}(SO_3H)]^{2-}/[B_{12}I_{11}(SO_3)]^{3-}$ .....	129
4.4	Experimenteller Teil .....	133
4.4.1	Thiocyanatofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(SCN)]^{2-}$ (X = H, Cl-I) .....	133
4.4.2	Sulfofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(SO_3/H)]^{3-/2-}$ (X = Cl-I) .....	136
<b>5.</b>	<b>Synthese von C-funktionalisierten <i>closo</i>-Dodecaboraten .....</b>	<b>139</b>
5.1	Einleitung .....	139
5.2	Katalysefreie Arylierungen von <i>closo</i> -Dodecaboraten mit anschließenden Halogenierungsreaktionen zur Darstellung von $[B_{12}X_{11}(Ar)]^{2-}$ (Ar = Aryl) .....	141
5.2.1	Synthesen der bekannten $[B_{12}H_{11}(Ar)]^{2-}$ Anionen als Startmaterialien (Ar = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) .....	141
5.3	Halogenierung der $[B_{12}H_{11}(Ar)]^{2-}$ Anionen zur Darstellung von $[B_{12}X_{11}(Ar)]^{2-}$ (X = Cl-I) .....	146
5.3.1	Halogenierung von $[B_{12}H_{11}(C_6H_4Br)]^{2-}$ und $[B_{12}H_{11}(C_6H_3Cl_2)]^{2-}$ .....	147

5.3.2	Halogenierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ zur Darstellung von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ (X = Cl-I). .....	151
5.3.3	Versuch der Synthese zu Pentahalogenogenaryl-substituierten $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$ Anionen (Ar = $\text{C}_6\text{F}_5$ , $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ) .....	159
5.4	Weitere Arylierungen zur Darstellung von unbekanntem $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$ Anionen (Ar = $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ , $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ , $\text{SC}_6\text{H}_5$ ).....	165
5.4.1	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]^{2-}$ .....	165
5.4.2	Versuch der Synthese von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^{2-}$ .....	170
5.4.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^{2-}$ .....	173
5.5	Photoinduzierte Substitutionsreaktionen von halogenierten <i>closo</i> -Dodecaboraten .... .....	179
5.5.1	Photoinduzierte Cyanisierung von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ (X = Br, I) zur Darstellung von $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_3)]^-$ .....	179
5.5.2	Photoinduzierte Substitutionsversuche von Iod in $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ .....	183
5.6	Experimenteller Teil .....	187
<b>6.</b>	<b>Einfluss funktioneller Gruppen auf die Oxidationsstabilität von halogenierten <i>closo</i>-Dodecaboraten</b>	<b>197</b>
6.1	Einfluss der Nitro- und Aminofunktion auf die Oxidationsstabilität der <i>closo</i> -Dodecaborate .....	202
6.1.1	Bestimmung der Elektronenbindungsenergien mittels Photoelektronenspektroskopie .....	202
6.1.2	Bestimmung der Oxidationsstabilität mittels Cyclovoltammetrie .....	205
6.2	Einfluss der Thiocyanato- und Sulfofunktion auf die Oxidationsstabilität der <i>closo</i> -Dodecaborate .....	207
6.3	Übersicht der experimentellen Elektronenbindungsenergien halogenerter <i>closo</i> -Dodecaborate .....	210
<b>7.</b>	<b>Abspaltung kleiner Gasmoleküle NO<sup>•</sup> und SO<sub>2</sub> durch gezielte thermische Zersetzung der funktionellen Gruppen in substituierten <i>closo</i>-Dodecaboraten</b>	<b>212</b>
7.1	NO <sup>•</sup> -Eliminierung aus $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ Salzen (X = F, Cl, Br).....	212
7.2	SO <sub>2</sub> -Eliminierung aus $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$ Salzen (X = Cl, Br).....	220
<b>8.</b>	<b>Charakterisierung und Einkristallröntgendiffraktometrie des dodecacyanierten <math>[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}</math> Dianions</b>	<b>225</b>
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>231</b>
<b>10.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>236</b>

10.1	Allgemeines .....	236
10.1.1	Arbeitstechniken.....	236
10.1.2	Quantenchemische Berechnungen.....	237
10.1.3	Verwendete Chemikalien .....	238
10.1.4	Verwendete Geräte .....	239
<b>11.</b>	<b>Anhang</b>	<b>242</b>
11.1	Kristallstrukturdaten .....	243
11.2	Photoelektronenspektren .....	252
<b>12.</b>	<b>Literatur</b>	<b>257</b>
<b>13.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>268</b>
<b>14.</b>	<b>Publikationsliste</b>	<b>269</b>
<b>15.</b>	<b>Tagungsbeiträge</b>	<b>271</b>

# 1. Einleitung

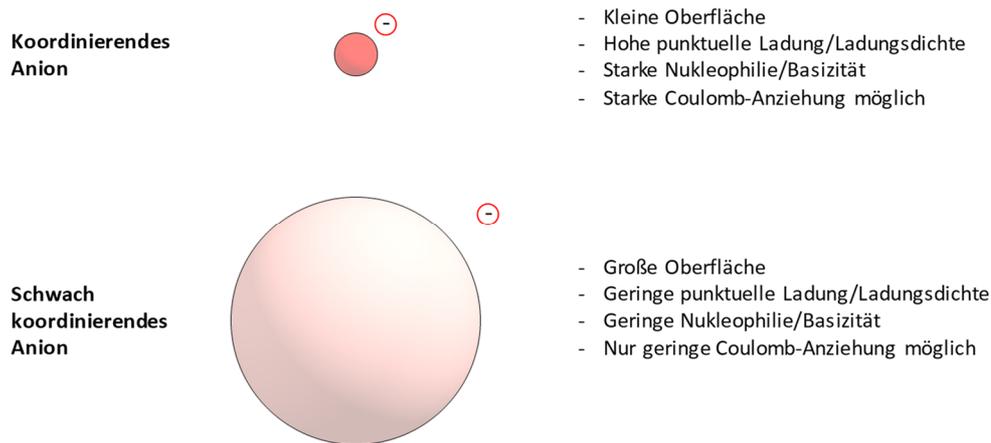
## 1.1 Schwach koordinierende Anionen

Der Begriff der schwach koordinierenden Anionen (engl.: weakly coordinating anions; WCA) bezeichnet negativ geladene Verbindungen, die die Wechselwirkung zu anderen Verbindungen in Lösung und in fester Phase auf ein Minimum beschränken. Diese Anionen bilden aufgrund ihrer Eigenschaften nur geringe oder keine Koordinationen zu anderen Molekülen oder Ionen aus. Für eine lange Zeit konnten keine Koordinationsverbindungen für Anionen wie  $[AlX_4]^-$ ,  $[BF_4]^-$  und  $[MX_6]^-$  ( $X = \text{Halogen}$ ,  $M = \text{P, As, Sb}$ )<sup>[1]</sup> beobachtet werden, weshalb diese als nicht-koordinierend galten. Bei der Isolierung des Tetrafluoroboratanions  $[BF_4]^-$  aus wässrigen Systemen konnten keine Koordination dieses Anions zu Gegenionen oder Lösungsmittelmolekülen erhalten werden.<sup>[2]</sup> Aufgrund dessen wurde angenommen, dass es Anionen gäbe, welche durch schwache bzw. fehlende Wechselwirkungen oder Coulomb-Anziehung nicht mit positiven, neutralen oder negativen Verbindungen interagieren. Später stellte sich heraus, dass diese Anionen unter bestimmten Bedingungen, wie beispielsweise der Isolation aus nicht-wässrigen Medien, sehr wohl in der Lage sind, Wechselwirkungen auszubilden. Die als nicht koordinierend angesehenen Anionen  $[BF_4]^-$  und  $[BPh_4]^-$  zeigten anhand von Ergebnissen der sich langsam etablierenden Röntgenstrukturaufklärung doch Wechselwirkungen zu Kationen und Übergangsmetallen.<sup>[3]</sup> Durch vermehrte experimentelle Befunde wurde anschließend die besser beschreibende Bezeichnung „schwach koordinierende Anionen“ für diese Verbindungsklasse eingeführt, da Ionen in kondensierter Phase immer solvatisiert oder koordiniert vorliegen.<sup>[4]</sup> Seitdem wurde der Fokus auf die Synthese unterschiedlicher Anionen gelegt, die sich den Eigenschaften eines nicht koordinierenden Anions immer weiter nähern sollten.<sup>[1]</sup>

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Erforschung der Synthese und Eigenschaften neuer schwach koordinieren Anionen. Aus diesem Grund werden nachvollgend die wichtigen Parameter, die ein WCA ausmacht, sowie die verschiedenen Klassen der schwach koordinierenden Anionen vorgestellt.

### 1.1.1 Bedeutung und Eigenschaften von schwach koordinierenden Anionen

Generell sind schwach koordinierende Anionen Verbindungen, welche sich aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und elektronischen Effekte gut als Gegenionen in chemischen Reaktionen nutzen lassen. Durch ihre nur geringe Koordination zu anderen Teilchen, unterscheiden sie sich von harten, reaktiven Anionen wie beispielsweise Halogeniden (siehe Abbildung 1). Diese Eigenschaft macht sie in verschiedenen Anwendungsgebieten nutzbar (siehe Abschnitt 1.1.3).



**Abbildung 1:** Unterschied zwischen koordinierenden und schwach koordinierenden Anionen.

Um mögliche Koordinationen bzw. Wechselwirkung zu anderen Verbindungen zu verringern, sollten die schwach koordinierenden Anionen einige Bedingungen erfüllen:<sup>[5,6]</sup>

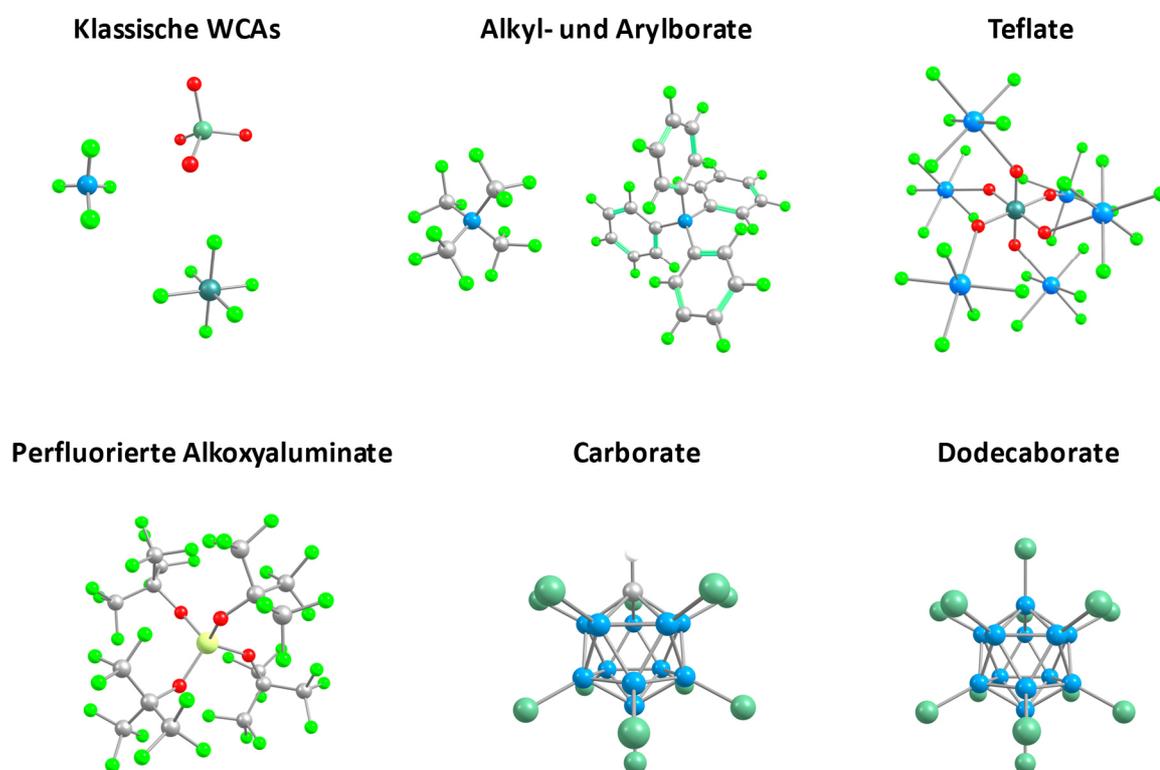
- Die **Ladung** der negativ geladenen Ionen sollte sehr **gering** sein. Eine einfach bzw. zweifach negative Ladung (-1/-2) ist aufgrund niedrigerer Coulomb-Kräfte vorzuziehen.
- Die **Oberfläche** des Anions sollte sehr **groß** und die **Ladung** durch **Delokalisation** sehr gut verteilt sein. Dies führt zu einer sehr geringen Ladungsdichte und minimiert die Coulomb-Anziehung bzw. den nukleophilen Charakter.
- Das Anion sollte nur eine sehr **geringe** bis keine **Basizität** besitzen und somit oberflächlich nur mit schlecht polarisierbaren Atomen funktionalisiert sein.
- Geeignete Anionen müssen **chemisch** möglichst **inert** und stabil gegen mögliche Oxidations- und Zersetzungsprozesse sein.

Je nach Anforderung muss stets abgewägt werden, welches der möglichen WCAs für welche Systeme außerordentlich geeignet ist.<sup>[7]</sup>

### 1.1.2 Unterschiedliche WCAs

Im Laufe der letzten Jahre wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Anionenklassen entwickelt, welche sich als schwach koordinierende Anionen nutzen lassen und als solche etabliert werden konnten (siehe Abbildung 2).

Aufgrund der geringen Polarisierbarkeit von kleinen Halogenidsubstituenten wurde die Oberfläche der Anionen oftmals mit Fluor substituiert. Da die kleineren, klassischen schwach koordinierenden Anionen wie  $[\text{BF}_4]^-$  [3,8],  $[\text{ClO}_4]^-$  [3,9] und  $[\text{MF}_6]^-$  ( $\text{M} = \text{As}^{[10]}$ ,  $\text{P}^{[5,11]}$ ,  $\text{Sb}^{[12]}$ ) oder auch Sulfonate wie  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$  [13] in einigen Fällen an ihre Grenzen stießen, wurden meist noch größere und stärker ladungsdelokalisierte Anionen eingeführt und weiterentwickelt, um noch schwächere Koordinationen zu ermöglichen. [6]



**Abbildung 2:** Übersicht etablierter schwach koordinierender Anionen:  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{ClO}_4]^-$ ,  $[\text{MF}_6]^-$  (klassische WCAs);  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (Alkyl- und Arylborate);  $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_6]^-$  (Teflate);  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  (perfluorierte Alkoxyaluminate);  $[\text{HCB}_{11}\text{X}_{11}]^-$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{I}$ ; Carborate);  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{I}$ ; Dodecaborate).

Die Weiterentwicklung des klassischen Borates  $[\text{BF}_4]^-$  wurde durch Austausch der Fluoridsubstituenten gegen größere Gruppen durchgeführt. Es wurden die alkylierten und arylierten Borate eingeführt, welche teilweise oder vollständig fluorierte Oberflächen aufweisen. Das Ersetzen von F gegen vier Trifluormethylgruppen führte zur Bildung des sehr stabilen  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$  [3,14] Anions, das aufgrund seiner großen chemischen Stabilität sogar in wasserfreiem Fluorwasserstoff stabil ist. [6] Durch nur schwache Koordinationseigenschaften war es in der Lage das reaktive Nitrosylkation  $[\text{NO}]^+$  zu stabilisieren, [15] wird jedoch von stark

elektrophilen Kationen, wie Silyliumionen, angegriffen.<sup>[1]</sup> Weitere Derivate wie  $[\text{FB}(\text{CF}_3)_3]^-$  oder auch partiell cyanisierte Anionen der Formel  $[\text{B}(\text{F})_n(\text{CN})_{4-n}]^-$  ( $n = 0-3$ ) fanden ebenfalls Anwendungen als WCAs, beispielsweise in ionischen Flüssigkeiten.<sup>[16]</sup>

Werden die Alkyl- gegen halogenierte Arylgruppen ausgetauscht, können noch schwächer koordinierende Anionen des Typs  $[\text{BAr}_4]^-$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>[5]</sup>,  $\text{C}_6\text{F}_5$ <sup>[17]</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ <sup>[18]</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ <sup>[19]</sup>) generiert werden. Obwohl das  $[\text{BPh}_4]^-$  Anion weiterhin für aromatische Ringe typische  $\eta^6$ -Koordinationen eingeht,<sup>[5]</sup> konnte die Einführung von Halogensubstituenten an den Phenylringen die Koordinationsstärke deutlich reduzieren,<sup>[19,20]</sup> bis eine solche Komplexierung von Aren- $\pi$ -Systemen für das  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  nicht mehr beobachtet werden konnten.<sup>[6]</sup>

Ebenfalls konnten anionische Metallhalogenidkomplexe durch Substitution von X gegen  $\text{OTeF}_5$  (Teflat) funktionalisiert werden. Die dabei entstehenden Teflate haben sich als weitere Klasse der schwach koordinierenden Anionen etabliert. Dabei wurden Teflatgruppen ( $-\text{OTeF}_5$ ) in Borate ( $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ <sup>[21]</sup>, Aluminate  $[\text{Al}(\text{OTeF}_5)]^-$ <sup>[22]</sup> und vorrangig in Metallkomplexe  $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_6]^-$  ( $\text{M} = \text{As}$ <sup>[23,24]</sup>,  $\text{Sb}$ <sup>[23,25]</sup>,  $\text{Bi}$ <sup>[23]</sup> und  $\text{Nb}$ <sup>[25,26]</sup>) eingeführt. Unter Nutzung von Titan konnten auch dianionische Komplexanionen erhalten werden.<sup>[27]</sup> Durch die Teflatgruppen wurde im Gegensatz zu einfachen Fluoridsubstituenten eine noch stärkere Delokalisierung der negativen Ladung erreicht.<sup>[6]</sup> Anhand dieser Eigenschaft konnten auch sehr reaktive Kationen der Halogenide der Gruppe 15 wie  $[\text{MCl}_4]^+$  und  $[\text{MBr}_4]^+$  ( $\text{M} = \text{Sb}$ <sup>[28]</sup>,  $\text{As}$ <sup>[29]</sup>) synthetisiert und stabilisiert werden.<sup>[30]</sup>

Als weitere Klasse haben sich Derivate der Alkoxyaluminate mit perfluorierten Substituenten für verschiedene Anwendungen als WCAs durchgesetzt. Diese sind nach der allgemeinen Formel  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  aufgebaut und besitzen einen basischen  $[\text{AlO}_4]^-$ -Kern, der von sperrigen funktionellen Gruppen sterisch abgeschirmt wird (siehe Abbildung 2).<sup>[31]</sup> Sie sind durch einfache Synthesen gut zugänglich und aufgrund einer großen Stabilität leicht zu handhaben.<sup>[32]</sup> Neben Derivaten wie  $[\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,  $[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4]^-$  und  $[\text{Al}(\text{O})\text{C}(\text{Ph})_2(\text{CF}_3)_4]^-$  ist der wohl bekannteste Vertreter unter ihnen das  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  Anion, welches mit 36 C-F-Bindungen eine geringe Basizität und eine gute Ladungsdelokalisation erreicht.<sup>[32,33]</sup> Mit diesem Anion ist es unter anderem erst kürzlich gelungen, die ersten radikalischen Metallkationen  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$ <sup>[34]</sup>,  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]^+$ <sup>[35]</sup> und  $[\text{W}(\text{CO})_6]^+$ <sup>[35]</sup> darzustellen.

Als bemerkenswerte schwach koordinierende Anionen haben sich zudem die *closo*-Carborate  $[\text{HCB}_{11}\text{X}_{11}]^-$  und *closo*-Dodecaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F-I}$ ) herausgestellt (Abbildung 2). Beide Klassen besitzen ein ikosaedrisches Grundgerüst, welches zwar keine Hückel-, jedoch eine dreidimensionale Aromatizität aufweist.<sup>[36]</sup> Besonders die Carborate sind äußerst

stabil und ermöglichen aufgrund des eingebauten Kohlenstoffatoms nur eine einfach negative Ladung und eine Vielzahl an Derivatisierungsmöglichkeiten. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften waren sie schon Thema zahlreicher Review-Artikel.<sup>[1,5,6,36–38]</sup> Bisher galten die Carborate als relativ teuer und konnten nur in komplizierten Synthesen bei niedrigen Ausbeuten dargestellt werden.<sup>[39]</sup> Vor zwei Jahren wurde jedoch eine einfachere Synthese durch Reaktion des  $[B_{11}H_{14}]^-$  mit dem  $CF_2$ -Carben berichtet, welche mit sehr guten Ausbeuten und hohen Ansatzgrößen das Carborat  $[HCB_{11}H_{11}]^-$  sehr gut zugänglich macht.<sup>[40]</sup> Die partiell oder perhalogenierten bzw. derivatisierten *closo*-Carborate sind aufgrund ihrer großen chemischen Inertheit in der Lage sehr reaktive Kationen wie beispielsweise  $[Et_3Si]^+$ <sup>[41]</sup>,  $[B(SubPc)]^+$ <sup>[42]</sup> (*Borsubphthalocyanin*), solvat-freie Säuren  $H^+$ <sup>[43,44]</sup> und  $[Me_2Al]^+$ <sup>[45]</sup> zu stabilisieren und können bei geeigneter Substitution Elektronenbindungsenergien von bis zu 8 eV ( $[HCB_{11}(CF_3)_{11}]^-$ ) erreichen,<sup>[46]</sup> wodurch eine hohe Stabilität gegen mögliche Oxidationsprozesse erhalten wird. In dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Jenne werden seit langer Zeit die *closo*-Dodecaborate als schwach koordinierende Anionen erforscht und weiterentwickelt. Funktionalisierungsreaktionen des Stammanions  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  mit Halogenen oder Aminen führten zu Anionen mit beispielsweise besonderen Eigenschaften für die Stabilisierung von reaktiven Kationen, der Bildung von ionischen Flüssigkeiten oder für Katalyzwecke.<sup>[47–53,54]</sup> Für diese Zwecke wurde sich im Rahmen dieser Arbeit der Synthese und Charakterisierung neuer *closo*-Dodecaborate gewidmet, welche sich formal durch Austausch der CH- gegen eine BH-Einheit in den *closo*-Carboraten bilden. Ihre Chemie wird später ausführlich diskutiert (siehe ab Kapitel 1.2).

### 1.1.3 Anwendung von WCAs

Der Grund, warum schwach koordinierende Anionen innerhalb der letzten Jahrzehnte eine besondere und immer weiterwachsende Aufmerksamkeit erlangen, liegt in den breiten und unterschiedlichen Anwendungsgebieten dieser Ionen begründet.

Aufgrund ihrer Eigenschaften als schwach koordinierende Anionen bilden sie nur schwache Wechselwirkungen zu reaktiven Kationen aus. Werden zudem noch schwach koordinierende Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Difluorbenzol genutzt, können auch reaktive Verbindungen in kondensierter Phase stabilisiert werden, welche sonst nur in der Gasphase generiert werden können.<sup>[6]</sup> Die Bedingungen, die mit den WCAs erreicht werden können werden auch als „Pseudo-Gasphasenbedingungen“ bezeichnet.<sup>[31,55]</sup> Dadurch ist es gelungen, bei-

spielsweise hochreaktive homopolyatomare Kationen wie  $[P_9]^+$ ,  $[Sb_8]^{2+}$  oder auch das Radikalkation  $[S_8]^{+•}$  nicht nur in der Gasphase, sondern auch in kondensierter Phase oder im festen Zustand zu erhalten.<sup>[56,57]</sup> Dieses Prinzip lässt sich noch weiter übertragen, um auch eine Vielzahl kationischer Metall- und auch Übergangsmetallkomplexe mit Silber, Ruthenium, Nickel, Chrom, Gold, Zirkonium, Mangan, Eisen, Platin oder Palladium zu stabilisieren.<sup>[6,34,58]</sup> Eine Reihe von noch zuvor unbekannter Silyliumionen konnte erst kürzlich bei der Aufklärung des Gasinsertionsmechanismus in das  $[R_3Si-H-SiR_3]^+$  Kation (R = Alkyl) durch Nutzung des schwach koordinierenden Anions  $[B_{12}Cl_{11}NMe_3]^-$  gezielt abgefangen und in fester Phase kristallisiert werden.<sup>[59]</sup>

Die geringe Koordination zu Kationen, Lösungsmittelmolekülen oder neutralen Verbindungen kann zudem auch für Katalysezwecke interessant sein. Dort laufen die Mechanismen bekanntermaßen oftmals über ungesättigte Metallkomplexe, die für ihre Katalysefunktion freie Koordinationsstellen besitzen müssen. Klassischerweise dient für einen kationischen Katalysator ein Halogenid als Gegenion. Wird dieses gegen ein WCA ausgetauscht, wird das Generieren der freien Koordinationsstelle begünstigt sowie der Zustand selbst besser stabilisiert, was zur Erhöhung der Aktivität führt. Alkoxyaluminate ( $[Al(OC(CF_3)_3)]^-$ <sup>[60,61]</sup>), Borate ( $[B(3,5-(CF_3)_2-C_6H_3)_4]^-$ ,  $[BF_4]^-$ )<sup>[60,62]</sup>, Carborate ( $[HCB_{11}H_{11}]^-$ <sup>[62]</sup>) und auch Dodecaborate ( $[B_{12}Cl_{11}NMe_3]^-$ <sup>[53]</sup>) wurden beispielsweise schon in katalytischen Reaktionen erfolgreich eingesetzt.

Da WCAs zudem durch die hohe Delokalisation von Elektronen meist chemisch sehr stabil sind, besitzen diese auch meist hohe Ionisierungs- bzw. Elektronenbindungsenergien. Damit einhergehend ist ein großes elektrochemisches Fenster. Daher eignen sich diese Anionen außerdem in elektrochemischen Prozessen oder Reaktionen. Vorrangig finden sie Anwendung als Leitsalze mit dem Tetrabutylammoniumkation in cyclovoltammetrischen Messungen. Die „verbesserten“ schwach koordinierenden Anionen der Alkoxyaluminate und Carborate zeigten einige Vorteile gegenüber den klassischen Gegenionen wie  $[BF_4]^-$  und  $[PF_6]^-$ .<sup>[63]</sup> Dodecaborate weisen ähnlich gute Eigenschaften auf, wobei die Oxidationsstabilität der Monoanionen gegenüber den Dianionen erhöht ist.<sup>[30]</sup> Anhand ihrer großen elektrochemischen Stabilität könnten WCAs zudem in neueren Akkumulatoren oder Batterien Verwendung finden. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass Natrium-Batteriezellen mit Carborat- ( $Na[HCB_{11}H_{11}]$ ) und Dodecaborat-Salzen ( $Na_2[B_{12}H_{12}]$ ) als Festphasenelektrolyte vergleichbar hohe Kapazitäten und Ionenleitfähigkeiten wie gängige Lithiumionenbatterien aufzeigen, jedoch zum Teil weniger gefährliche Nachteile besitzen.<sup>[64]</sup>

Die nur geringe Ausbildung von Wechselwirkungen der WCAs zu Gegenkationen in Salzen führt zur Herabsetzung der benötigten Schmelzenergien und somit ihrer Schmelzpunkte. Daher können schwach koordinierende Anionen in Kombination mit geeigneten Kationen zu Salzen führen, die unterhalb von 100 °C schmelzen und folglich ionische Flüssigkeiten darstellen. Klassischerweise dient hierfür eine Vielzahl von verschiedenen Tetrakisarylborationen  $[\text{BAr}_4]^-$ .<sup>[65,66]</sup> Funktionalisierte Alkoxyaluminat-Anionen zeigen aufgrund ihres größeren Volumens noch geringere Coulomb-Kräfte und werden in moderneren ionischen Flüssigkeiten genutzt.<sup>[66,67]</sup> Aber auch funktionalisierte Carborate ( $[\text{RCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ; R = Alkyl,  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ,  $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ )<sup>[68]</sup> oder hydrierte bzw. halogenierte Dodecaborate ( $[\text{SnB}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_4\text{H}_6)]^-$ <sup>[69]</sup>,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3]^-$ <sup>[70]</sup>,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{OC}_3\text{H}_7)]^{2-}$ <sup>[51]</sup>) ergeben zusammen mit Imidazoliumkationen ionische Flüssigkeiten, welche als Lösungsmittel für Reaktionen benutzt werden könnten.

Aufgrund der breiten Anwendungsgebiete, ist die Darstellung von neuen funktionalisierten schwach koordinierenden Anionen von großem Interesse, um gezielt die Eigenschaften weiter zu modifizieren.

## 1.2 Halogenierte *closo*-Dodecaborate

Halogenierte *closo*-Dodecaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ , die sich vom ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion ableiten,<sup>[71]</sup> wurden erstmals 1964 von MUETTERTIES et al. synthetisiert,<sup>[72]</sup> fanden danach aber lange wenig Beachtung. Die Darstellung der halogenierten Cluster erfolgt üblicherweise durch Halogenierung der Stammverbindung mit elementaren Halogenen.<sup>[47,72-74]</sup> Halogenierte *closo*-Dodecaborate weisen als große chemisch inerte Dianionen sehr interessante physikalische und chemische Eigenschaften auf und eine Vielzahl von Anwendungsgebieten konnten erschlossen werden. Beispielhaft sei die Anwendung als schwach koordinierendes Anion zur Stabilisierung reaktiver Kationen<sup>[38]</sup> und als Anion in festen Ionenleitern<sup>[75]</sup> als auch die Bildung von Bor-Edelgasverbindungen in der Gasphase<sup>[76-78]</sup> genannt.

In letzter Zeit hat sich der Fokus zu funktionalisierten Derivaten verschoben, in denen die Eigenschaften gezielt verändert werden können (siehe Abbildung 3).

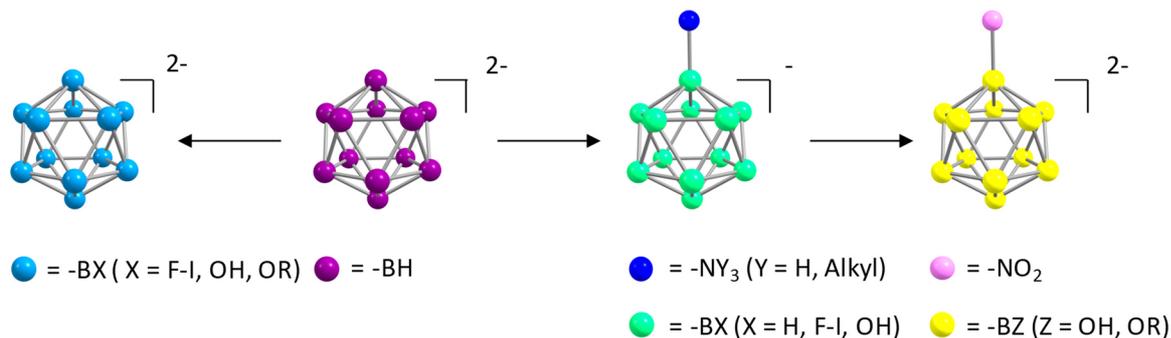


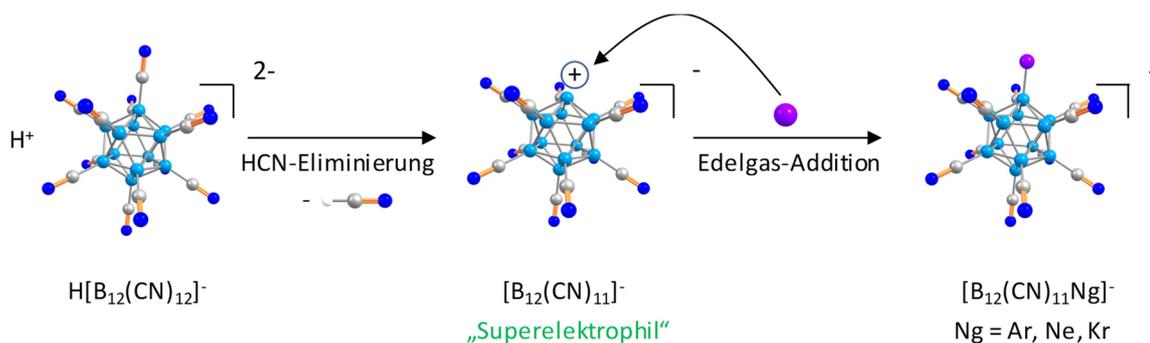
Abbildung 3: Unterschiedlich funktionalisierte *closo*-Dodecaborate.

Durch Einführung einer Ammonio-Gruppe, welche anschließend alkyliert wurde, konnte die Ionenladung des Clusters reduziert werden,<sup>[50,79–81]</sup> was zu noch schwächer koordinierenden Anionen und neuen ionischen Flüssigkeiten führte.<sup>[81]</sup> Auch sauerstoffhaltige Substituenten wie -OH und alkylierte -OR konnten eingeführt werden.<sup>[82,83]</sup> Erst kürzlich gelang es, die Ammonio-Gruppe durch Oxidation in eine Nitrofunktion umzuwandeln.<sup>[84]</sup>

Im Rahmen der Promotion sollen neue halogenierte und funktionalisierte *closo*-Dodecaborate, insbesondere für die Untersuchung von deren Reaktivität in der Gasphase, eingesetzt werden. Auf den gegenwärtigen Stand der Forschung in diesen Anwendungsgebieten halogenierter *closo*-Dodecaborate wird deshalb nachfolgend kurz eingegangen.

### 1.3 Gasphasenreaktivität halogenierter *closo*-Dodecaborate

Die halogenierten Dodecaborate sind außerordentlich stabile Dianionen und gehören zu der exklusiven Klasse der stabilen Dianionen in der Gasphase. Viele bekannte Dianionen, wie beispielweise das Sulfat-Ion, sind in der Gasphase nicht stabil, sondern verlieren sofort ein Elektron.<sup>[85]</sup> In ESI-MS-Untersuchungen<sup>[52,86]</sup> der halogenierten *closo*-Dodecaborate konnten so unter anderem Brønstedt-acide Anionen in der Gasphase<sup>[87]</sup> und Xenon- und Krypton<sup>[76]</sup> (durch  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ ) sowie erst kürzlich Argon- und Neon-Borverbindungen<sup>[77,78]</sup> (durch  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}]^-$ ) erzeugt und untersucht werden (siehe Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Schematische Bor-Edelgas-Bindungsknüpfung in der Gasphase über das superelektrophile Anion  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}]^-$ .

Dabei konnte aus dem stabilsten pseudohalogenierten Dianion  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ <sup>[77]</sup> in der Gasphase Cyanwasserstoff eliminiert werden, wodurch ein freies Boratom mit positiver Ladung im insgesamt negativ geladenem Cluster generiert wird. Da die adiabatische Elektronenbindungsenergie des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Anions auf einen für ein Dianion sehr hohen Wert von 5.55 eV<sup>[77]</sup> bestimmt wurde, besitzt das nach Entfernung eines Elektrons korrespondierende Monoanion eine starke Elektronenaffinität. Dieses ist derart stark elektrophil, dass es als „Superelektrophil“ bezeichnet wird und sogar die Oktettregel-erfüllenden Edelgase zur Reaktion zwingt, was für Anionen bisher ungewöhnlich war.<sup>[77,78]</sup>

Kürzlich konnte auch gezeigt werden, dass in der Gasphase erzeugte Ionen wieder gezielt auf Oberflächen abgeschieden werden können und so die Gasphasenverbindungen in die kondensierte Phase geholt werden können.<sup>[88]</sup> Diese Eigenschaften machen die Synthesen von modifizierten *closo*-Dodecaboraten umso interessanter.

## 1.4 Halogenierte *closo*-Dodecaborate zur Stabilisierung reaktiver Nichtmetallkationen

Reaktive Kationen benötigen geeignete schwach koordinierende Anionen zur Stabilisierung, welche besondere Eigenschaften aufweisen müssen.<sup>[5,7,31]</sup> Die Anforderungen an diese Anionen sind eine geringe chemische Reaktivität, hohe Redoxstabilität sowie eine möglichst geringe Basizität, um potentielle Reaktionen und Wechselwirkungen mit den Kationen zu minimieren. Die klassischen WCAs sind Hexafluorometallate wie  $[\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{SbF}_6]^-$ .<sup>[89]</sup> Diese besitzen jedoch eine verhältnismäßig hohe Basizität und neigen oft zur Fluoridabstraktion.<sup>[7]</sup> Neben anderen Klassen schwach koordinierender Anionen<sup>[7,31]</sup> wurden deshalb auch perhalogenierte dianionische *closo*-Dodecaborate<sup>[38,47,73,90–92]</sup> als auch monoanionische

Derivate wie  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NY}_3)]^-$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ;  $\text{Y} = \text{H, Alkyl}$ ) als günstigere Alternative<sup>[50,79–81]</sup> zu den extrem teuren *closo*-Carboraten synthetisiert.<sup>[93]</sup>

Zur Stabilisierung von reaktiven Nichtmetallkationen wurden oftmals *closo*-Carborate genutzt. Diese sind in der Lage stark reaktive Ionen wie  $[\text{R}_3\text{Si}]^{+[44,94]}$ ,  $[\text{C}_{60}]^{+[95]}$  und  $\text{H}^+$  als Supersäure<sup>[96]</sup> im Festkörper zu stabilisieren. Aber auch Salze der leichter zugänglichen halogenierten *closo*-Dodecaborate wurden eingesetzt. Salze mit Kationen wie  $[\text{NO}]^+$ ,  $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$  und  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ , welche selbst oxidative, protonierende oder halogen- bzw. wasserstoffabstrahierende Eigenschaften besitzen, sind nützliche Startmaterialien.<sup>[50]</sup> Diese Kationen haben den Vorteil, dass die bei der Reaktion gebildeten Nebenprodukte leicht abgetrennt werden können. Mit *closo*-Dodecaboraten als schwach koordinierende Anionen wurden bereits bekannte aber auch neue und ungewöhnliche Nichtmetallkationen wie  $[\text{Me}_3\text{SiOS}(\text{H})\text{O-SiMe}_3]^+$ ,  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ ,  $[\text{NO}]^+$ ,  $[(\text{H}_3\text{CCOCH}_2)_3\text{Se}]^+$  und  $[\text{S}_8]^+$  im Festkörper stabilisiert.<sup>[48,50,57,97]</sup>

Auch die Radikale der Dodecaborate selbst können als Ausgangsmaterial genutzt werden, um durch gezielte Einelektronenoxidation reaktive Kationen darzustellen und diese gleichzeitig durch ihre reduzierte Spezies zu stabilisieren, was sich beispielsweise bei der Synthese der Nichtmetallkationen  $[\text{C}_6\text{Br}_6]^+$ ,  $[\text{I}_5]^+$  und  $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2]^+$  zu Nutze gemacht wurde.<sup>[98]</sup>

## 1.5 Stabilität halogenerter *closo*-Dodecaborate gegen Oxidationsreaktionen

Ein limitierender Faktor für die Beständigkeit eines schwach koordinierenden Anions, beispielsweise für die Stabilisierung reaktiver Kationen, elektrochemische Reaktionen oder auch Reaktionen in der Gasphase, ist die Stabilität gegen oxidative Prozesse. Je größer die Energie, die zum Entfernen des äußersten Elektrons aus dem HOMO benötigt wird, ist, desto größer ist folglich die Oxidationsstabilität in Gasphase und in Lösung. Es ergeben sich mehrere Vorteile bei steigenden Elektronenbindungsenergien der Anionen in Bezug auf mehrere mögliche Anwendungsgebiete:

- Die WCAs werden weniger leicht von stark oxidierenden Kationen oxidiert. (Stabilisierung reaktiver Kationen)
- Als Festphasenelektrolyte sind sie resistenter gegen höhere Spannungen. (Akkumulatorforschung)

- Sie eignen sich besser als Leitsalze im hoch-oxidierenden Bereich bzw. als Gegenionen in elektrochemischen Reaktionen.  
(Elektrochemie)
- Bei etwaiger Entfernung des Elektrons wirken die resultierenden Radikale selbst als stärkere Oxidationsmittel.  
(Gasphasenchemie)
- Sie werden weniger leicht bei Funktionalisierungsreaktionen unter „harschen“ Bedingungen zersetzt.  
(Synthesechemie)

Trotz dieses großen Einflusses der Oxidationsstabilität bei verschiedensten Prozessen, ist die Bestimmung der Elektronenbindungsenergie bzw. der Oxidationspotenziale nur für wenige halogenierte Derivate der *closo*-Dodecaborate durchgeführt worden (siehe Tabelle 1). Dies liegt unter anderem in der kleinen, überschaubaren Anzahl von synthetisierten halogenierten Dodecaboraten begründet.

Insgesamt ist jedoch bekannt, dass die chemischen Eigenschaften sowie in diesem Fall die Oxidationsstabilität der *closo*-Dodecaborate in der Gasphase und in Lösung sehr stark durch die Art der Substitution beeinflusst werden (siehe Tabelle 1).

Schon bei dem Austausch der Hydride in  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  gegen Halogenide, wie Fluor bis Iod, resultiert eine deutliche Veränderung der Elektronenbindungsenergien.<sup>[52,99]</sup> Die Halogenide bewirken eine starke energetische Herabsetzung des HOMO's und stabilisieren somit die äußeren Elektronen.<sup>[52]</sup> Durch Nutzung von stark elektronenziehenden Pseudohalogeniden wie Cyanid konnte das stabile  $[B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$  mit einer adiabatischen Elektronenbindungsenergie von ca. 5.55 eV erhalten werden.<sup>[77]</sup>

Auch innerhalb des elektrochemischen Fensters in Lösung haben die Substituenten eine große Einwirkung auf die Oxidationspotenziale der Anionen. Es wird beobachtet, dass die Verwendung von unterschiedlichen Halogensubstituenten das Potenzial beeinflusst ( $[B_{12}F_{12}]^{2-}$  bis  $[B_{12}I_{12}]^{2-}$ ).<sup>[49]</sup> Zudem zeigen partiell halogenierte Anionen mit gleichem Halogensubstituenten (X = Br) auch die Verschiebung der Spannung der Oxidation, die durch verschiedene Kettenlängen der Alkylsubstituenten (Ethyl bis Pentyl) hervorgerufen wird.<sup>[81]</sup>

**Tabelle 1:** Bekannte halogenierte Dodecaborate mit ihren adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) und experimentellen Oxidationspotenzialen in Lösung. Zum Vergleich wurden auch das hydrierte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  und das pseudohalogenierte  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  mit aufgenommen.

Dodecaborat	ADE [eV]	$\Delta E_p^{a1}$ in V
$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$	0.93 <sup>[99]</sup>	-
$[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$	1.70 <sup>[52]</sup>	1.78 <sup>[49]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$	2.77 <sup>[52]</sup>	2.15 <sup>[49]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$	2.98 <sup>[52]</sup>	2.31 <sup>[49]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	2.75 <sup>[52]</sup>	2.1 <sup>[49]</sup>
$[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$	5.55 <sup>[77]</sup>	-
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NMe}_3)]^-$	-	2.59 <sup>[98]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]^-$	-	2.21 <sup>[81]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^-$	-	2.05 <sup>[81]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]^-$	-	2.15 <sup>[81]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]^-$	-	2.08 <sup>[81]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Br}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3]^-$	-	2.09 <sup>[81]</sup>

Die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der *closo*-Dodecaborate können somit durch die gezielte Einführung von funktionellen Gruppen gesteuert werden. Dies wird in dieser Arbeit näher thematisiert.

## 2. Zielsetzung

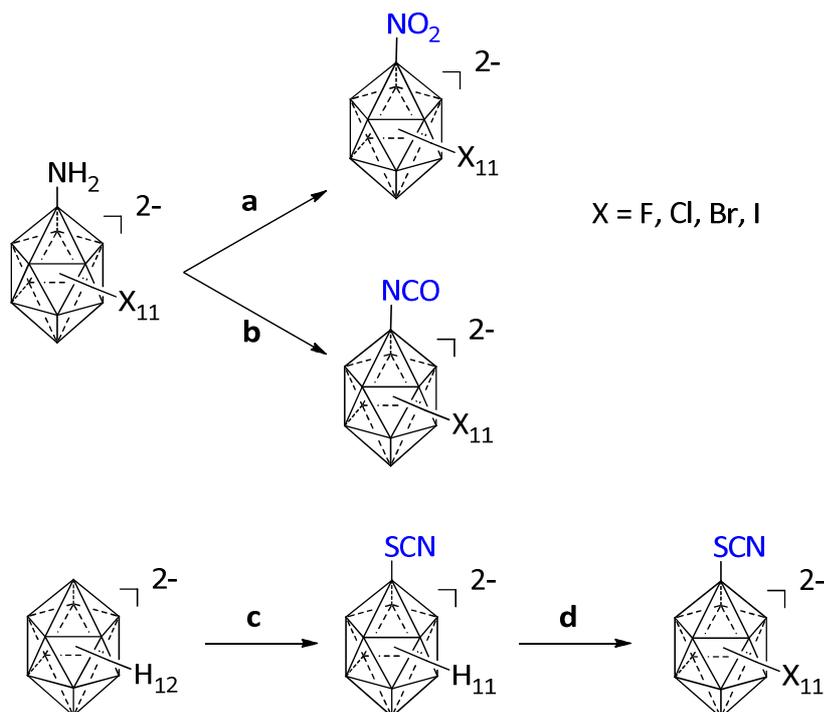
Die Dissertation gliedert sich in zwei Teile. Zunächst liegt der Fokus auf der Synthese neuer halogenerter *closo*-Dodecaborate. Diese sollen zum einen durch moderne Reaktionsführungen ausgehend von unhalogenierten Vorläufern dargestellt werden. Zum anderen sollen bereits bekannte halogenierte Anionen durch Postfunktionalisierungsreaktionen weiter substituiert werden, um das Portfolio der halogenierten *closo*-Dodecaborate zu erweitern.

Anschließend sollen die Eigenschaften ausgewählter, neuer Anionen abhängig von ihren funktionellen Gruppen näher aufgeklärt und charakterisiert werden. Es soll herausgearbeitet werden, inwiefern sich die thermischen, elektrischen, elektrochemischen und chemischen Fähigkeiten der Dodecaborate durch die gezielte Monosubstitution an einer der zwölf Positionen des Ikosaeders verändern und modifizieren lassen.

### 2.1 Synthese funktionalisierter halogenerter *closo*-Dodecaborate

Es sollen gezielt neue funktionalisierte *closo*-Dodecaboratanionen hergestellt werden und diese anschließend auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Syntheseeziele sind dabei insbesondere Cluster mit stark elektronenziehenden Gruppen wie einer Nitro- ( $-\text{NO}_2$ ), oder auch Pseudohalogeniden wie der Thiocyanato- ( $-\text{SCN}$ ) und Isocyanatofunktion ( $-\text{NCO}$ ). Die Intention dabei ist es, das elektrochemische Potenzial bzw. die Elektronenbindungsenergie der Dodecaborate durch Gruppen, die einen starken -I-Effekt ausüben, zu erhöhen und somit eine bessere Stabilität gegen Oxidationsreaktionen zu erreichen. Der Austausch von nur einer der zwölf Gruppen in  $[\text{B}_{12}(\text{OR})_{12}]^{2-}$  beispielsweise gegen eine Nitrofunktion in  $[\text{B}_{12}(\text{OR})_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Aryl}$ ) zeigte in der Vergangenheit eine Zunahme des Oxidationspotenzials von mehr als 0.5 V.<sup>[100]</sup> Aus diesem Grund wird angenommen, dass sich auch die Oxidationsstabilität von undecahalogenierten *closo*-Dodecaboraten des Typs  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{Y}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ,  $\text{Y} = \text{elektronenziehende Gruppe}$ ) im Vergleich zu den herkömmlichen perhalogenierten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  verbessern könnte.

Für die Synthesen dieser Anionen werden unterschiedliche Ansätze gemacht (siehe Schema 1):



**Scheme 1:** Geplante Synthesewege zur Darstellung der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{Y}]^{2-}$  Anionen ( $X = \text{F-I}$ ;  $\text{Y} = \text{NO}_2, \text{SCN}, \text{NCO}$ ). a) Oxidation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Anlehnung an Literatur<sup>[100]</sup>; b) Reaktion über thermische Spaltung eines Harnstoffes in Anlehnung an Literatur<sup>[101]</sup>; c) Umsetzung mit *in situ* erzeugtem Dirhodaan nach Literatur<sup>[102]</sup>; d) Halogenierungen in Anlehnung an bekannte Halogenierungsreaktionen von Dodecaboraten.<sup>[47,72-74]</sup>

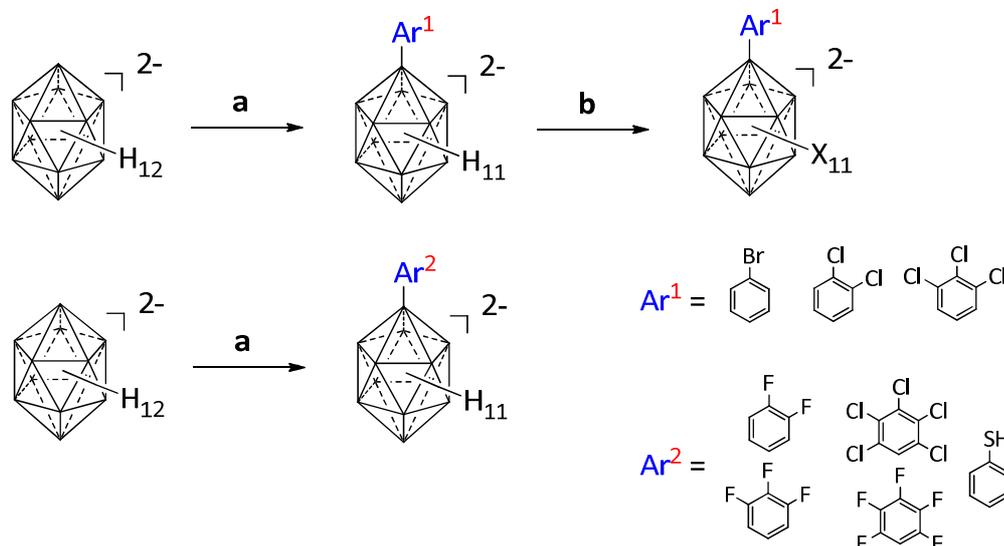
Einerseits sollen die bereits bekannten, halogenierten  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  Dianionen ( $X = \text{F-I}$ ) eingesetzt werden, um die Aminofunktion mit gezielten Reaktionen zur Nitro- bzw. Iso-cyanatofunktion umzusetzen. Der Vorteil hierbei ist, dass die Halogenidsubstituenten die übrigen elf Positionen im Borcluster besetzen und somit vor Nebenreaktionen schützen. Dies ist vorrangig für die Einführung der  $-\text{NO}_2$  Gruppe signifikant, da die Oxidation desamins mit Wasserstoffperoxid bei unhalogenierten Derivaten zur Hydroxylierung der B-H-Einheiten führt.<sup>[82]</sup> Im Falle des Isocyanatosubstituentens ist zwar die Reaktion zum undecahydrierten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$  bekannt,<sup>[101]</sup> jedoch könnten die Doppelbindungen der funktionellen Gruppe bei anschließenden Halogenierungen angegriffen und verändert werden. Um folglich unerwünschte Nebenreaktionen von Beginn an zu verhindern, werden bereits undecahalogenierte Anionen als Startmaterialien genutzt.

Andererseits soll ausgehend vom unhalogenierten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  zunächst die  $-\text{SCN}$ -Funktion eingeführt werden und erst danach die übrigen Positionen des Clusters halogeniert werden. Da sich die monohydrierten  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{H}]^{2-}$  Anionen nicht selektiv darstellen lassen,<sup>[72]</sup> müssen die Halogenierungen in diesem Fall erst nach der Monofunktionalisierung stattfinden.

Des Weiteren soll untersucht werden, ob sich die oben beschriebenen Synthesewege insofern modifizieren lassen, so dass *N*- und *S*-substituierte, halogenierte Anionen mit bisher an *closo*-Dodecaboraten unbekannt funktionellen Gruppen erhalten werden können. Auch soll sich

möglichen Postfunktionalisierungen der funktionellen Gruppen gewidmet werden. Es wird die Möglichkeit analysiert, ob sich diese durch Verwendung von starken Oxidationsmitteln, starken Nukleophilen oder sauren bzw. basischen Bedingungen gezielt verändern lassen.

Ein weiteres Ziel ist die Verknüpfung von 2D-Hückelaromaten mit den dreidimensionalen, aromatischen *closo*-Dodecaboraten, um auch neue C-funktionalisierte Anionen zu erhalten. PREETZ und BISMARCK<sup>[103–105]</sup> lieferten einen großen Beitrag zur katalysefreien Substitution von  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  mit partiell halogenierten Benzolen unter Wasserstoffeliminierung zur Darstellung der  $[B_{12}H_{11}(Ar)]^{2-}$  Dianionen (Ar = Aryl). Dabei sollen die Synthesen mit den bekannten Arylsubstituenten nachvollzogen und die Produkte anschließend halogeniert werden, um Anionen mit großer halogener Oberfläche zu erhalten (siehe Schema 2).



**Schema 2:** Geplante Synthesewege zur Darstellung der halogenierten, arylierten bzw. hydrierten, arylierten *closo*-Dodecaboraten. a) Arylierungsreaktionen nach bzw. angelehnt an Literatur<sup>[103–105]</sup>; b) Halogenierungen in Anlehnung an bekannte Halogenierungsreaktionen von Dodecaboraten.<sup>[47,72–74]</sup> Ar<sup>1</sup> stellt bekannte, Ar<sup>2</sup> stellt unbekannte Aromaten an Dodecaboraten dar.

Anschließend soll das Verfahren auf weitere halogenierte Aromaten ausgedehnt werden. Es sollen zudem Dodecaborate mit bisher unbekanntem Arylringen wie beispielsweise fluorierte Benzole dargestellt werden. Die Substitution eines Hydrides in  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  gegen Pentahalogengenbenzole wäre zudem sehr interessant, da bei folgenden Halogenierungen möglicherweise Anionen erhalten werden können, welche eine vollständig halogenierte Oberfläche aufweisen, im Gegensatz zu den  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  Anionen jedoch eine noch größere Oberfläche besitzen. Im Anschluss soll überprüft werden, ob sich das Verfahren der katalysefreien Arylierung auch auf Aromaten übertragen lässt, welche in Benzylstellung ein Heteroatom, wie Schwefel, tragen.



Angelehnt an das Thema der funktionalisierten Dodecaborate soll des Weiteren das erst kürzlich entdeckte  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  <sup>[77,106]</sup> Anion schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Das Aufklären der Kristallstruktur dieses Anions mit verschiedenen Kationen soll Aufschluss über dessen relevante Bindungsparameter geben. Aufbauend auf den Ergebnissen der photo-induzierten Substitutionsreaktion zur Bildung des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Anions, <sup>[106]</sup> sollen ähnliche Versuche mit den aminierten Monoanionen  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  durchgeführt werden. Intention dabei ist es, das erste undecacyanisierte, aminierte Dodecaborat  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_3)]^-$  auf analogem Weg darzustellen.

### 2.2 Eigenschaften der undecahalogenierten *closo*-Dodecaborate

Im Anschluss an die Synthesen sollen die neuen *closo*-Dodecaborate hinsichtlich ihrer Eigenschaften näher untersucht werden.

Dazu soll sich zunächst dem thermischen Verhalten einiger Anionen gewidmet werden. Die thermische Behandlung soll Auskunft über die generelle Stabilität der Anionen und speziell über die Bindungsstärke der Borcluster zu den funktionellen Gruppen geben.

Zudem sollen in Zusammenarbeit mit dem Kooperationspartner Dr. XUE-BIN WANG (Fundamental and Computational Sciences Directorate, Pacific Northwest National Laboratory, USA) Photoelektronenspektren einiger Anionen vermessen werden. Diese sollen zeigen, welche Energie benötigt wird, um das Elektron des HOMO's in Abhängigkeit der funktionellen Gruppe zu entfernen. Dadurch sollen Trends über die Oxidationsstärke der substituierten, halogenierten *closo*-Dodecaborate in der Gasphase aufgeklärt und herausgearbeitet werden. Es soll versucht werden, anhand der elektronischen Eigenschaften der funktionellen Gruppen, Rückschlüsse auf die Oxidationsstabilität der Anionen zu ziehen und gegebenenfalls Vorhersagen für weitere Gruppen zu treffen. Um nicht nur die Oxidationsstabilität in der Gasphase, sondern auch in solvatisierter Phase zu bestimmen, sollen eigene cyclovoltammetrische Messungen in flüssigem Schwefeldioxid durchgeführt werden. Es sollen wichtige Kenngrößen wie die Oxidationspotenziale ermittelt und in Korrelation mit den herkömmlichen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  Dianionen gesetzt werden.

Außerdem wird in einer Kooperation mit Dr. JONAS WARNEKE (Department of Chemistry, Purdue University, USA, ab 2020 Wilhelm-Ostwald-Institut, Universität Leipzig, Deutschland) die Gasphasenchemie bzw. -reaktivität der synthetisierten *closo*-Dodecaborate näher

betrachtet und analysiert. Die halogenierten Cluster  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  wurden bereits verwendet um neue, dünne, selbst-organisierende Schichten zu erzeugen.<sup>[88]</sup> Dramatische Unterschiede in Stabilität des Films und des Mechanismus der Selbstorganisation wurden abhängig von molekularen Parametern des gelandeten Ions festgestellt. Um den Prozess zu verstehen und kontrollieren zu können, soll die Studie auf eine umfangreiche Variation des Borclusteranions ausgedehnt werden. Auch Bor-zentrierte Radikale sind von großer Bedeutung.<sup>[107]</sup> Besonders interessant sind die Borcluster-sigma-Radikationen  $[B_{12}X_{11}]^{2-}$ . Diese werden als Intermediat in vielen Reaktionen vermutet, sind jedoch hochreaktiv und konnten bisher nicht untersucht werden. Auch die gezielte Abstraktion von Substituenten zur Bildung von Radikalen oder „superelektrophilen“ Anionen wie das  $[B_{12}(CN)_{11}]^{-}$ <sup>[77,78]</sup> für potentielle Reaktionen mit Edelgasen oder weiterer Folgechemie ist von großem Interesse. Es soll untersucht werden, welche möglichen Reaktionen bei Kollisionsanregung der Anionen in der Gasphase stattfinden und welche Fragmentierungen beobachtet werden können.



### 3. Synthese von *N*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

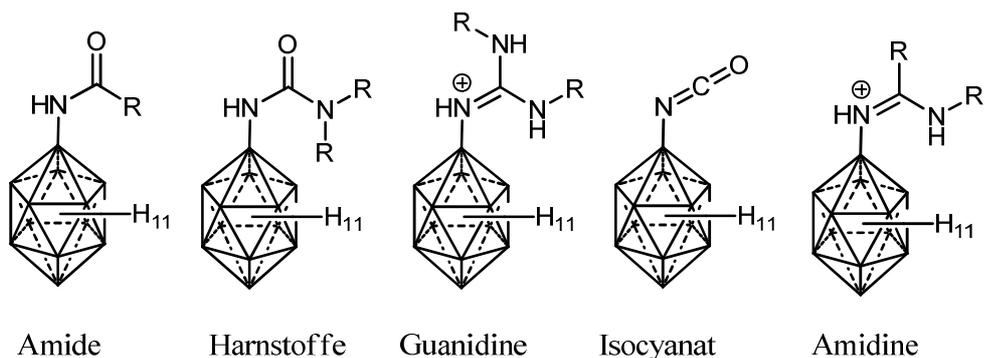
#### 3.1 Einleitung

*Closo*-Dodecaborate werden bevorzugt mit einem stickstoffhaltigen Substituenten versehen, da sich weitere Funktionalisierungen an diesen Gruppen leicht durchführen lassen. Die denkbar einfachste funktionelle Gruppe stellt die Aminofunktion ( $-\text{NH}_2$ ) dar. HERTLER und RAASCH<sup>[108]</sup> entwickelten bereits 1964 eine Reaktion des Stammanions  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure, in der das amino- bzw. ammoniumsubstituierte schwach koordinierende Anion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  zuverlässig dargestellt werden konnte. Die Dodecaborate unterscheiden sich von den oft genutzten *closo*-Carboraten durch ihre Gesamtladung (zweifach vs. einfach negativ). Durch Einführung der Ammoniumgruppe ist es gelungen, die Ladung auf dem Dodecaborat auf minus eins zu reduzieren, was aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen durch die Coulomb-Anziehung bessere WCAs hervorbrachte.

Einerseits konnte die  $-\text{NH}_3$  Gruppe mit einem geeigneten Methylierungsmittel, beispielsweise Dimethylsulfat, zur  $-\text{NMe}_3$  Funktion methyliert werden.<sup>[108]</sup> Dies ging mit dem enormen Vorteil einher, dass die Ammoniumfunktion durch die Alkylgruppen chemisch deutlich stabiler ist. Sie ist nun gegenüber starken Nukleophilen geschützt und lässt sich zudem nicht mehr durch starke Basen wie Natriumhydrid deprotonieren.<sup>[108]</sup>

Die chemische Stabilität dieser Monoanionen ließ sich durch Halogenierungsreaktionen des Clustergerüsts noch weiter steigern. Aufgrund der stark positiven Partialladungen auf den Boratomen in  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  durch die Hydridsubstituenten ist das Grundgerüst weiterhin reaktiv gegenüber nukleophilen Reagenzien. Daher konnten die Hydride durch gezielte Reaktionen mit Halogenen (Fluor bis Iod) ausgetauscht werden.<sup>[50,90,109]</sup> Die Methylierung der Stickstofffunktion erfolgte erst im Nachhinein, da bei anschließenden Halogenierungen Nebenreaktionen auftraten.<sup>[50]</sup>

Andererseits konnte sich der schwache Säurecharakter in  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$  für weitere Folgereaktionen zu Nutze gemacht werden. Durch starke Basen kann die Ammoniumgruppe zurück zur Aminofunktion deprotoniert werden. Diese besitzt wiederum eine hohe Elektronendichte und ist in der Lage Elektrophile anzugreifen. So konnten stark elektrophile Teilchen angegriffen werden und durch die Spaltung einer geeigneten Abgangsgruppe neue N-C-Bindungen geknüpft werden (Abbildung 5).<sup>[79]</sup>



**Abbildung 5:** Beispiele einiger *N*-substituierter Dodecaborate durch Reaktion mit Elektrophilen mit R= Alkyl bzw. Aryl.<sup>[101]</sup>

Unter anderem ist es so gelungen, die unterschiedlichsten Amide, Harnstoffe, Guanidine, Amidine und Isocyanat als funktionelle Gruppen einzuführen.<sup>[101]</sup>

Zuletzt konnte zudem gezeigt werden, dass starke Oxidationsmittel die Ammoniofunktion zur oxidationsstabilen Nitrogruppe umgewandelt können. Die Synthese zur Darstellung erfolgte mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung (35 %), welche gleichzeitig als Lösungsmittel und Reaktand fungierte. SPOKOYNY<sup>[100]</sup> nutzte diesen Syntheseweg, um das  $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  Anion erstmals darzustellen. Die Hydroxyfunktionen konnten in nachfolgenden Reaktionen verestert werden, um redox-aktive Anionen zu erhalten.<sup>[100]</sup> Der Nachteil dabei war jedoch, dass die Generierung der Nitrofunktion gleichzeitig mit der Hydroxylierung des Borclustergerüsts einherging.

Diese Prinzipien wurden im Folgenden genutzt, um halogenierte, *N*-substituierte Anionen darzustellen und hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu charakterisieren (Kapitel 3.2-3.6).

## 3.2 Nitrofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(NO_2)]^{2-}$ ( $X = F-I$ )

Der bisher bekannte Weg zur Erzeugung einer Nitrofunktion in *closo*-Dodecaboraten war die Oxidation des Amins ( $-NH_2$ ) durch das starke Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid.<sup>[100]</sup> Zur Synthese der halogenierten Derivate wurden in dieser Arbeit die gut zugänglichen aminierten  $[B_{12}X_{11}(NH_3)]^-$  ( $X = F-I$ ) Anionen als Ausgangssubstanzen genutzt und unter gleichen Reaktionsbedingungen mit  $H_2O_2$  umgesetzt. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits publiziert.<sup>[110]</sup>

### 3.2.1 Quantenchemische Untersuchung der $NH_3$ -Gruppe zur Erzeugung der Nitrofunktion

Zur Abwägung der Oxidation der Ammoniumgruppe der  $[B_{12}X_{11}(NH_3)]^-$  Anionen durch Wasserstoffperoxid wurden zunächst DFT-Berechnungen durchgeführt. Zielführend sollte sein, herauszuarbeiten, ob eine Oxidationsreaktion in der Gasphase ablaufen würde und welchen Einfluss die unterschiedlichen Halogensubstituenten des Clustergerüsts haben:

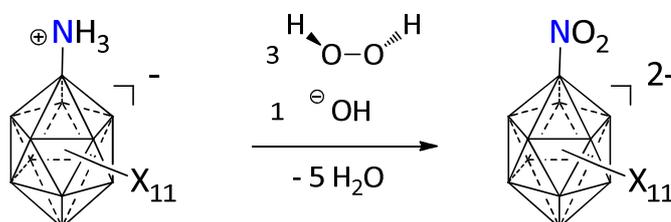


Abbildung 6: Oxidation des  $[B_{12}X_{11}(NH_3)]^-$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) mit  $H_2O_2$ .

Die Reaktion findet in Wasserstoffperoxidlösung (35 %) statt, welche überwiegend aus Wasser besteht. Um genauere Reaktionsenergien zu erhalten, wurden die Energien in  $H_2O$  unter Verwendung eines Solvatationsmodells auf Basis der Gasphasenstrukturen berechnet. Die berechneten freien Enthalpien für die unterschiedlich halogenierten Dodecaborate, welche nach dem Satz von Hess berechnet wurden, werden in Tabelle 2 angeführt:

**Tabelle 2:** Freie Enthalpien (PBE0/def2-TZVPP) der Oxidation der Ammonio­gruppe in H<sub>2</sub>O gemäß der Gl. in Abbildung 6. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Edukt	Produkt	$\Delta G_R$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
[B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> (NH <sub>3</sub> )] <sup>-</sup>	[B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sup>2-</sup>	- 839.6
[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NH <sub>3</sub> )] <sup>-</sup>	[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sup>2-</sup>	- 835.0
[B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> (NH <sub>3</sub> )] <sup>-</sup>	[B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sup>2-</sup>	- 828.6
[B <sub>12</sub> I <sub>11</sub> (NH <sub>3</sub> )] <sup>-</sup>	[B <sub>12</sub> I <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sup>2-</sup>	- 815.2

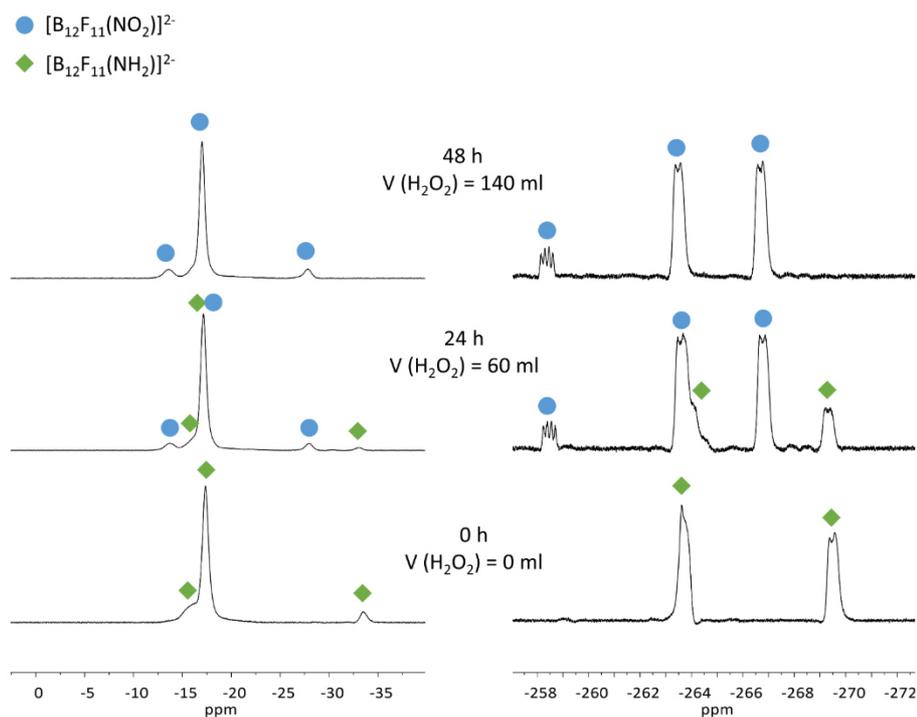
Die Ergebnisse zeigen, dass die freie Enthalpie der Oxidation zur Nitrogruppe für alle halogenierten Dodecaboratanionen negativ sind. Folglich scheinen die geplanten Reaktionen exergonisch abzulaufen. Zudem fällt auf, dass sich  $\Delta G_R$  in einem kleinen Bereich von -815.2 bis -839.6 kJ mol<sup>-1</sup> bewegt, somit der Einfluss der Halogene auf die Thermodynamik sehr gering ist. Dies lässt sich leicht durch den Ort des Reaktionsgeschehens begründen. Die Oxidation findet an der Ammonio­gruppe durch Einführung von Sauerstoff und Abspaltung von Wasserstoff in Form von Wasser statt, welche thermodynamisch betrachtet anscheinend nur geringe induktive Effekte der Halogensubstituenten erfährt. Über die Kinetik der Oxidationsreaktionen lässt sich anhand der durchgeführten Berechnungen keine Aussage treffen. Da die Oxidation an der Ammonio­gruppe stattfindet und diese mit zunehmenden Radien der Halogensubstituenten stärker abgeschirmt wird, wird aber ein kinetischer Einfluss der Halogene erwartet. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte von X = F bis X = I abnehmen.

### 3.2.2 Synthese und Charakterisierung von [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>

Erste Oxidationsversuche der aminierten *closo*-Dodecaborate wurden unter Verwendung des fluorierten Derivates [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> durchgeführt. Dieses wurde analog zur Synthese von PERISHKOV<sup>[92]</sup> dargestellt. Da die Fluorsubstituenten eine eher geringe Abschirmung gegenüber der NH<sub>3</sub>-Funktion ausüben, wurde erwartet, dass geplante Oxidationen durch Wasserstoffperoxid keine langen Reaktionszeiten benötigen würde.

Das Kaliumsalz des Dodecaboratanions wurde mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, welches als Lösungsmittel und Reaktand fungierte, bei Temperaturen über 110 °C (Ölbad) umgesetzt. Da die formulierte Reaktion in Abbildung 6 Hydroxidionen benötigt, wurden die Reaktionsbedingungen basisch (pH = 8-10) gewählt und durch Zugabe von wenig Kaliumhydroxid gewährleistet. Da Wasserstoffperoxid im alkalischen Milieu stark zur Zersetzung in O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O neigt, musste der

Reaktion kontinuierlich weitere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugeführt werden, da nach deren schnellem Verbrauch kein Voranschreiten der Reaktion mehr beobachtet werden konnte. Der pH-Wert der Reaktion musste oftmals durch weiteres Hinzufügen von KOH erneut eingestellt werden. Während der Reaktion wurde ein Reaktionsscreening via Kernspinresonanzmessungen durchgeführt, in welchem der Umsatz der Reaktion beobachtet wurde (siehe Abbildung 7). Bereits nach kurzer Reaktionszeit (24 h) konnten sowohl in den <sup>11</sup>B-, als auch in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren starke Veränderungen beobachtet werden (siehe Abbildung 7). Zum einen verschob sich die Resonanz des Boratoms B1 des Eduktes [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> durch den erhöhten pH-Wert ins Tieffeld, was auf die Deprotonierung der Ammoniofunktion zurückzuführen ist. Dies wurde bereits oftmals bei aminierten Dodecaboraten beobachtet.<sup>[50]</sup> Gleichzeitig bildeten sich neue Signale im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (gekennzeichnet durch blaue Kreise) mit einer Intensitätsverteilung von 1 : 5 : 5, was mit den erwarteten elf Fluoratomen des Produktes übereinstimmt.

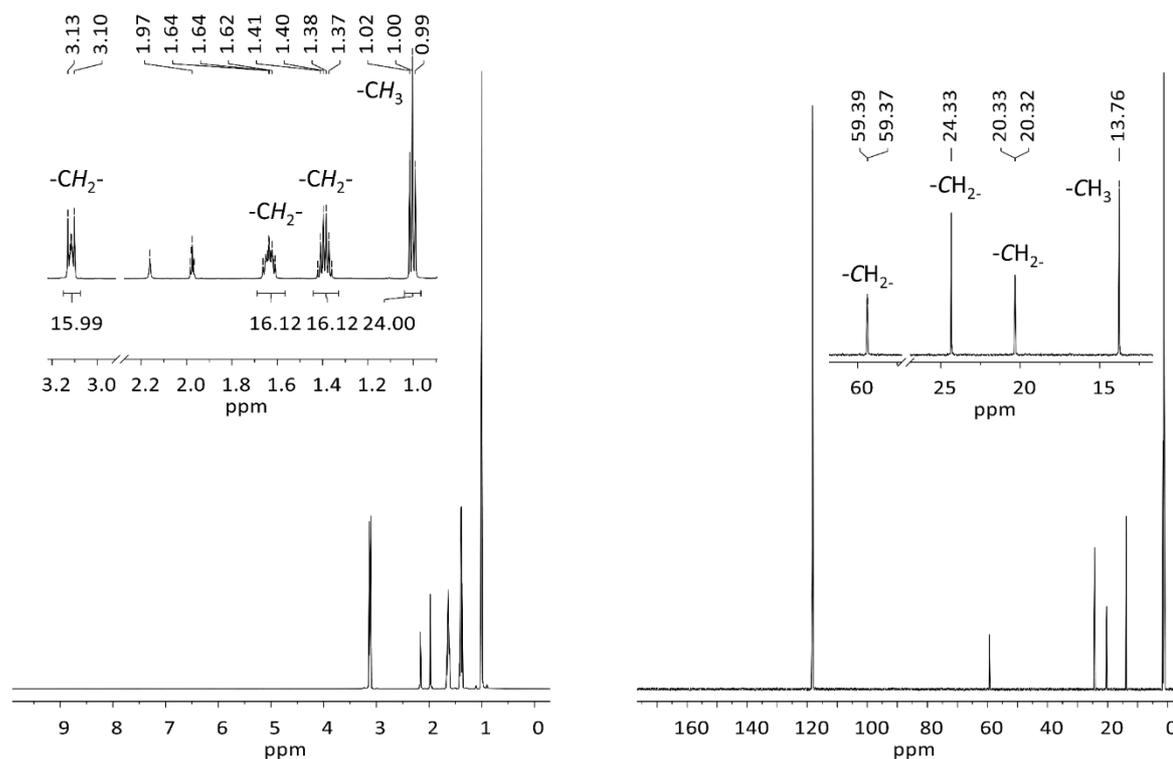


**Abbildung 7:** <sup>11</sup>B-<sup>{1}H</sup>-NMR (128.38 MHz, D<sub>2</sub>O) (links) und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (376.4 MHz, D<sub>2</sub>O) (rechts) des Oxidationsverlaufes von [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup>. Aufgrund der basischen Reaktionsbedingungen liegt die Ammoniumfunktion deprotoniert vor. Signale des Eduktes wurden mit grünen Rauten, Signale des Produktes mit blauen Kreisen markiert. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Die Signale der Fluoratome des Eduktes (mit grünen Rauten gekennzeichnet) sind nach 48 h und einem Gesamtvolumen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (35 %) von 140 ml nicht mehr in den Spektren zu erkennen. Mehrmaliges Wiederholen der Synthese zeigte auf, dass die Reaktionszeit stark von der Ansatzgröße, von der Menge an Kaliumhydroxid sowie der Menge an Wasserstoffperoxid abhängt.

Nach Ansäuern des Reaktionsgemisches konnte das  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  Anion in hohen Reinheiten und Ausbeuten von über 88% durch Zugabe von großen organischen Kationen wie Tetrabutyl- (TBA-) oder Triethylammonium als Feststoff isoliert werden.

Das erhaltene nitrierte, undecafluorierte Dodecaboratanion wurde mittels NMR, IR, Raman und Einkristallröntgendiffraktometrie eindeutig identifiziert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale für das TBA-Kation (Abbildung 8).



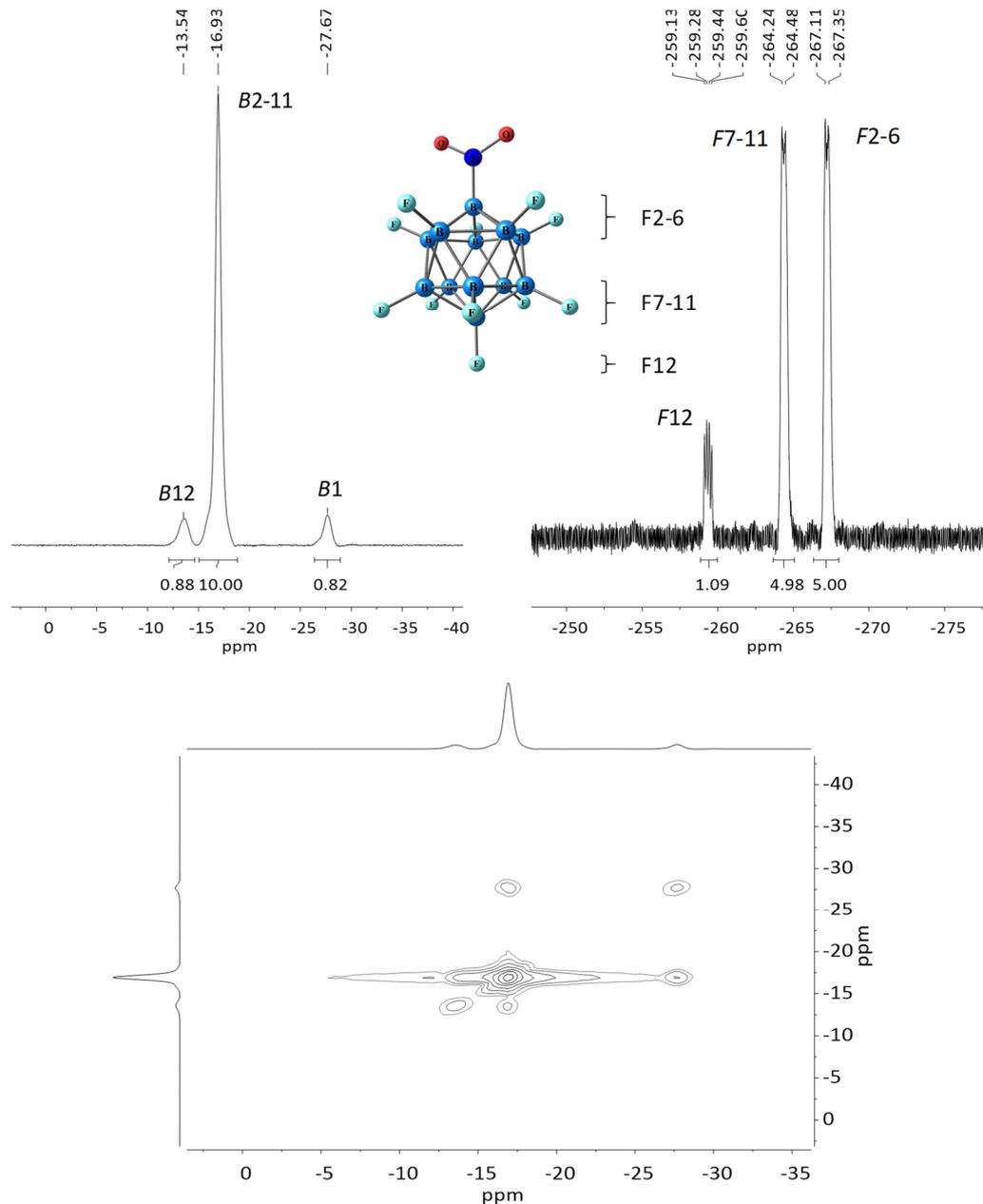
**Abbildung 8:**  $^1\text{H}$ -NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) Spektren von  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 9) zeigt drei Signale mit einer Intensitätsverteilung von 1 : 10 : 1. Das Signal des Boratoms  $\text{O}_2\text{N}-\text{B}$  ist bei  $-27.6$  ppm zu erkennen und hat sich im Vergleich zum  $\text{H}_3\text{N}-\text{B}$  im Edukt ( $-33.5$  ppm) um ca. 6 ppm ins Tieffeld verschoben. Grund dafür ist der starke -I-Effekt der Nitrofunktion und die damit einhergehende Entschirmung des gebundenen Boratoms. Im Vergleich dazu haben sich die übrigen Signale ( $\text{B}2-11$  und  $\text{B}12$ ) nur gering verschoben. Mittels zweidimensionaler  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY Spektren wird die Kopplung aller drei Signale untereinander sowie die Abwesenheit von borhaltigen Verunreinigungen nachgewiesen. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zeigen drei Signale bei  $\delta = -259.3$ ,  $-264.3$  und  $-267.2$ , welche dem antipodalen Fluoratom und den beiden Fünfringen des Ikosaeders zugeordnet werden können. Das Signal des antipodalen Fluoratoms ist durch die  $^{19}\text{F}$ - $^{11}\text{B}$ -Kopplung zum Quartett mit gleichen Intensitäten aufgespalten, was der Regel  $2nI+1$  (mit  $I(^{11}\text{B}) = 3/2$ ) entspricht.



### 3 Synthese von *N*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

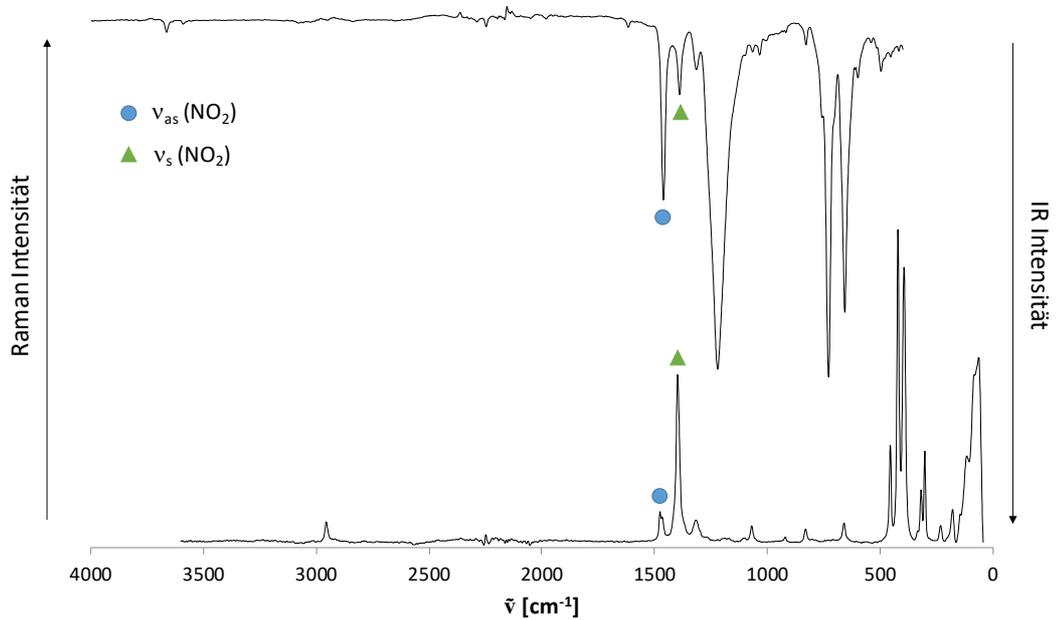
Die Umwandlung der Ammonio-Gruppe zur NO<sub>2</sub>-Funktion kann ebenfalls anhand von Schwingungsspektren eindeutig beobachtet werden (siehe Abbildung 10). Zur Vereinfachung der Spektren wurde das Produkt als Cs-Salz gemessen, welches aus der wässrigen Reaktionslösung isoliert werden konnte.



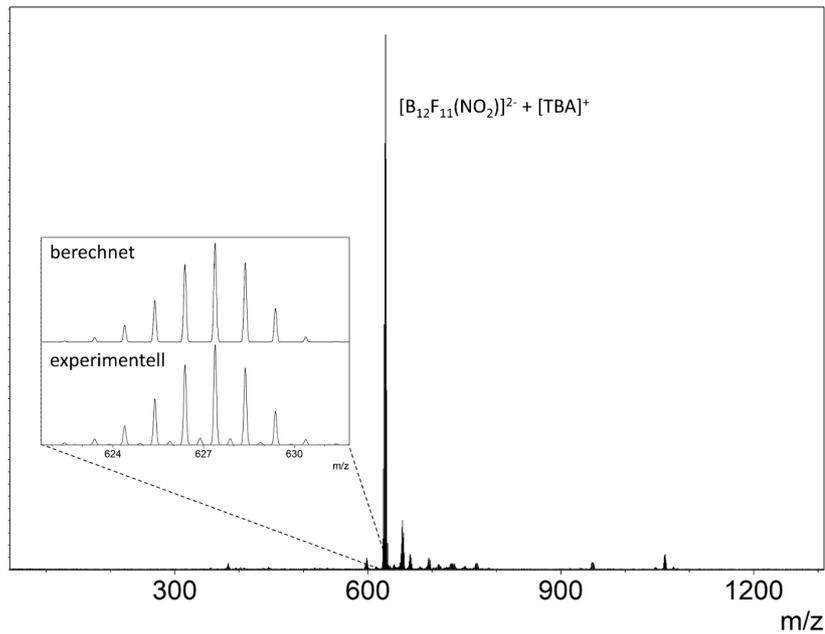
**Abbildung 9:** <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-NMR (128.38 MHz, CD<sub>3</sub>CN, links), <sup>19</sup>F-NMR (376.42 MHz, CD<sub>3</sub>CN, rechts) und <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-COSY-NMR-Spektren (128.38 MHz, CD<sub>3</sub>CN, unten) von [N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Sowohl im IR-, als auch im Raman-Spektrum können die erwarteten N-O-Valenzschwingungen (IR: 1461, 1390 cm<sup>-1</sup>; Raman: 1475, 1398 cm<sup>-1</sup>) beobachtet werden, welche mittels quantenchemischer Berechnungen zugeordnet werden konnten. Die H<sub>3</sub>-N-Banden des Eduktes bei ca. 3300 cm<sup>-1</sup> sind nicht zu beobachten, was die Abwesenheit des Eduktes bestätigt.

Zudem sind noch Spuren von Wasser, welches an das Cäsiumkation im Kristallgitter koordiniert, bei  $3666$  und  $3592\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.



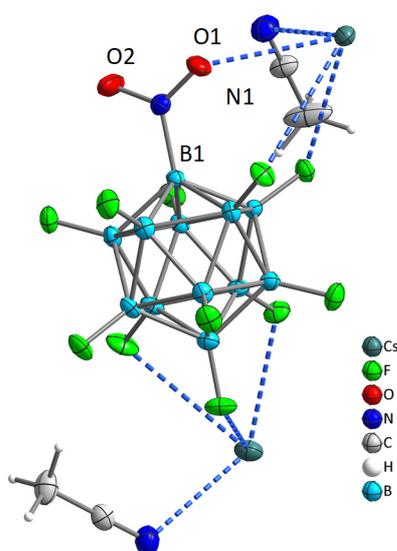
**Abbildung 10:** IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>



**Abbildung 11:** ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Auch das Massenspektrum (ESI, neg. Modus) des funktionalisierten Anions bestätigt die Bildung des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  ( $m/z = 627.3826$ ; ber. =  $627.3802$ ;  $[\text{TBA}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]^-$ ) (siehe Abbildung 11).

Zur Strukturbestimmung dieses Anions wurden Einkristalle durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril des Cäsiumsalzes generiert und röntgenographisch untersucht. Die erhaltene Struktur des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $R$ -Wert = 1.72,  $I/\sigma$  = 41.8). Das Anion/Kation Verhältnis beträgt 1 zu 2, weshalb es sich bei dem Produkt, wie erwartet, um ein Dianion handelt. Die Cäsiumatome werden sowohl von den Solvensmolekülen, als auch von den Halogenatomen sowie der Nitrofunktion des Dodecaborates koordiniert. Ausgewählte Bindungsparameter der Nitrogruppe werden in Tabelle 3 aufgeführt.



**Abbildung 12:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

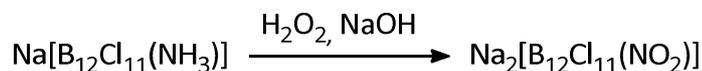
**Tabelle 3:** Bindungsparameter der Nitrofunktion in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

Parameter	$d$ [pm]	Parameter	$\alpha$ [°]
B1-N1	154.2(2)	B1-N1-O1	119.60(15)
N1-O1	122.79(19)	B1-N1-O2	119.06(14)
N1-O2	122.34(19)	O1-N1-O2	121.33(14)

Die  $\text{NO}_2$ -Gruppe ist fast perfekt planar, was an der Winkelsumme von ca.  $359.99^\circ$  (ideal  $360^\circ$ ) beobachtet werden kann. Die N-O-Bindungen sind nahezu gleich lang, wobei auffällt, dass durch die Wechselwirkung des O1-Atoms mit dem  $\text{Cs}^+$  die Bindung nur geringfügig verlängert wird.

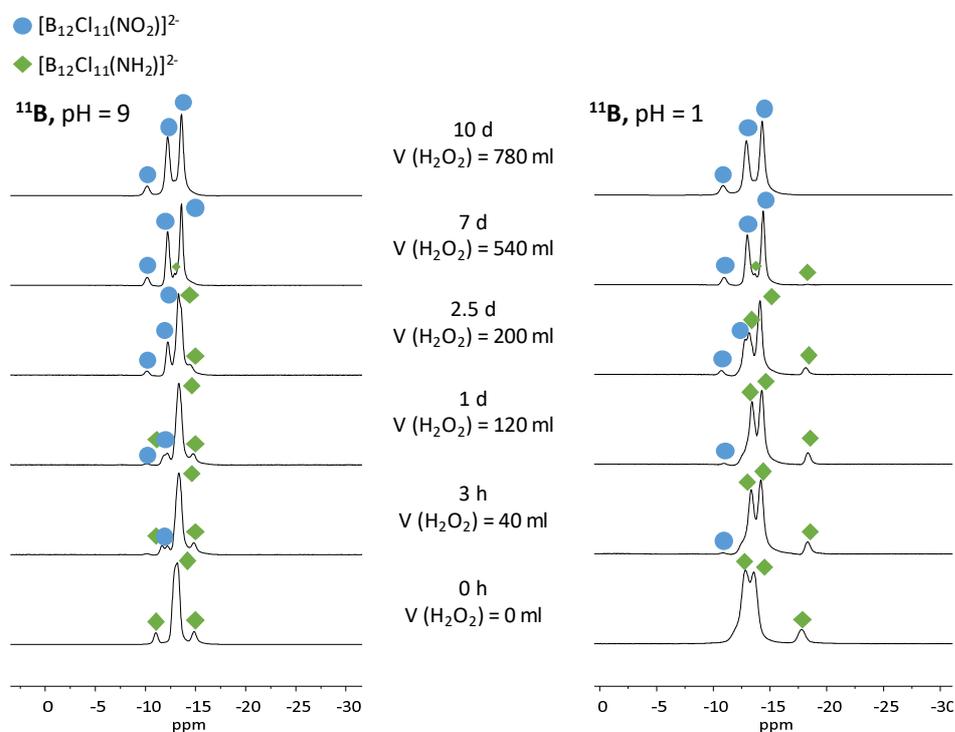
3.2.3 Synthese und Charakterisierung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ 

Aufbauend auf den erfolgsversprechenden Berechnungen in Abschnitt 3.2.1 wurde angelehnt an die bereits bekannte Darstellung des  $[\text{B}_{12}(\text{OR})_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ <sup>[100]</sup> auch die Synthese des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  durchgeführt:



Gl. 1

Dabei wurde das Natriumsalz des aminierten, chlorierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  genutzt, welches nach Literaturvorschrift dargestellt wurde.<sup>[50]</sup> Der Reaktionsverlauf wurde mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren verfolgt (siehe Abbildung 13).



**Abbildung 13:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128.38 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) des Oxidationsverlaufes von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  unter basischen (links) und sauren (rechts) Bedingungen. Signale des Eduktes wurden mit grünen Rauten, Signale des Produktes mit blauen Kreisen markiert.

Dabei wurden sich die Eigenschaften der pH-abhängigen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen des aminierten Dodecaborats  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  zu Nutze gemacht.<sup>[50]</sup> Da die Reaktion unter basischen Bedingungen durchgeführt wird, liegt das Edukt als deprotoniertes Dianion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  vor und zeigt zu Beginn der Reaktion (0 h, links) die charakteristischen Signale im alkalischen Milieu.<sup>[50]</sup> Durch die jeweilige Zugabe von wässriger Salzsäure wurde der pH-Wert der NMR-Proben auf eins gebracht und erneut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen

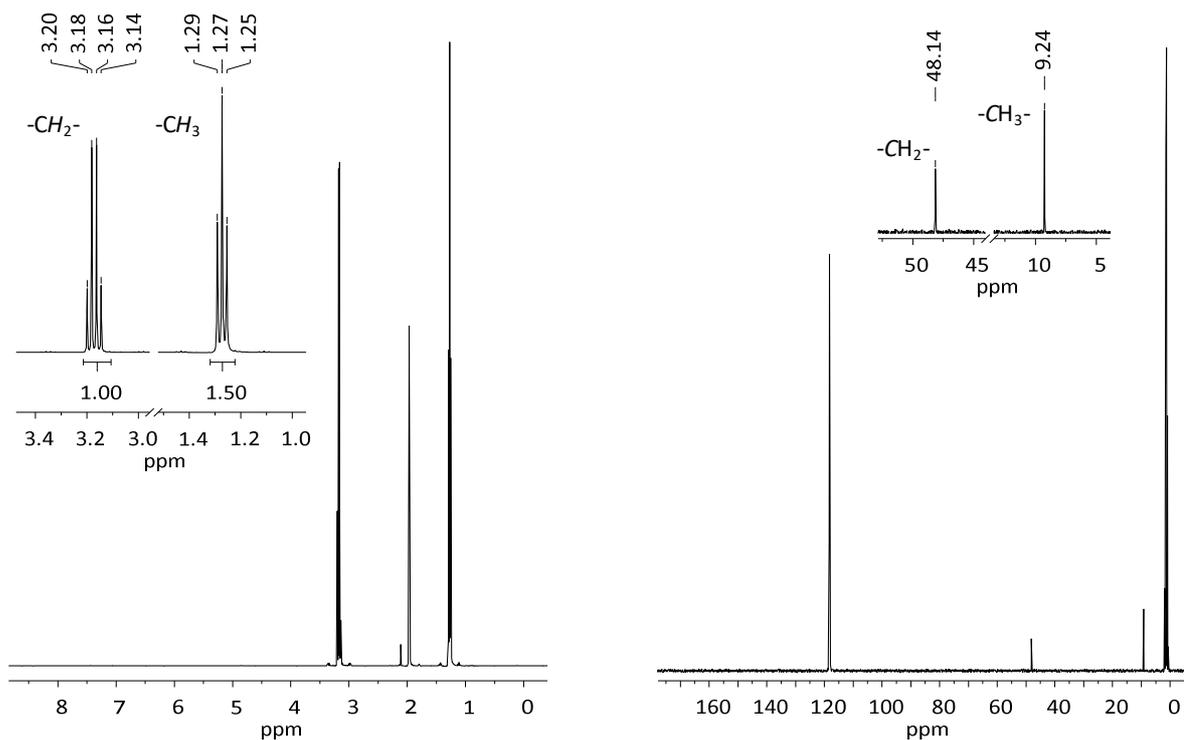


durchgeführt. So können auch zu Beginn (0 h, rechts) die Signale des protonierten Monoanions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  beobachtet werden.<sup>[50]</sup>

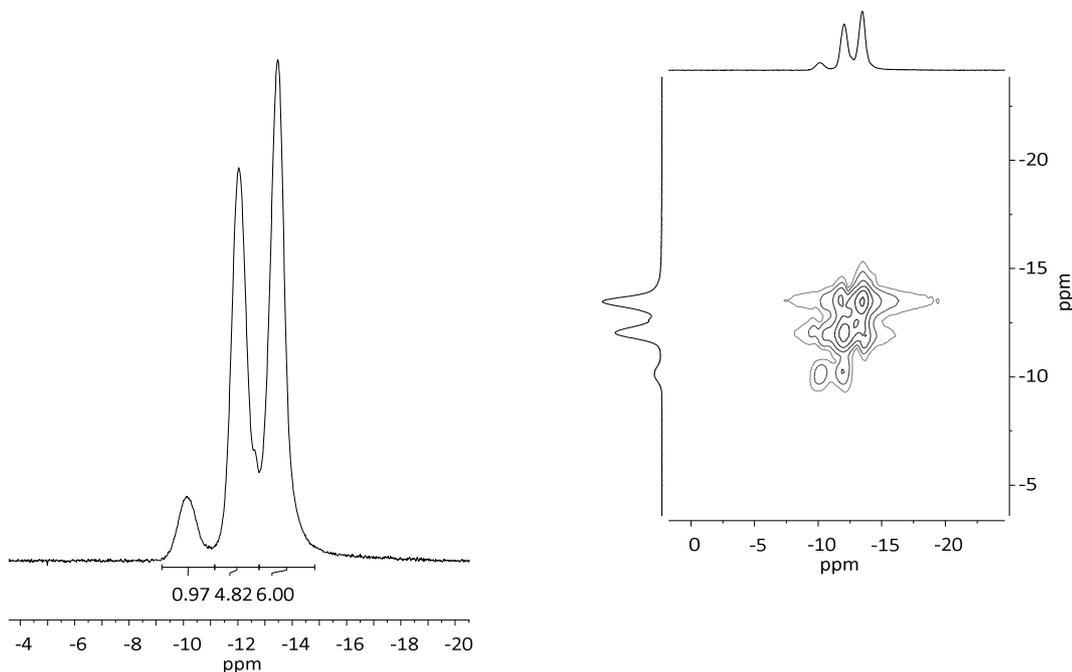
Das im Säuren durch Protonierung hochfeldverschobene Signal des aminierten Boratoms bei -18.5 ppm zeigt, dass nach drei Stunden, einem Tag und zweieinhalb Tagen noch vorrangig das Edukt vorliegt. Auch die Massenspektren zeigen lediglich kleinere Signale des angestrebten  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ . Erst nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen ( $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 540 \text{ ml}$ ) wird eine signifikante Veränderung des Spektrums beobachtet. Nach insgesamt 10 Tagen ist der Umsatz vollständig, da die NMR-Spektren sowohl im sauren, als auch im basischen Milieu, übereinstimmen und keine pH-abhängige Aminofunktion mehr vorhanden ist. Die benötigte Reaktionszeit hängt stark von der Ansatzgröße ab (z. B. 10 Tage für 1 g und 2 Tage für 0.46 g). Es konnten abhängig von der Ansatzgröße Ausbeuten bis 85% erreicht werden.

Im folgenden Abschnitt werden die NMR-, Schwingungs- und Massenspektren sowie die Kristallstruktur des dargestellten  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  diskutiert.

Nach Aufarbeitung und Fällung des Produktes als Triethylammoniumsalz sowie Entfernung von entstandener Borsäure wurden Kernspinresonanzmessungen durchgeführt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale des  $[\text{HNEt}_3]^+$  Kations (siehe Abbildung 14). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale mit einer Intensitätsverteilung von 1 : 5 : 6. Durch den stark elektronenschiebenden Effekt der Nitrofunktion ist es wahrscheinlich, dass das am stärksten tieffeldverschobene Signal bei -10.1 ppm von dem stickstoffgebundenem Boratom (*B*-NO<sub>2</sub>) stammt. Das antipodale Boratom überlagert vermutlich mit dem Signal des unteren Fünfrings bei -13.5 ppm. Dementsprechend könnte das Signal bei  $\delta = -12.0$  dem oberen Fünfring des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  zugeordnet werden. Das  $^{11}\text{B}$ -Korrelationsspektrums in Abbildung 15 zeigt, dass die drei Signale miteinander koppeln.



**Abbildung 14:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.62 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$ .



**Abbildung 15:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -COSY NMR-Spektrum (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Wie auch beim nitrosubstituierten, fluorierten Dodecaborat in Abschnitt 3.2.2 sind auch für das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  die charakteristischen Schwingungen der  $\text{NO}_2$ -Funktion sowohl im IR-, als auch im Raman-Spektrum zu sehen. Dabei sind die Valenzschwingungen bei  $1476$  und  $1395\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum fluorierten Analogon leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben.

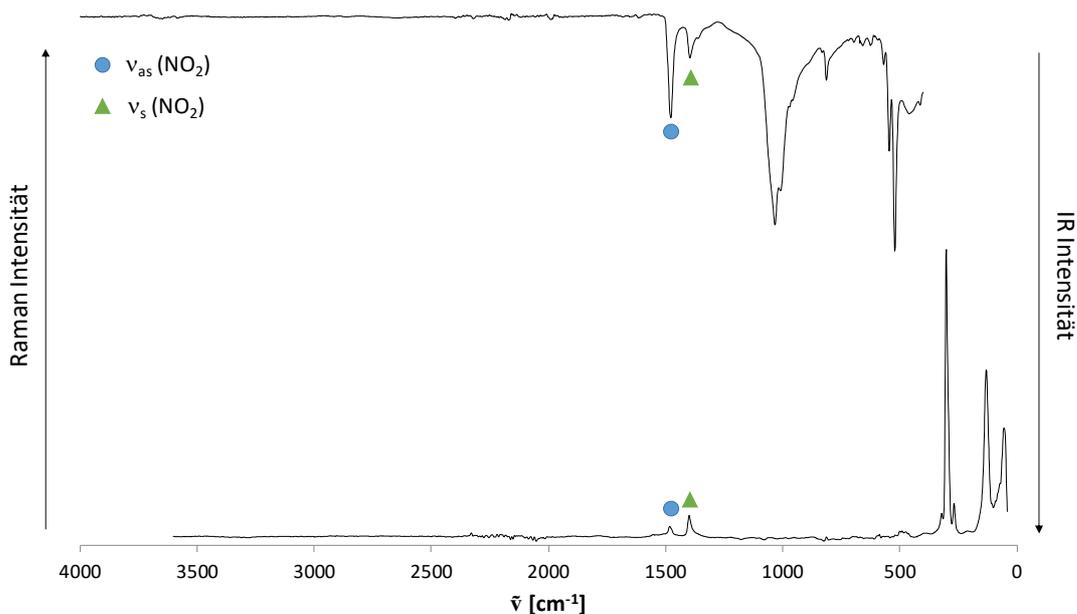


Abbildung 16: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Zudem bestätigten ebenfalls massenspektrometrische Messungen die Umwandlung der Ammonio- in eine Nitro-Funktion (siehe Abbildung 17). Als Tetrabutylammoniumsalz kann zum einen das Signal des dianionischen Clusters bei ca.  $m/z = 282.8781$  beobachtet werden. Das weitere Signal bei  $m/z = 807.0480$  entspricht dem Ionenpaar mit  $[\text{TBA}]^+$ .

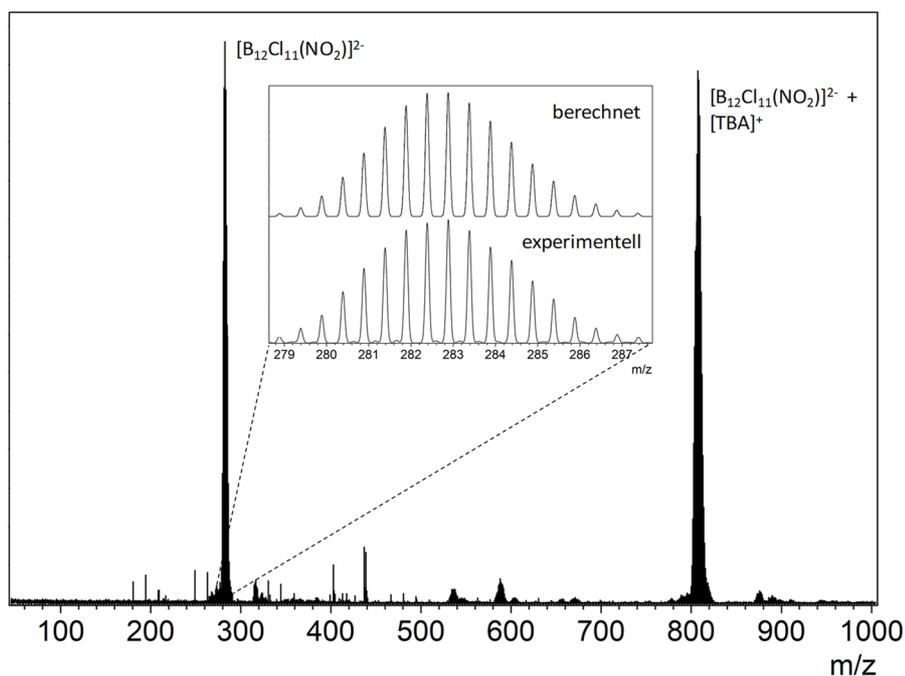
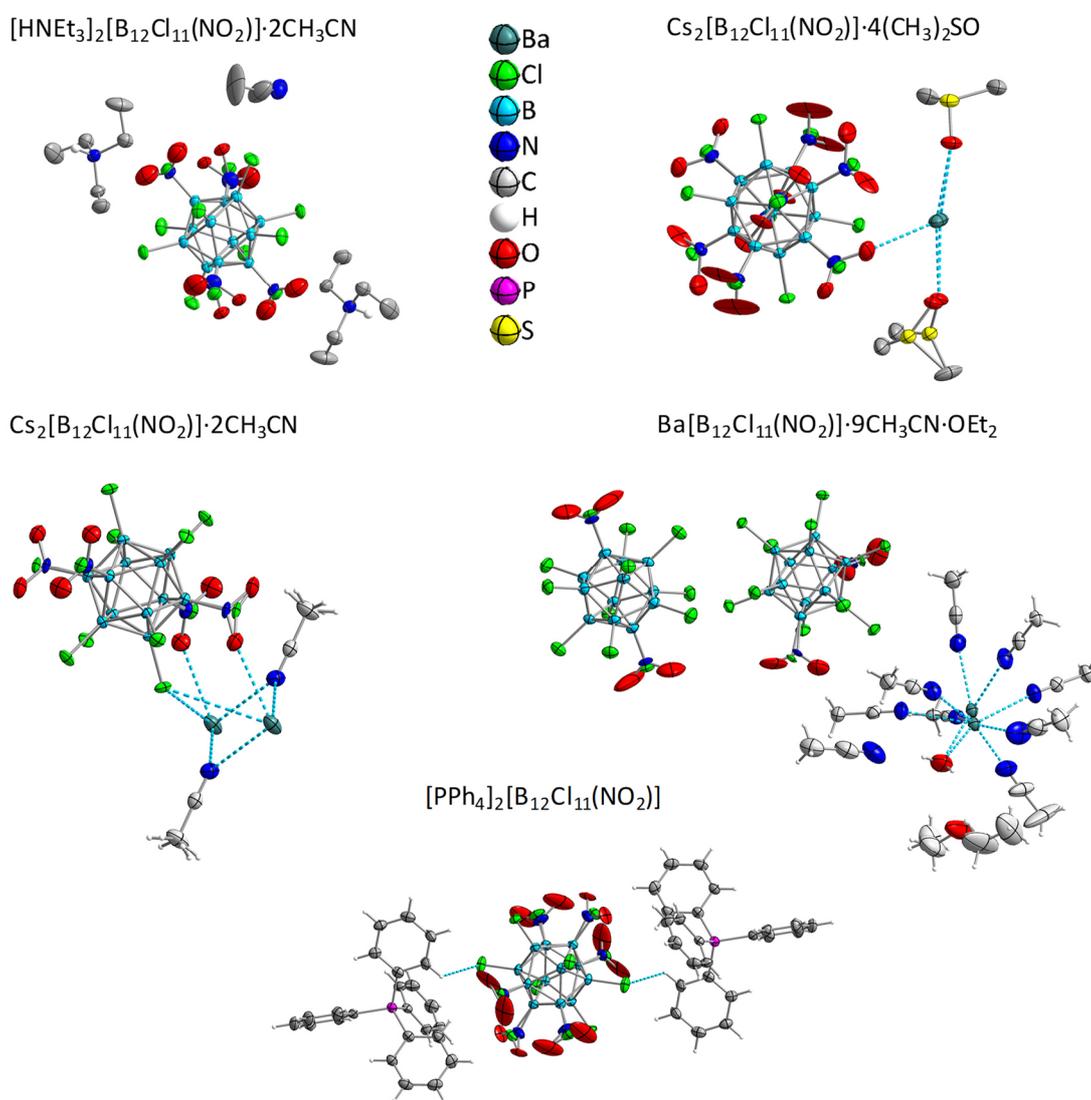


Abbildung 17: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Zur Strukturbestimmung des Anions im Festkörper wurden mehrere Einkristalle mit unterschiedlichen Kationen gezüchtet und röntgenographisch vermessen. Dabei trat in jeder Kristallstruktur eine unterschiedliche Fehlordnung der Nitrogruppe über verschiedene Positionen des ikosaedrischen Borclusters auf (Abbildung 18).

Das Triethylammoniumsalz kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $I2/m$ . Das Ionenverhältnis beträgt erwartungsgemäß eins zu zwei. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Kations sind symmetriebedingt über zwei Positionen fehlgeordnet. Zudem ist die Nitrofunktion mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10 bzw. 40 % über insgesamt vier Positionen fehlgeordnet.



**Abbildung 18:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$  und  $\text{Ba}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot 9\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeit halber werden nicht alle Wasserstoffatome gezeigt. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>



Die Nitrogruppe scheint in der Struktur formal über mehrere Positionen verteilt zu sein. Aus diesem Grund wurden weitere Kristalle gezüchtet, um eine definierte Festkörperstruktur des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  Dianions zu erhalten.

Zum einen wurde durch das Einbringen von weiteren einfachen Anionen versucht einen Mischkristall zu erzeugen, um die Symmetrie des Kristallsystems zu erniedrigen und so die symmetriebedingte Fehlordnung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe zu verhindern. Dabei wurde durch Zugabe von Silbernitrat und anschließender Kristallisation aus Wasser die Kristallstruktur von  $[\text{HNEt}_3]_3[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]\text{NO}_3$  erhalten. Das Anion dieser Kristallstruktur lies sich nur als ikosaedrischer  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Cluster verfeinern. Vermutlich ist die Fehlordnung in dieser Struktur zu stark. Aus diesem Grund wird diese Struktur nicht weiter diskutiert.

Zum anderen wurde das Kation ausgetauscht, um eine mögliche Koordination der Nitrogruppe durch beispielsweise Alkalimetallkationen zu erreichen. Daher wurde das Triethylammoniumkation mit Cäsiumhydroxid verdrängt und das erhaltene Salz aus unterschiedlichen Lösungsmitteln kristallisiert (Abbildung 18). Leider kam es auch bei den Strukturen der Cäsiumsalze zur Fehlordnung der Nitrogruppe. Bei einer der beiden Strukturen ist Acetonitril als Solvensmolekül eingebaut und koordiniert an das Cäsiumkation. Zudem konnte eine Koordination der  $\text{NO}_2$ -Gruppe an das  $\text{Cs}^+$  über einen Cs-O-Kontakt von 306.9(6) pm erreicht werden. Allerdings scheint diese Koordination nicht so stark zu sein, dass die Nitrogruppe ausschließlich an einer Position des Anions lokalisiert ist. Die Nitrofunktion ist dennoch über vier Positionen mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 % fehlgeordnet. Nach Wechsel des Lösungsmittels konnte eine weitere Struktur mit koordiniertem Dimethylsulfoxid erhalten werden. Auch hier kann zwar eine Cäsium-Sauerstoff-Koordination mit einem Kontakt von 278(2) pm beobachtet werden, allerdings konnte auch in diesem Fall die Fehlordnung der Nitrogruppe nicht verhindert werden.

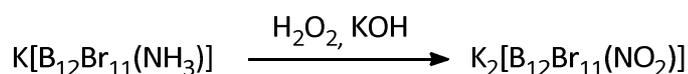
Auch mit großen organischen Kationen wie Tetraphenylphosphonium konnten weitere Festkörperstrukturen erhalten werden. Trotzdem scheint die Nitrofunktion immer über mindestens sechs Positionen fehlgeordnet zu sein. Aus diesem Grund wurde schließlich ein Erdalkalimetallion mit höherer positiver Ladung genutzt. Dies sollte zum einen das Anionen/Kationen-Verhältnis verändern. Zum anderen besitzen die Erdalkalimetallkationen im Vergleich zu den Alkalimetallkationen eine viel stärkere Coulomb-Ladung, was die Koordination an die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome von  $-\text{NO}_2$  signifikant verstärken sollte. Allerdings ist auch bei Nutzung des zweiwertigen Bariumkations die Nitrofunktion erneut fehlgeordnet. Das Bariumkation, welches selbst über zwei Positionen fehlgeordnet

ist, wird von acht Acetonitril- und einem Wassermolekül koordiniert. Freie Solvensmoleküle wie Acetonitril und Diethylether sind zusätzlich in der Struktur enthalten. In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur liegen zwei unterschiedliche Dodecaborate vor, in welchen die Nitrofunktion unterschiedliche Positionen einnimmt. Ein Anion zeigt dabei eine 1/12-Fehlordnung, während das andere eine Fehlordnung über die 1/7-Position aufweist. Durch Nutzung von Barium als Gegenion konnte die Fehlordnung zumindest auf zwei Positionen minimiert werden.

Als Gründe für die wiederholt auftretende Fehlordnung des NO<sub>2</sub>-Substituentens könnte die sphärische Ladungsverteilung des Dodecaborates angeführt werden. Durch die größeren Substituenten wie Chlor ergibt sich eine nahezu kugelförmige Oberfläche des Dianions, in welcher die Ladung fast gleichmäßig verteilt ist. Daher ist es möglich, dass die Position der Nitrofunktion im Kristallgitter kaum einen elektronischen Unterschied bewirkt und somit statistisch verteilt ist. Bei dem fluorierten Anion in Abschnitt 3.2.2 scheint die Größe des Substituenten entscheidend zu sein. Fluor ist deutlich kleiner als Chlor, wodurch sich die Nitrofunktion stärker von den anderen elf Substituenten unterscheidet und an einer Position fixiert ist.

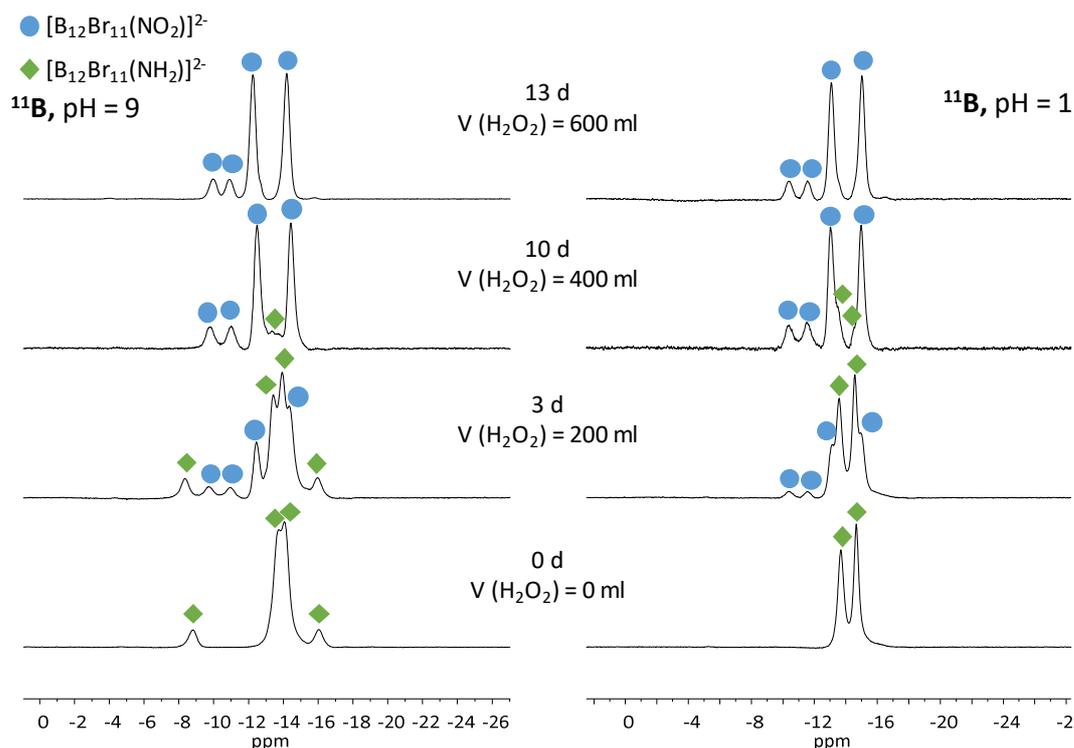
### 3.2.4 Synthese und Charakterisierung von [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>

Analog zu den vorstehend diskutierten Oxidationsreaktionen der Amino-Derivate [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> (X = F, Cl) mit Wasserstoffperoxid, wurde auch das bromierte Dodecaborat umgesetzt.



Gl. 2

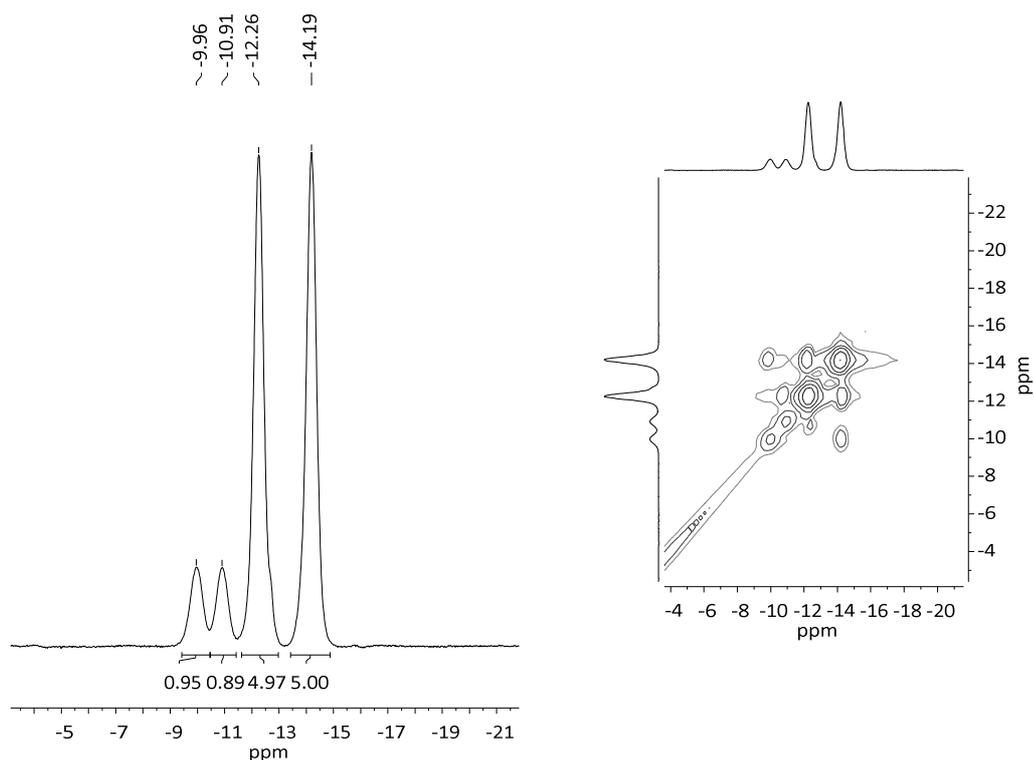
Im Unterschied zu den Derivaten mit kleineren Halogensubstituenten (F und Cl) verlängerten sich im Falle des bromierten Analogons die Reaktionszeiten stark. Während bei [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> größere Ansätze bereits nach 2 Tagen vollständig umgesetzt waren, waren hier durchschnittlich 13 Tage nötig (siehe Abbildung 19).



**Abbildung 19:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (192.59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) des Oxidationsverlaufes von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$ . Die linken Spektren wurden bei pH = 9 und die rechten bei pH = 1 gemessen. Signale des Eduktes wurden mit grünen Rauten, Signale des Produktes mit blauen Kreisen markiert.

Die Reaktion wurde solange fortgeführt, bis die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren bei pH = 9 und 1 identisch waren. Nach Zugabe von insgesamt 600 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und 13 Tagen Reaktionszeit wurde das Produkt durch Fällung mit Tetrabutylammoniumbromid unter sauren Bedingungen in einer Ausbeute von 82% isoliert.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen die Signale des TBA-Kations. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Abbildung 20) hingegen zeigen vier Signale (-10.0, -10.9, -12.3 und -14.2 ppm) für die vier magnetisch unterschiedlichen Borkerne des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ . Anhand von Korrelationspektren kann gezeigt werden, dass alle Signale zur selben Verbindung gehören.



**Abbildung 20:**  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}\{-^{11}\text{B}\}\{-^1\text{H}\}$ -COSY NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Da das Messen von weiteren Korrelationsspektren nicht möglich war, können die Signale nicht eindeutig den verschiedenen Positionen des Borclusters zugeordnet werden. Die Nitrofunktion ist in den Kernspinresonanzmessungen nicht erkennbar, weshalb schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden (Abbildung 21). Bei  $1474$  bzw.  $1391\text{ cm}^{-1}$  (asym. und sym.) sind die charakteristischen Banden für die Valenzschwingungen der Nitrofunktion zu beobachten. Diese liegen im gleichen Bereich wie die zuvor beschriebenen Anionen  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  ( $1461/1390$  für  $\text{X} = \text{F}$ ,  $1477/1395\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{X} = \text{Cl}$ ). Aufgenommene Massenspektren bestätigen die Bildung des Produktes (Abbildung 22).

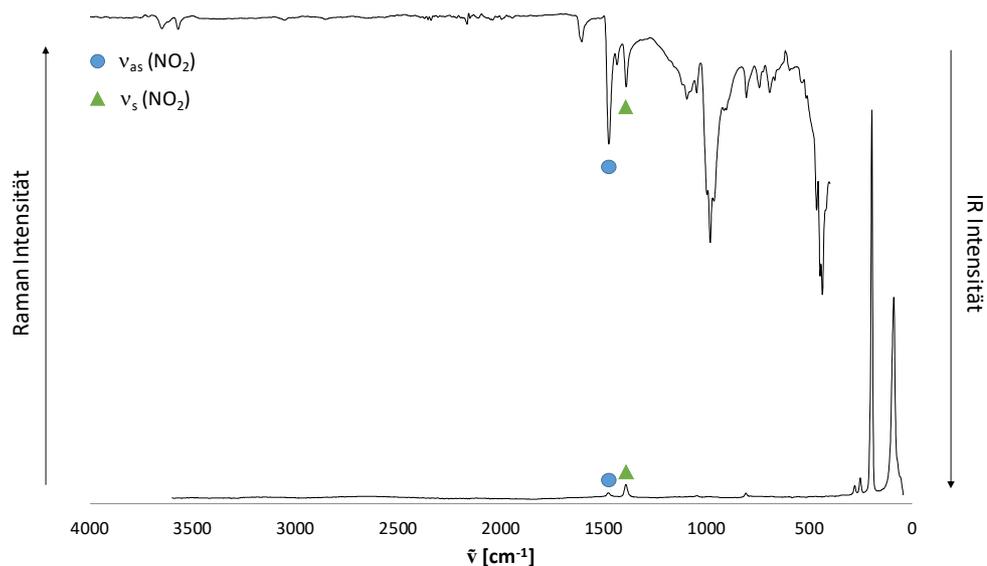


Abbildung 21: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

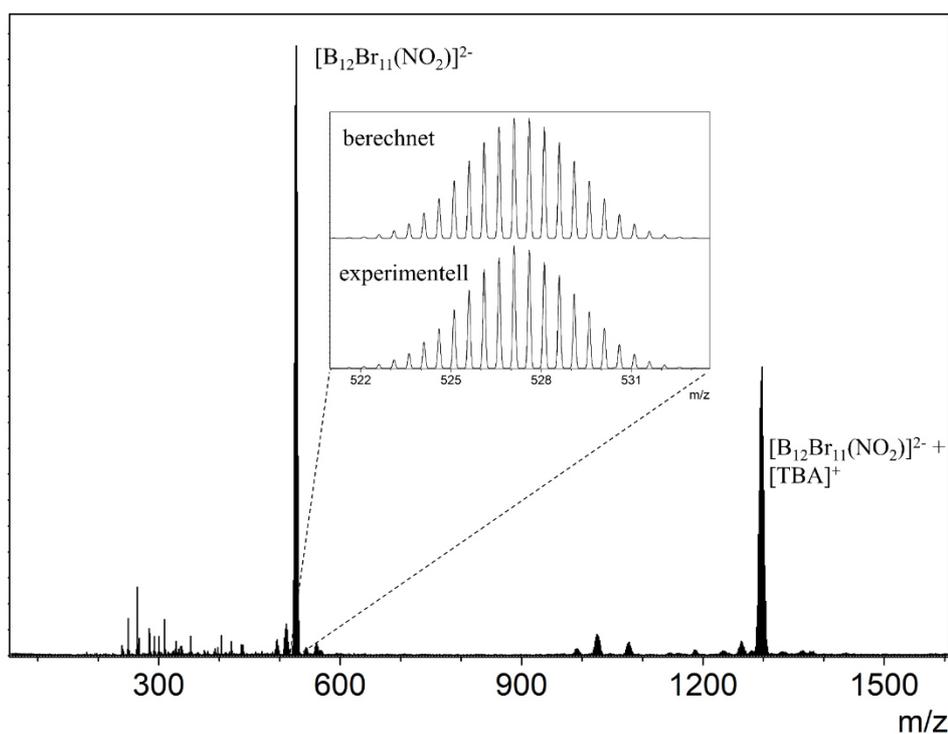
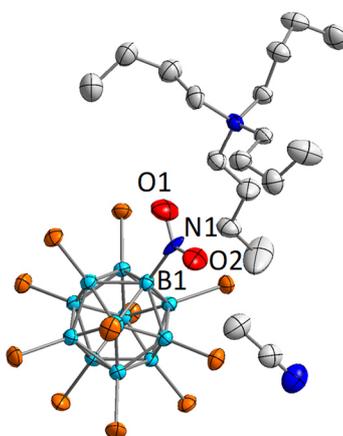
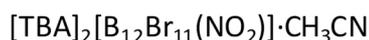
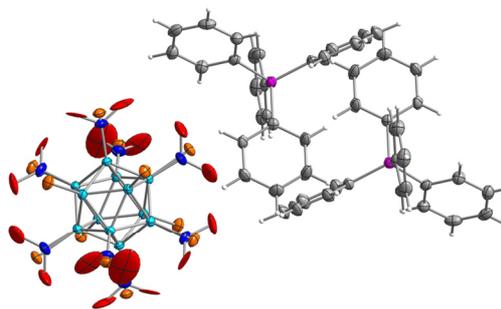
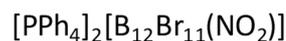
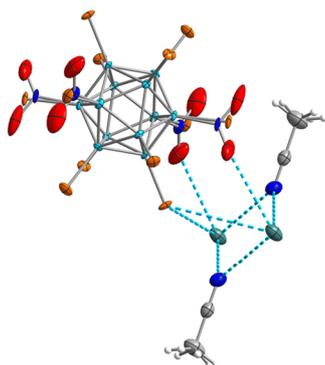
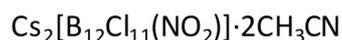


Abbildung 22: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Durch Kristallisation bei langsamer Diffusion von Diethylether in gesättigte Lösungen in Acetonitril konnten Einkristalle mit drei verschiedenen Gegenkationen erhalten werden (siehe Abbildung 23).



**Abbildung 23:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$  und  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeitshalber werden die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Es konnten die Strukturen von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  als Cs-, Tetraphenylphosphonium- und Tetrabutylammonium-Salz bestimmt werden. Wie schon bei den chlorierten Dodecaboraten (Abschnitt 3.2.3), ist die Nitrofunktion im Falle von  $\text{Cs}^+$  und  $[\text{PPh}_4]^+$  über mehrere Positionen fehlgeordnet. Auf die Diskussion von Bindungsparametern der beiden Strukturen wird wegen der Fehlordnungen verzichtet. In der Struktur des TBA-Salzes hingegen ist das Anion nicht fehlgeordnet. Die Struktur kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Anionen- zu Kationenverhältnis beträgt wie erwartet eins zu zwei. Die B-N-Bindung ist mit 165.3(6) pm im Vergleich zum fluorierten Derivat um ca. 11 pm deutlich verlängert (siehe Tabelle 4). Dies deutet auf eine Schwächung der B-N-Bindung hin. Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem leichteren NO-Verlust (siehe Kapitel 7). Gleichzeitig sind die N-O-Bindungen um bis zu 11 pm verkürzt. Dies wird wahrscheinlich durch die Abstoßung der Sauerstoffatome der Nitrogruppe von den Bromsubstituenten des Borclusters verursacht. Zum einen herrscht dort eine sterische Abstoßung durch die Größe der Bromatome, zum

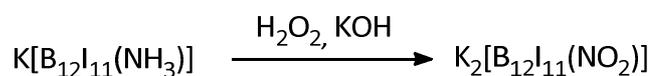
anderen würde auch die Coulomb-Abstoßung der Elektronenpaare der elektronenreichen Substituenten (Halogen und Sauerstoff) dies erklären.

**Tabelle 4:** Bindungsparameter der Nitrofunktion in  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  im Vergleich mit  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ .

Parameter	$d$ [pm] $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$	$d$ [pm] $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$	Parameter	$\alpha$ [°]
B1-N1	165.3(6)	154.2(2)	B1-N1-O1	119.60(15)
N1-O1	111.8(5)	122.79(19)	B1-N1-O2	119.06(14)
N1-O2	115.7(5)	122.34(19)	O1-N1-O2	121.33(14)

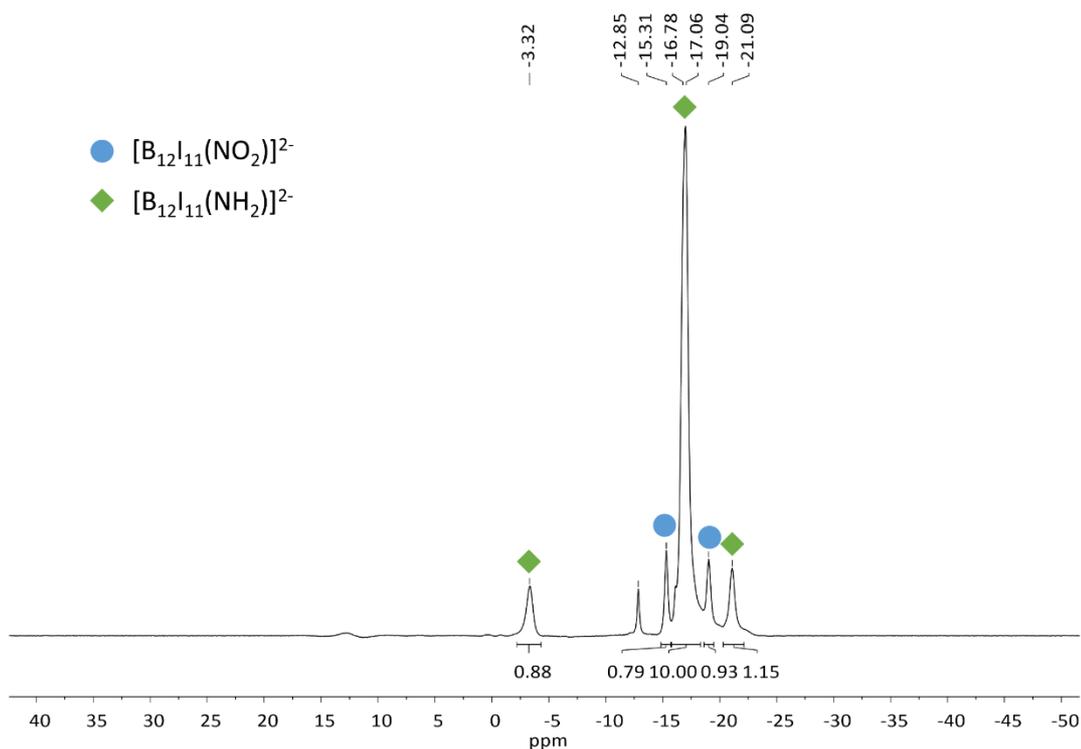
### 3.2.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$

Während Reaktionen zur Darstellung der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  Anionen ( $\text{X} = \text{F-Br}$ ) erfolgreich waren und gut zu reproduzieren waren, traten bei Versuchen der Synthese von  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  Probleme auf.



Gl. 3

Zwar konnte das gewünschte Produkt in geringen Mengen erhalten werden, allerdings lagen aufgrund unvollständigen Reaktionsumsatzes noch große Mengen an Edukt vor. Auch durch Verlängern der Reaktionszeit konnte der Umsatz nicht nennenswert gesteigert werden (siehe Abbildung 24).

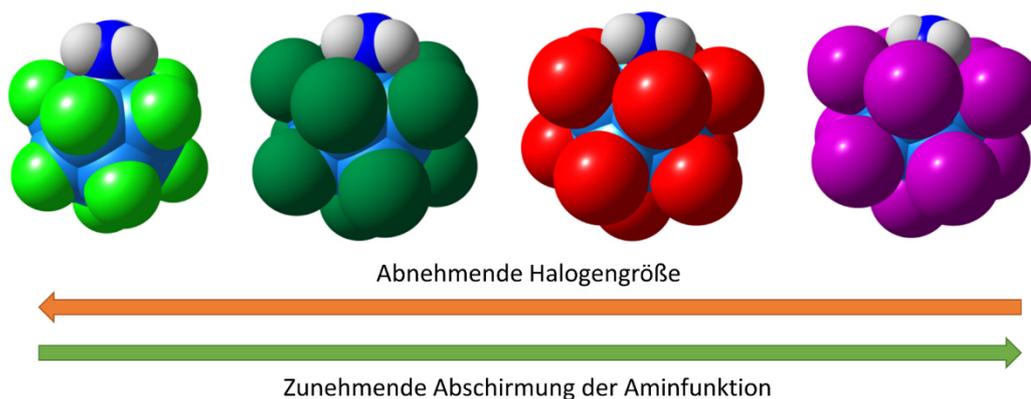


**Abbildung 24:**  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) eines Gemisches von  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]$  (grün, Raute) und  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]$  (blau, Kreis) nach acht Tagen. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Es konnten nach acht Tagen kleinere Signale des Produktes  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  bei -15.3 und -19.0 ppm identifiziert werden, welche vermutlich von den Fünfringen des Icosaeders stammen. Die Signale des nicht umgesetzten Eduktes überwiegen jedoch. Da nach so langer Reaktionszeit ein Umsatz von lediglich ca. 14 % (laut NMR) beobachtet werden konnte, wurde die Synthese aufgrund ihrer Unwirtschaftlichkeit abgebrochen. Da sich hauptsächlich Edukt in dem Gemisch befand, wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

Nichtsdestotrotz ist es gelungen, das angestrebte Produkt in der Gasphase massenspektrometrisch vom Edukt zu trennen und photoelektronenspektroskopische Untersuchungen durchzuführen (siehe Abschnitt 6.1.1).

Abschließend soll die Frage geklärt werden, wieso die Reaktionszeiten bei größer werdenden Halogensubstituenten (F bis Br) derart stark zunehmen und im Falle des Iods eine vollständige Reaktion sogar verhindert wird. Dazu wurden die Strukturen der Edukte quantenchemisch berechnet und verglichen (siehe Abbildung 25).



**Abbildung 25:** Visualisierung der van der Waals-Radien der aminierten Dodecaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$ . Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

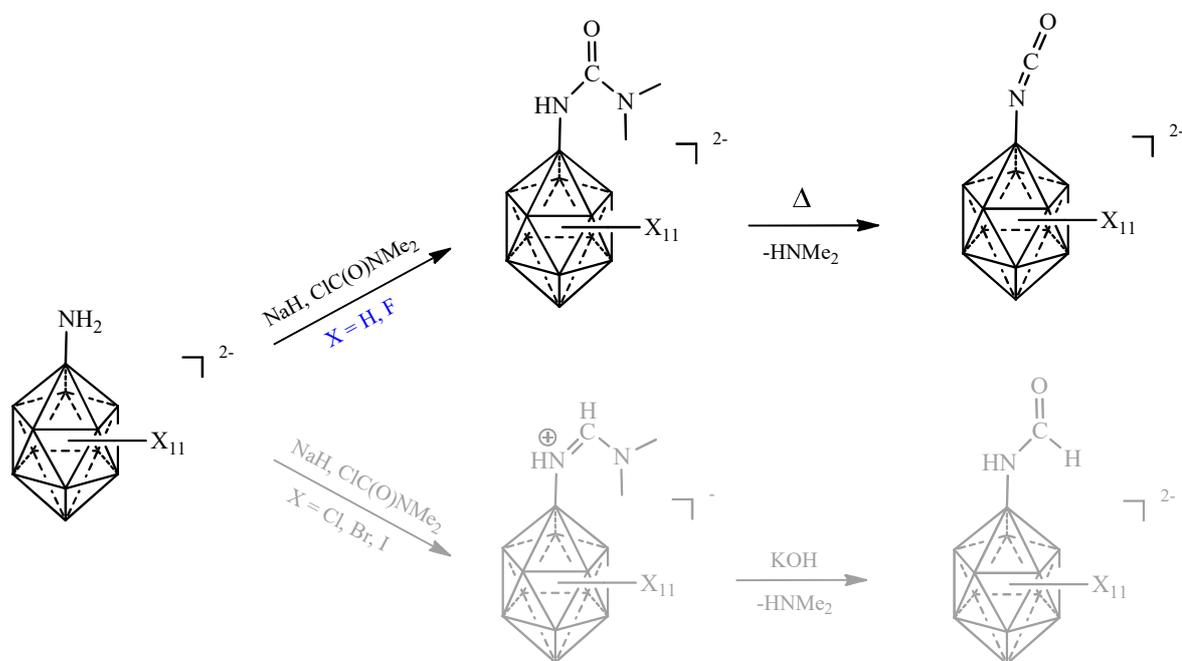
Je größer die Halogensubstituenten sind, desto stärker nimmt die Abschirmung der Aminofunktion an den Anionen zu. Das bedeutet, dass das Wasserstoffperoxid während der Oxidationsreaktion weniger Platz zur Verfügung hat und somit vermutlich der Übergangszustand energetisch stark angehoben wird. Es ist bekannt, dass die Oxidation von Aminen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht einfach konzertiert abläuft, sondern dies ein komplizierter Prozess ist.<sup>[111]</sup> Daher ist anzunehmen, dass die Reaktion bei großen Halogenen kinetisch gehemmt wird und folglich langsamer abläuft. Wie in Tabelle 2 zu sehen liegen die freien Enthalpien für die Oxidation der Ammoniogruppe in den  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  Anionen in der gleichen Größenordnung. Die langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten bei größeren Halogensubstituenten scheinen folglich nicht in der Thermodynamik der Reaktion begründet zu liegen, sondern werden durch kinetische Effekte hervorgerufen.

### 3.3 Isocyanatofunktionalisierte Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ )

#### 3.3.1 Verbesserte Synthese von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$

Für die gezielte Monofunktionalisierung mit Substituenten, die ähnliche Eigenschaften wie die bereits gebundenen Halogene besitzen, wurde sich auf die Isocyanatofunktion fokussiert. Diese sollte ausgehend von dem aminierten Dodecaborat  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  mithilfe von nukleophilen Additionsreaktionen unter inerten Bedingungen zugänglich sein.

Bereits 1989 berichteten ALAM et al.<sup>[112]</sup> die Synthese des ersten isocyanatosubstituierten Dodecaborates ausgehend vom  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{CO})]^{2-}$  Anion. Dieses sollte in einer Reaktion mit Natriumazid umgesetzt werden, um die -NCO Funktion zu erhalten. Auch nach mehrmaligen Versuchen zur Darstellung des Eduktes  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{CO})]^{2-}$  konnten keine CO-substituierten Anionen erhalten werden und die Synthese nicht reproduziert werden. Nach Verwerfen dieser Syntheseroute wurde versucht über thermische Spaltung eines Harnstoffes die Isocyanatofunktion zu generieren. DUTTWYLER et al.<sup>[113]</sup> publizierten solch eine Synthese mit einer Ausbeute von 25 %. Im Folgenden wird die Synthese des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$  ausgehend vom aminierten Derivat  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  nachvollzogen und optimiert.

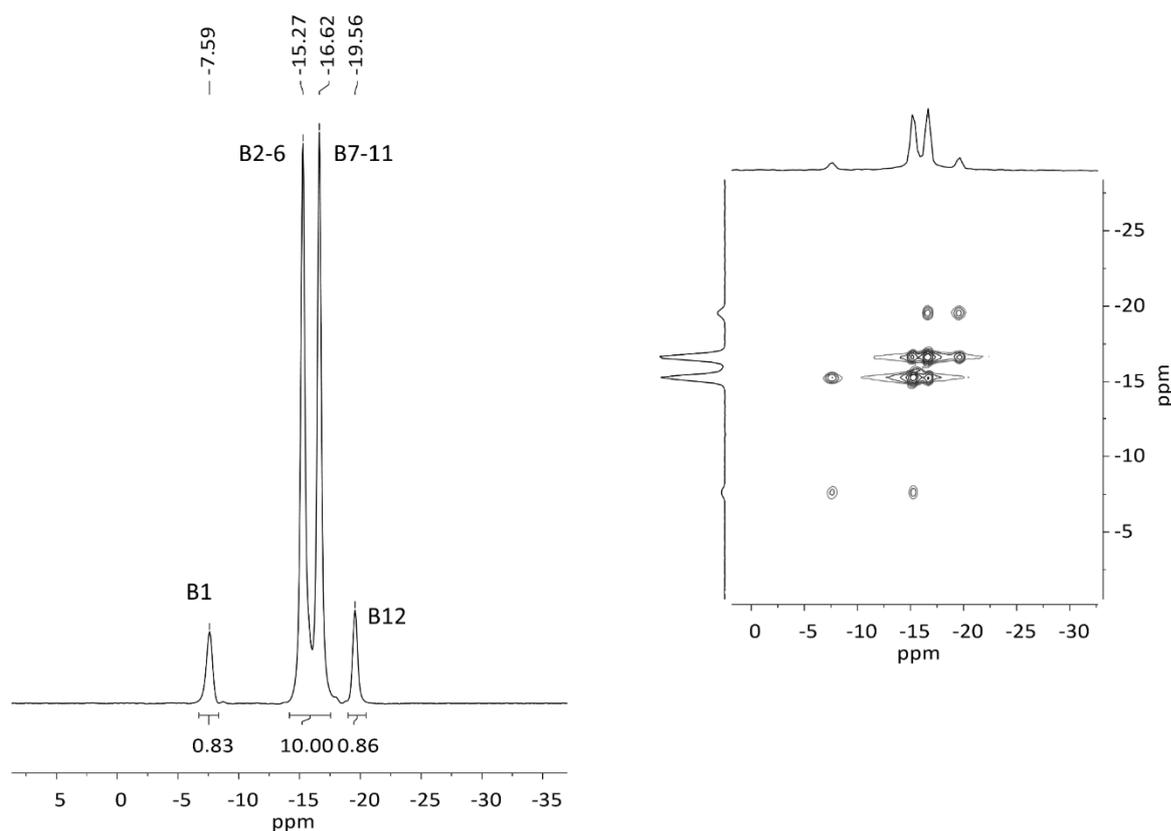


**Schema 3:** Reaktionsschema der Substitutionsreaktionen der Aminofunktion bei unterschiedlich großen Halogenen. Die Synthese der unteren Route wird in den Abschnitten 3.4 und 3.5 erläutert.



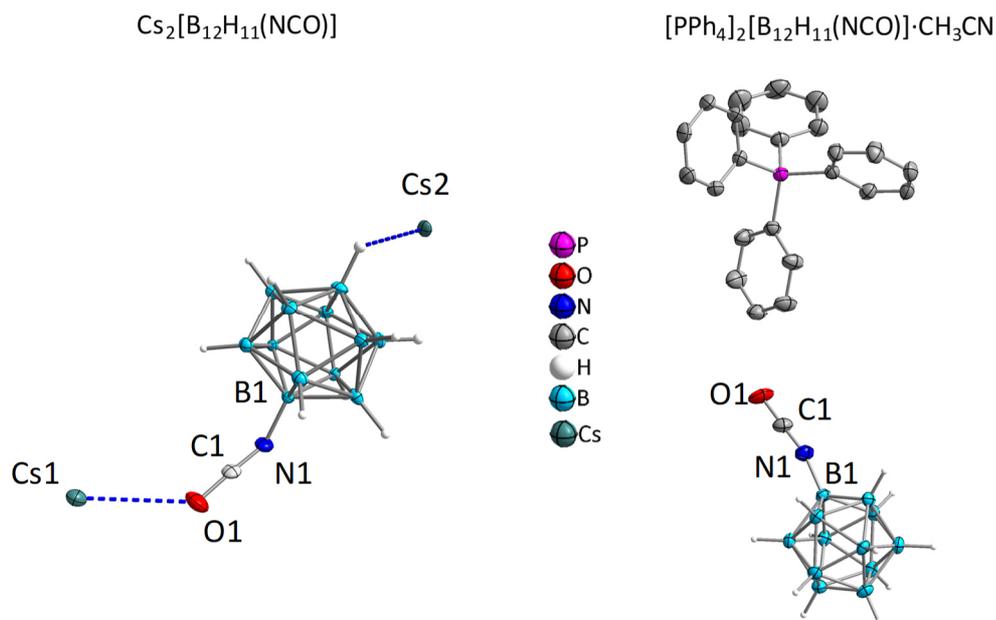
### 3 Synthese von *N*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

Zunächst wurde die Ammoniofunktion von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  mittels Natriumhydrid deprotoniert. Anschließend erfolgte ein nukleophiler Angriff des Aminostickstoffes an der Carbonylfunktion des Dimethylcarbamoylchlorids unter HCl Abspaltung. Es kommt zur Ausbildung eines Harnstoffes. Dieser Harnstoff wurde als  $[\text{PPh}_4]^+$ -Salz isoliert und durch Erhitzen in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch thermisch zersetzt, wobei Dimethylamin freigesetzt wurde. Zurück blieb die Isocyanatofunktion. Nach optimierter Synthese konnte eine Ausbeute von 83 % (Literatur: 25 %<sup>[113]</sup>) erzielt werden. Einer der Gründe für die geringe Ausbeute der publizierten Synthese ist die zu gering gewählte Zeit des Erhitzens in Wasser für die thermische Spaltung des Harnstoffes. Die Reaktion wurde lediglich eine Stunde durchgeführt, wobei eigene Versuche aufzeigten, dass eine längere Reaktionszeit notwendig war. DUTTWYLER et al.<sup>[113]</sup> separierten das Produkt schließlich durch Säulenchromatographie von dem noch vorhandenem harnstoffsubstituiertem Intermediat. Nach längerem Erhitzen und Waschen mit heißem Ethanol zeigten eigene Untersuchungen, dass es jedoch keiner weiteren Aufreinigung bedarf (siehe Abbildung 26).



**Abbildung 26:**  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}\{-^{11}\text{B}\}\{-^1\text{H}\}$ -COSY NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]$ .

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale für das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$  Anion und wird daher nicht weiter diskutiert.<sup>[113]</sup> Da die Struktur des Anions als  $[\text{MePPh}_3]^+$ -Salz röntgenographisch bestimmt wurde,<sup>[113]</sup> wurde das Anion in dieser Arbeit sowohl als  $\text{Cs}^+$ , als auch als Tetraphenylphosphoniumsalz gefällt und beide Salze durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung aus Acetonitril bzw. durch langsames Entfernen von Wasser kristallisiert. Die erhaltenen Einkristalle zeigen die erwarteten Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  (siehe Abbildung 27).



**Abbildung 27:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeitshalber werden nicht alle Wasserstoffatome gezeigt.

Das  $\text{Cs}^+$  Salz kristallisiert solvensfrei im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Ama2$ , wobei das Anionen- zu Kationenverhältnis eins zu zwei beträgt. Auffällig ist, dass der Sauerstoff der Isocyanatofunktion an die Cäsiumkationen koordiniert. Der Cs-O-Kontakt beträgt 321.2(4) pm und ist deutlich kürzer als die Summe des van der Waals-Radius von Sauerstoff und des Ionenradius von  $\text{Cs}^+$  (340 pm<sup>[114–116]</sup>).

Die Verbindung  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Anionen- zu Kationenverhältnis beträgt eins zu zwei. Neben den  $[\text{PPh}_4]^+$  Kationen und eingebautem Solvensmolekül ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ist das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$  Anion zu sehen.

Es lassen sich große Unterschiede zwischen den Bindungsparametern der Isocyanatofunktion in beiden Struktur erkennen (siehe Tabelle 5). Die Wechselwirkung mit dem Cäsiumkation führt zu einer verstärkt gewinkelten Anordnung der funktionellen Gruppe. Der B-N-C-



Winkel ist in der Struktur des Cs<sup>+</sup> Salzes mit 138.1(9)° im Vergleich zum gleichen Winkel in der Kristallstruktur des Tetraphenylphosphoniumsalzes (166.2(3)°) deutlich kleiner und liegt gespannt vor. Beide Parameter der Festkörperstrukturen sind jedoch im Vergleich zu dem berechneten Winkel von 179.97° kleiner. Da die Gasphasenstruktur keine Interaktionen des Anions mit anderen Molekülen berücksichtigt, zeigen die sich zum Teil stark unterscheidenden Bindungsparameter den Einfluss von Kristalleffekten auf die Struktur der Anionen in den Kristallstrukturen auf. Die Bindungslängen unterscheiden sich ebenfalls. Alle Bindungslängen in der Struktur des [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCO)]•CH<sub>3</sub>CN ohne Anion/Kation-Wechselwirkung sind länger als in der Cs<sup>+</sup>-Struktur. Dies könnte darauf hindeuten, dass die -NCO Gruppe durch die Koordination an das Cäsiumkation eine Stabilisierung durch Bindungsverkürzung erfährt.

**Tabelle 5:** Bindungsparameter der NCO-Funktion in Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCO)] und [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCO)]•CH<sub>3</sub>CN im Vergleich zu den berechneten (PBE0/def2-TZVPP) Parametern.

Parameter	Cs <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> (NCO)]	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> (NCO)]•CH <sub>3</sub> CN	[B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> (NCO)] <sup>2-</sup> <i>berechnet</i>
B1-N1	140(1) pm	149.8(3) pm	148.9 pm
N1-C1	113(1) pm	115.9(4) pm	117.1 pm
C1-O1	115(1) pm	119.1(3) pm	119.8 pm
B1-N1-C1	138.1(9)°	166.2(3)°	179.97°
N1-C1-O1	176 (1)°	178.8(4)°	180.00°

#### 3.3.2 Synthese und Charakterisierung von [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NCO)]<sup>2-</sup>

Das fluorierte Derivat [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NCO)]<sup>2-</sup> wurde auf analoge Weise dargestellt (Schema 3). Durch die Fluorsubstituenten sollte das Anion im Vergleich zum hydrierten Cluster eine bessere Stabilität gegen Folgereaktionen und Oxidationen besitzen. Zunächst wurde mit Natriumhydrid und Dimethylcarbamoylchlorid der instabile Harnstoff [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NHC(O)NMe<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> synthetisiert und anschließend thermisch Dimethylamin eliminiert. Der Verlauf der Reaktionen wurde mittels <sup>11</sup>B-NMR Spektroskopie verfolgt (Abbildung 31). Das angestrebte Produkt konnte in Ausbeuten von 25 % erhalten werden.

Durch nukleophilen Angriff der deprotonierten Aminofunktion auf den Carbonylkohlenstoff des Carbamoylchlorids zur Bildung des Harnstoffes erfährt das Boratom B1 eine leichte Hochfeldverschiebung von -27.2 nach -30.9 ppm. Bei Spaltung des Harnstoffes verschiebt

sich das Signal erneut um etwa -1.6 ppm nach -32.5 ppm, was die Bildung des Isocyanates anzeigt. Der Harnstoff als Intermediat konnte isoliert und durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril kristallisiert werden. Röntgenographische Untersuchungen lieferten die Einkristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{NMe}_2)]$ . Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Fdd2$ . Die Struktur ist fehlgeordnet. Neben der Fehlordnung der meisten Fluoratome ist die Harnstofffunktion symmetriebedingt jeweils zu 50 % in 1,2-Position des Clusters fehlgeordnet.

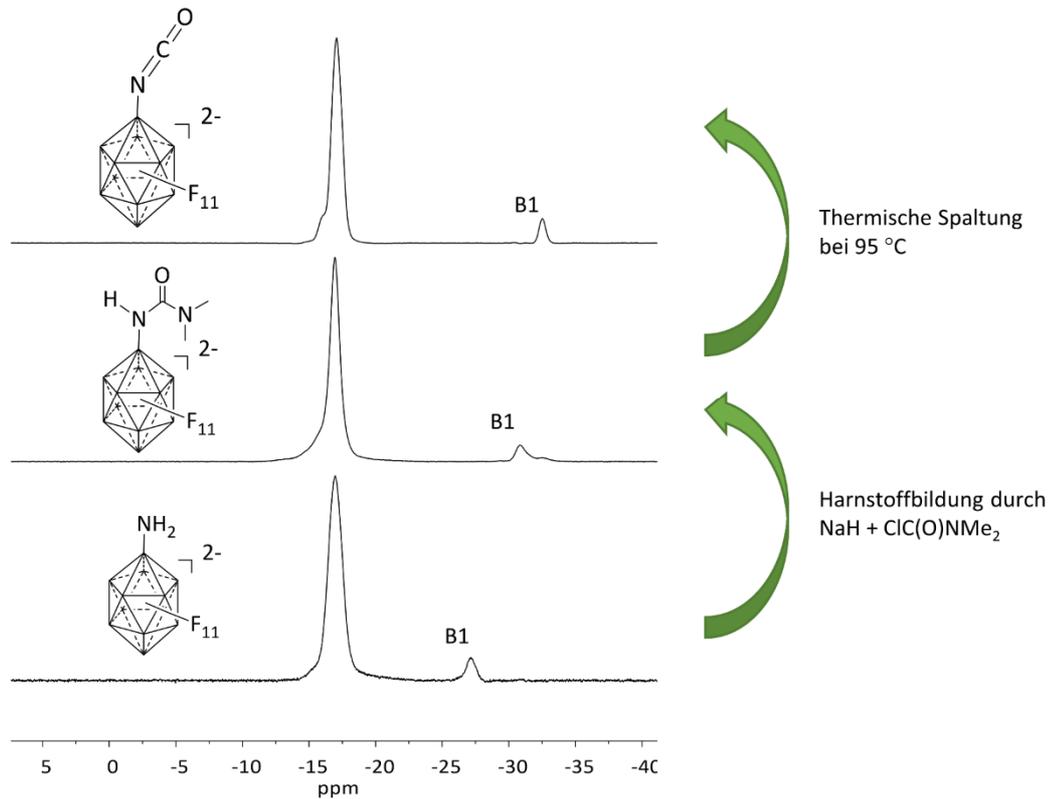
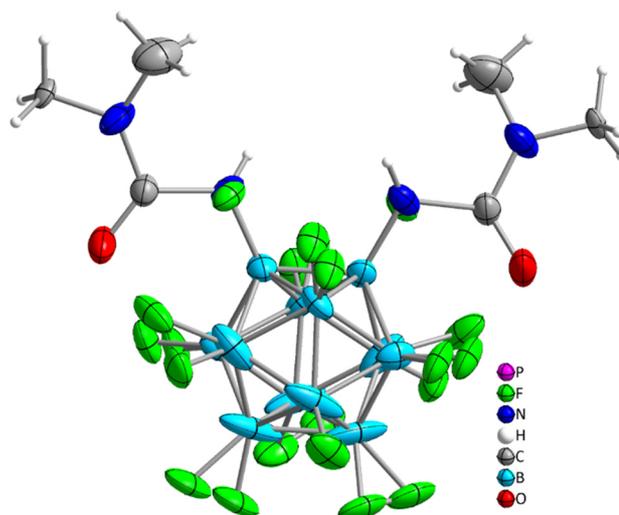


Abbildung 28:  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) zur Bildung von  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$ .

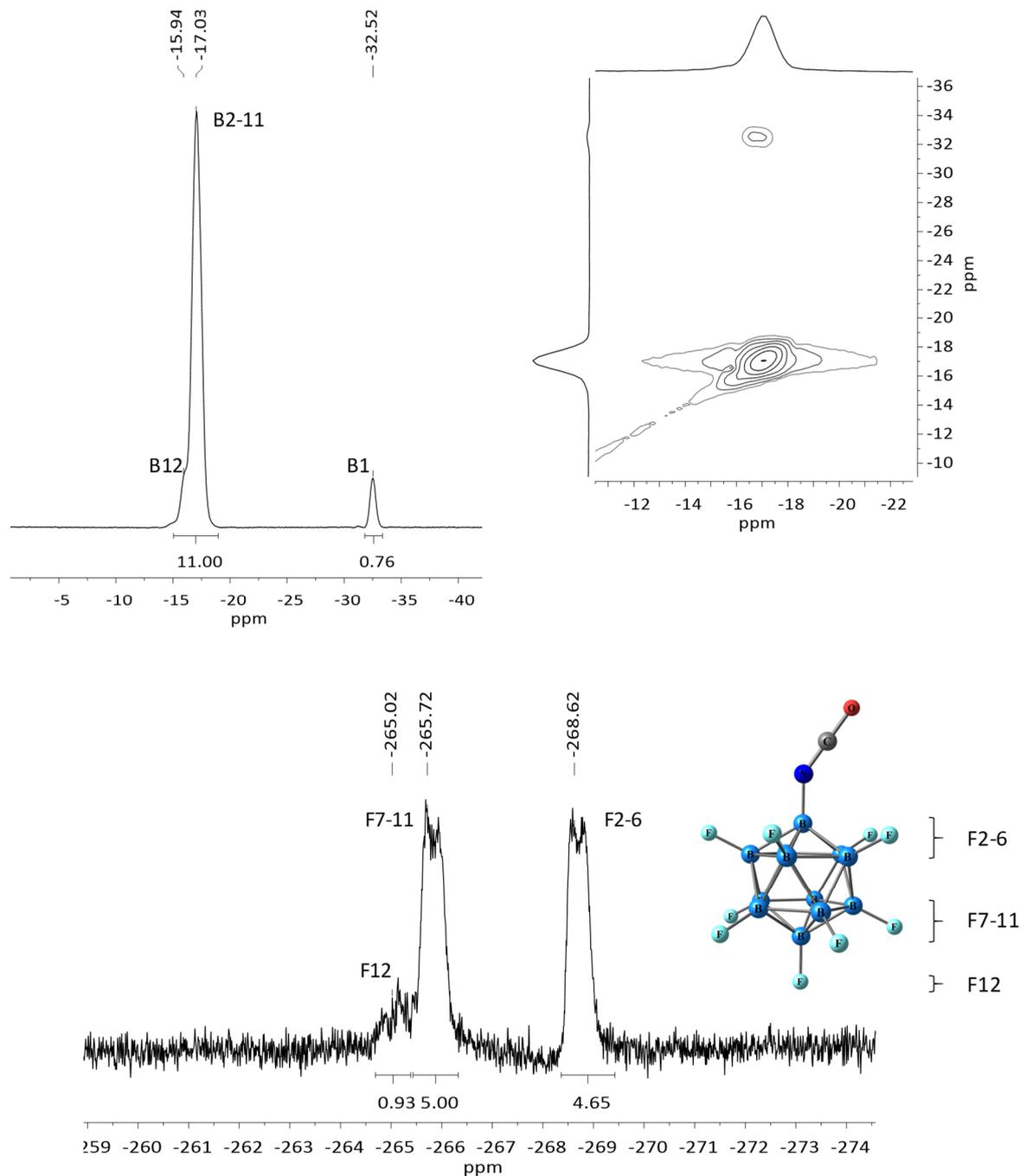


**Abbildung 29:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{NMe}_2)]$ . Schwingungsellipsoide bei 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeitshalber werden die  $[\text{PPh}_4]^+$ -Kationen nicht gezeigt.

Zudem befinden sich zu 50 % auch Fluoratome an diesen Positionen. Die Schwingungsellipsoide der einzelnen Atome sind verhältnismäßig groß, was auf starke Bewegungen im Kristall hindeuten könnte. Die Bindungsparameter werden deshalb nicht näher diskutiert.

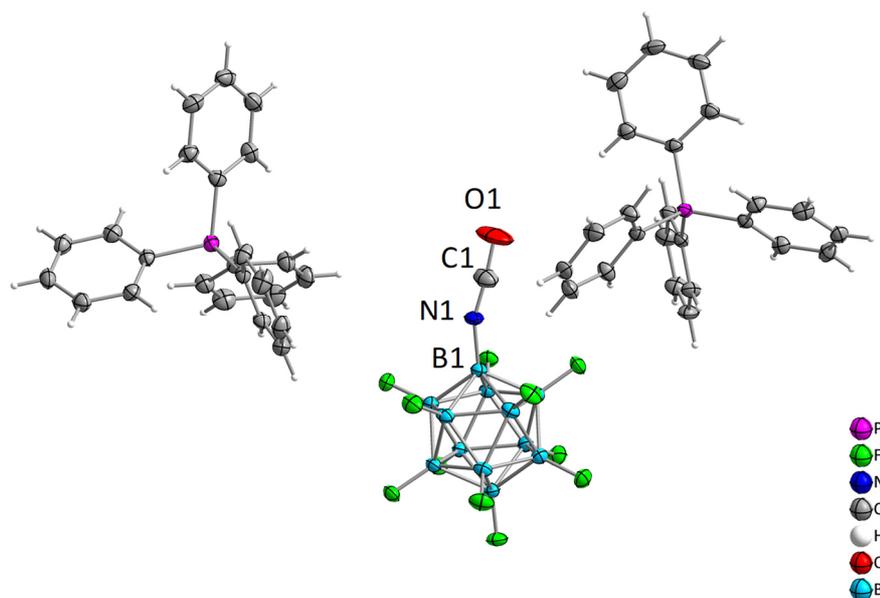
Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NCO})]$  zeigen lediglich die Signale des  $[\text{PPh}_4]^+$ -Kations und werden daher nicht angeführt. Resonanzen des Kohlenstoffatoms der Isocyanatofunktion können vermutlich aufgrund von niedriger Intensität nicht beobachtet werden.

In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Abbildung 30) sind drei Signale zu beobachten. Aufgrund der bereits diskutierten Verschiebung des Signals im Hochfeld wurde das Signal bei -32.5 ppm dem Boratom (B1) zugeordnet, an welchem sich die Isocyanatogruppe befindet. Das Signal des antipodalen Boratoms (B12) des Käfigs bei  $\delta = -15.9$  überlappt mit den beiden Fünfringen des Clusters bei  $\delta = -17.0$ . Durch  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$  Korrelationsspektren konnte gezeigt werden, dass die Signale zur selben Verbindung gehören.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale für die elf Fluoratome. Die Resonanz des Atoms in antipodaler Position (F12) wird bei -265.0 ppm beobachtet, während die Signale der beiden Fünfringe bei -265.7 und -268.6 ppm zu sehen sind.



**Abbildung 30:**  $^{11}B\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $CD_3CN$ , links),  $^{11}B\{-^1H\}$ - $^{11}B\{-^1H\}$ -COSY NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $CD_3CN$ , rechts) und  $^{19}F$ -NMR-Spektrum (376.40 MHz,  $CD_3CN$ , unten) von  $[PPh_4]_2[B_{12}F_{11}(NCO)]$ .

Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von Acetonitril konnten im Falle des Tetraphenylphosphoniumsalzes Einkristalle erhalten werden. Deren Kristallstruktur zeigt das Dianion  $[B_{12}F_{11}(NCO)]^{2-}$  und zwei  $[PPh_4]^+$  Kationen (Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NCO})]$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ausgewählte Bindungsparameter der Isocyanatofunktion sind in Tabelle 6 aufgeführt. Im Vergleich mit dem Anion in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  sind nur geringe Abweichungen zu beobachten. Die Bindungen innerhalb der B-NCO Baugruppe sind insgesamt leicht kürzer geworden, was für eine geringfügig höhere Stabilität der Isocyanatofunktion im Falle des fluorierten Derivates sprechen könnte. Der B-N-C-Winkel ist zudem etwas kleiner ( $157.75(18)^\circ$  im Vergleich zu  $166.2(3)^\circ$ ), was möglicherweise durch die Fluorsubstituenten verursacht wurde. Verglichen mit den berechneten Parametern der Gasphasenstruktur stimmen die Bindungslängen der Festkörperstruktur gut überein. Wie auch schon in der Struktur des  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  ist der B-N-C-Winkel deutlich kleiner, was erneut auf Kristalleffekte zurückgeführt werden kann.

**Tabelle 6:** Bindungsparameter der NCO-Funktion in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NCO})]$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ .

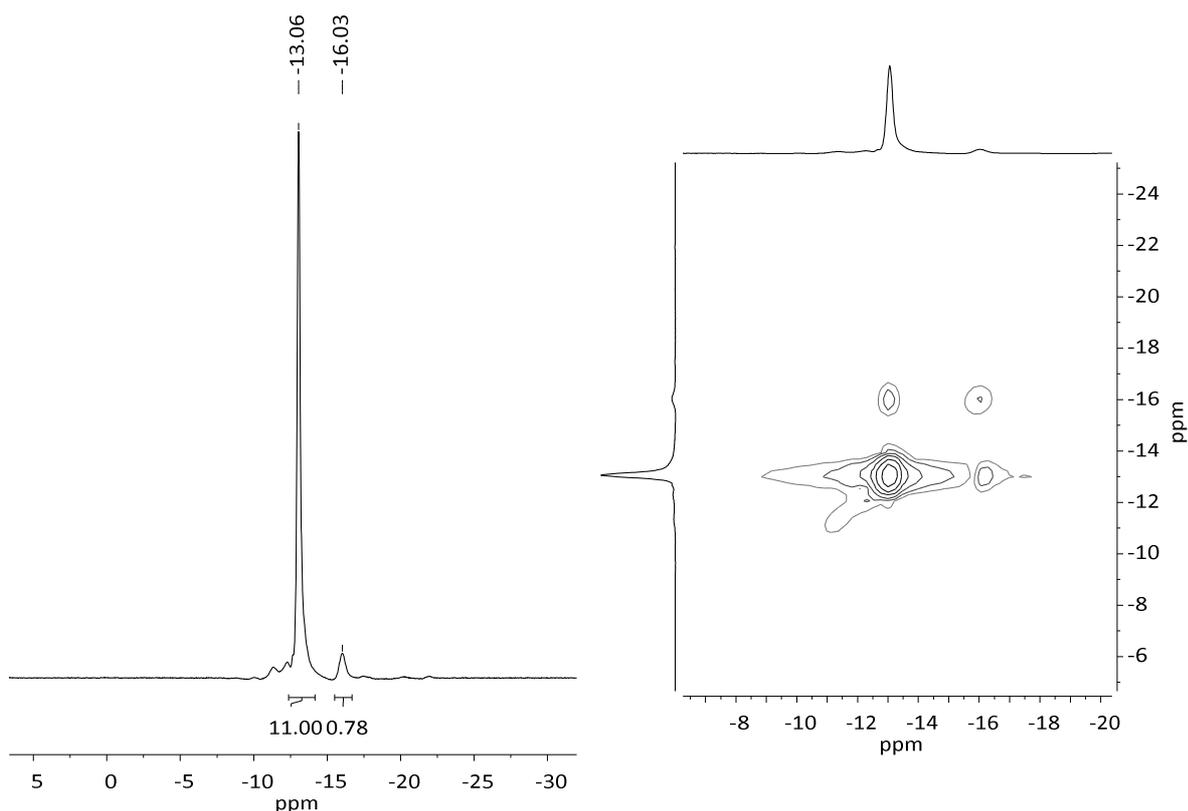
Parameter	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NCO})]$	$[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$ <i>berechnet</i>	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$
B1-N1	147.0(2) pm	146.1 pm	149.8(3) pm
N1-C1	116.2(2) pm	117.4 pm	115.9(4) pm
C1-O1	118.4(2) pm	118.9 pm	119.1(3) pm
B1-N1-C1	$157.75(18)^\circ$	$179.98^\circ$	$166.2(3)^\circ$
N1-C1-O1	$175.5(3)^\circ$	$179.98^\circ$	$178.8(4)^\circ$

### 3.3.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$

Analog zu den Reaktionen mit  $X = \text{H}$  und  $\text{F}$  wurde versucht das chlorierte Derivat zu synthetisieren. Bei gleicher Reaktionsführung wurde allerdings ein anderes Reaktionsprodukt erhalten (siehe Schema 3), da das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  Anion nachweislich über einen anderen Reaktionsmechanismus reagiert. Dies wird in Kapitel 3.4 näher ausgeführt. Aus diesem Grund wurde ein anderer Weg beschritten und das bereits synthetisierte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$  chloriert. Reaktionen mit Chlorgas in Wasser oder Acetonitril führten jedoch zum Abbau der Isocyanatofunktion unter Bildung des Amins. Daher eignete sich die Chlorierung mit Chlorgas in diesem Fall nicht.

Schließlich konnte  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]$  in einem eins zu eins Gemisch aus Acetonitril und Sulfurylchlorid erfolgreich chloriert werden. Bereits nach 22 Stunden unter refluxierenden Bedingungen konnte das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 88 % erhalten und als  $[\text{MePPh}_3]^+$ -Salz isoliert werden.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen lediglich Signale des  $[\text{MePPh}_3]^+$  Kations und werden nicht näher diskutiert. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigen zwei deutliche Signale bei -13.1 und -16.0 ppm im Verhältnis 11 : 1. Ersteres zeigt die Überlappung der Resonanzen von beiden Fünfringen mit dem antipodalen (B12) oder dem *ipso*-Boratom (B1). Das Messen von erweiterten 2D-Korrelationspektren, wie beispielsweise  $^{11}\text{B}$ - $^{15/14}\text{N}$ -HSQC war nicht möglich, wodurch eine genaue Zuordnung der einzelnen Signale ausbleiben muss. Das zweite Signal entspricht folglich dem Boratom B1 oder B12.



**Abbildung 32:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links),  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -COSY NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{MePPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]$ .

Die Zuordnung dieser Signale zu einem Anion wurde mittels  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY bewiesen.

Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen das gewünschte  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$  Dianion bei  $m/z = 280.3764$  (berechnet: 280.3854) sowie dessen  $[\text{MePPh}_3]^+$ -Addukt bei 838.8596 (berechnet: 838.8831). Des Weiteren sind noch kleinere Signale von teilchlorierten, amino-substituierten Derivaten zu erkennen. Diese sind vermutlich durch Spuren von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  im Startmaterial zu begründen.

Einkristalle konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von  $[\text{MePPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]$  in Acetonitril erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und zeigt ein Anionen- zu Kationenverhältnis von eins zu zwei. Das unsymmetrischere  $[\text{MePPh}_3]^+$  Kation (im Vergleich zu  $[\text{PPh}_4]^+$ ) wurde genutzt, um die Symmetrie des Kristalls zu erniedrigen und potentielle Fehlordnungen zu minimieren. Nichtsdestotrotz zeigt die Kristallstruktur (Abbildung 34) eine Fehlordnung der -NCO Funktion über zwei Positionen mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 0.1 und 0.4 in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund des Inversionszentrums im Anion ist die funktionelle Gruppe schließlich über insgesamt vier Positionen verteilt. Aus diesem Grund wird auf eine nähere Diskussion der Bindungsparameter verzichtet.

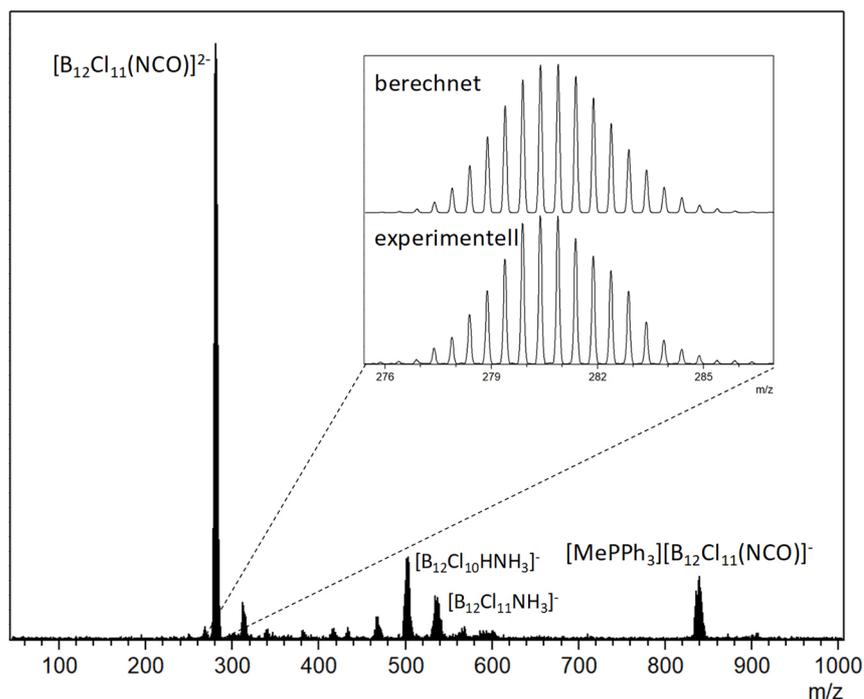


Abbildung 33: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $[\text{MePPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$ .

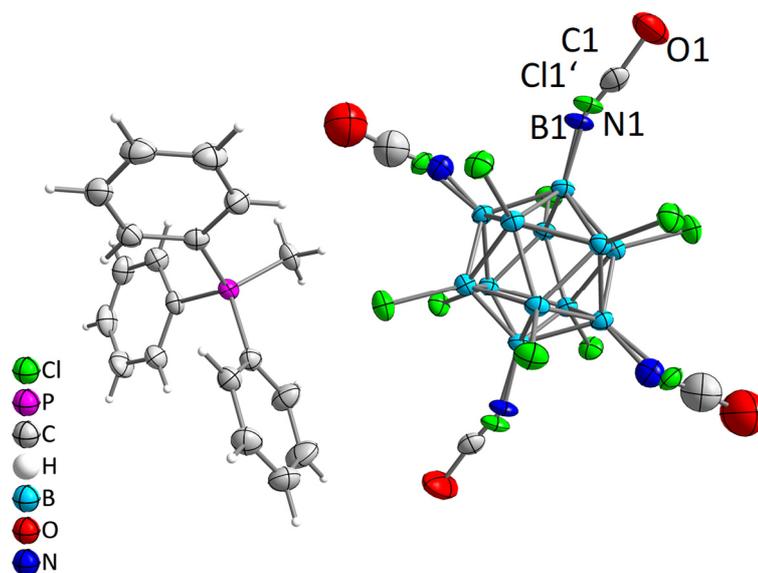


Abbildung 34: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{MePPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die NCO-Funktion sowie die Chloratome liegen über vier Positionen fehlgeordnet vor.

### 3.3.4 Versuch der Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$

Da die bromierten und iodierten Derivate von  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  bei Reaktion mit Dimethylcarbamoylchlorid und NaH in DMF über einen anderen Mechanismus reagieren als die Derivate mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}$  (siehe Schema 3 und Kapitel 3.4), konnten die erwünschten Isocyanatana-loga nicht über diesen Weg dargestellt werden. Folglich wurde analog zur Synthese des



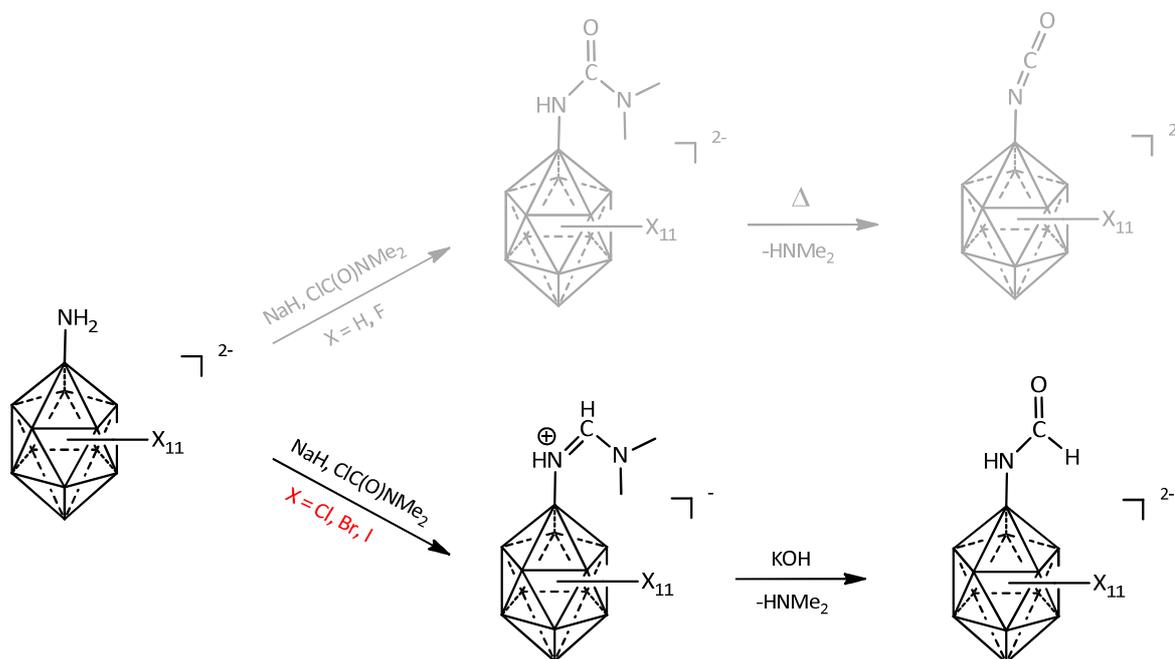
### 3 Synthese von *N*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$  (siehe oben) das  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$  versucht zu halogenieren. Sowohl mit  $\text{Br}_2$  in Wasser oder Dichlorethan, als auch mit  $\text{I}_2/\text{ICl}$  in Dichlorethan konnten lediglich die aminierten Derivate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) erhalten werden. Die bromierten bzw. iodierten Derivate konnten letztendlich nicht dargestellt werden.

## 3.4 Amidiniumfunktionalisierte Dodecaborate



Die amidiniumfunktionalisierten Dodecaborate wurden für größere Halogene ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) erstmals durch Reaktion der aminofunktionalisierten Anionen mit Natriumhydrid und Dimethylcarbamoylchlorid (analog zu den Reaktionen in Kapitel 3.3) erhalten. Das eigentliche Ziel dieser Reaktionen war es, die Isocyanatogruppe durch thermisches Zersetzen des Harnstoffes als Intermediat zu erhalten (siehe Schema 4, oben).

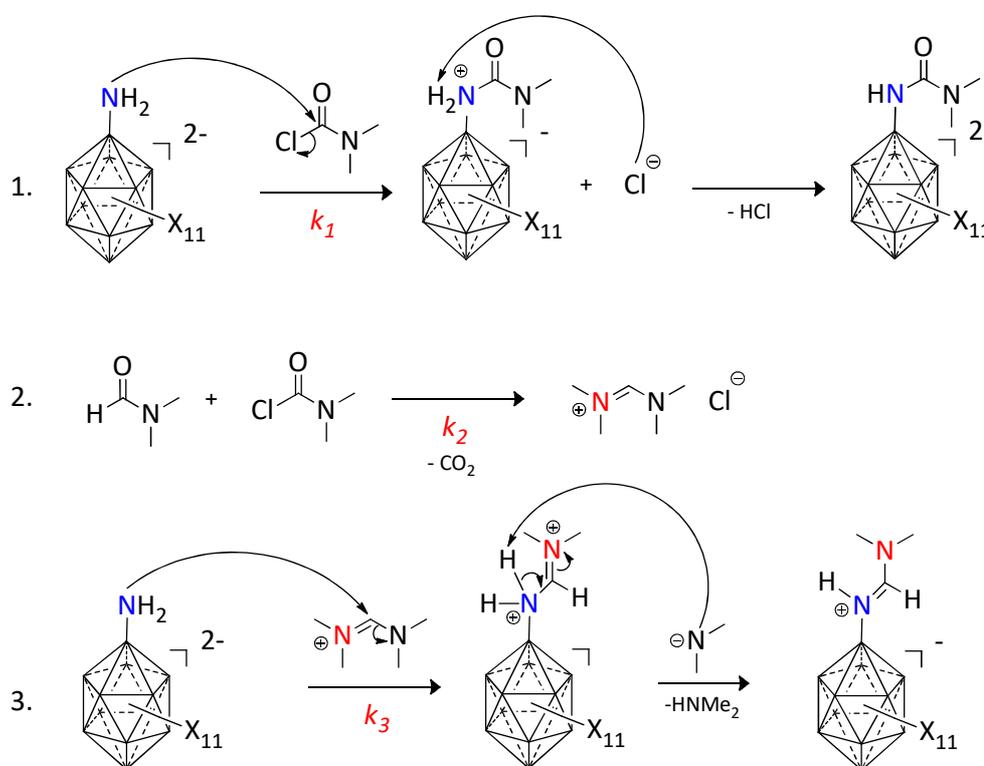


**Schema 4:** Reaktionsschema der Substitutionsreaktionen der Aminofunktion bei unterschiedlich großen Halogenen. Die Synthesen der oberen Route wurden bereits in Kapitel 3.3 erläutert.

Im Gegensatz zu der Reaktion des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  (siehe Abschnitt 3.3.2) wurde jedoch beobachtet, dass die aminierten Anionen mit größeren Halogensubstituenten als Fluor (also Chlor bis Iod) nicht den gewünschten Harnstoff als Intermediat lieferten, sondern über einen anderen Mechanismus zu reagieren schienen. Die gebildeten Produkte ließen sich nicht mehr thermisch in einem Wasser/Acetonitril-Gemisch zum Isocyanat spalten und konnten anschließend durch massenspektrometrische und röntgenografische Untersuchungen den amidiniumsubstituierten Clustern zugeordnet werden. Diese Amidinium-Gruppe wurde bisher lediglich für das undecahydrosubstituierte Anion in  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  beschrieben und dort von DUTTWYLER<sup>[101]</sup> auf einem anderen Syntheseweg (Reaktion von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  mit dem bekannten Vilsmeier-Reagenz) eingeführt.

### 3.4.1 Reaktionsmechanismus zur Bildung der $[B_{12}X_{11}(NHCHNMe_2)]^-$ Anionen

Im Folgenden wird dargelegt, warum bei den  $[B_{12}X_{11}(NH_2)]^{2-}$  Anionen mit  $X = Cl, Br, I$  die Reaktion mit NaH und Dimethylcarbamoylchlorid nicht zu den Isocyanaten (siehe Kapitel 3.3), sondern zu den  $[B_{12}X_{11}(NHCHNMe_2)]^-$  Monoanionen führt. Zur Bildung des Harnstoffes wird die Aminofunktion in  $[B_{12}X_{11}(NH_3)]^-$  zunächst durch Natriumhydrid unter Wasserstoffentwicklung deprotoniert. Anschließend greift das freie Elektronenpaar des Amins nukleophil am partial positiv geladenem Kohlenstoffatom der Carbonylfunktion des Dimethylcarbamoylchlorides an und das Chloridion wird eliminiert (Schema 5, 1. Reaktion). Es folgt die Deprotonierung der Ammoniofunktion unter Bildung des Harnstoffes.



Schema 5: Darstellung der drei konkurrierenden Reaktionen ( $X = F-I$ ).

In der Diskussion der nitrofunktionalisierten Dodecaborate (siehe Kapitel 3.2) wurde gezeigt, dass die Aminofunktion mit größer werdenden Halogensubstituenten sterisch abgeschirmt wird und somit die Reaktionszeit in Abhängigkeit vom Halogen zunimmt (Abbildung 25). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die 1. Reaktion ( $k_1$ ) in der Reihenfolge  $F > Cl > Br > I$  deutlich verlangsamt sein sollte. Die Reaktion zur Bildung der amidiniumfunktionalisierten Anionen beruht auf der Bildung des *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumchlorids. Dieses konnte in einigen Kristallstrukturen und NMR-Spektren nachgewiesen werden. Es ist bekannt, dass sich dieses Salz durch Kondensationsreaktion (2. Reaktion,  $k_2$ ),

aus dem genutzten Dimethylcarbamoylchlorid und Dimethylformamid, welches als Lösungsmittel verwendet wurde, bildet.<sup>[117]</sup> Da das *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumkation (im Folgenden mit TDAE abgekürzt) einen stark elektrophilen Charakter besitzt, kann dieses von der Aminofunktion des Clusters angegriffen werden (3. Reaktion,  $k_3$ ), was nach Abspaltung von Dimethylamin die beobachtete Amidiniumgruppe liefert.

Die Bildung des TDAE Kations in der zweiten Reaktion scheint aufgrund der verlangsamten ersten Reaktion durch die großen Halogensubstituenten schneller zu laufen. Es gilt  $k_2 > k_1$ . Demnach ist der Reaktionspfad kinetisch kontrolliert. Anschließend gibt es zwei Möglichkeiten, wie das aminierte Edukt reagieren kann. Sofern noch Dimethylcarbamoylchlorid vorhanden ist und nicht vollständig durch die zweite Reaktion aufgebraucht wurde, könnte das Amin mit diesem reagieren (1. Reaktion). Alternativ steht nun das TDAE Kation als Reaktionspartner für das Amin zur Verfügung. Unabhängig davon, ob das Dimethylcarbamoylchlorid noch präsent ist, sollte die dritte Reaktion schneller ablaufen. Es sollte  $k_3 > k_1$  gelten. Dies lässt sich durch die Unterschiede der beiden Reaktionspartner begründen. Das Dimethylcarbamoylchlorid besitzt zwar durch die Carbonylfunktion einen positiv polarisierten Kohlenstoff, der von Nucleophilen angegriffen werden kann, jedoch stellt das TDAE ein echtes Kation mit positiver Ladung am mittleren Kohlenstoffatom dar. Daher sollte die Coulomb-Anziehung zwischen der deprotonierten Aminofunktion und dem TDAE Kation deutlich stärker als die zu dem Dimethylcarbamoylchlorid sein. Dies beschleunigt wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit der dritten Reaktion und erklärt die höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur ersten Reaktion.

Um zu überprüfen, ob die Bildung des TDAE Kations in der Tat für die Bildung der Amidiniumgruppe notwendig ist, wurden Reaktionen der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  Anionen nur mit dem TDAE-Chlorid in einem wasserfreien Lösungsmittel durchgeführt. Wie erwartet lieferten diese Reaktionen ebenfalls die amidiniumsubstituierten Monoanionen, was die angenommenen Reaktionswege und Erklärungen unterstützt. Durch Nutzung des kommerziell erhältlichen *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumchlorids ist es zudem gelungen, auch die Einführung der Amidiniumfunktion in Falle des fluorierten Derivates  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  zu erreichen (Abschnitt 3.4.2) und so den anscheinend größenabhängigen Reaktionsweg zu umgehen.

Weiterführende Reaktionen der dargestellten  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  Anionen mit starken Nucleophilen wie  $\text{OH}^-$  werden in Kapitel 3.5 diskutiert.



#### 3.4.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$

Da die Dodecaborate mit kleineren Halogenen (wie H und F) nicht gemäß 1. Reaktion in Schema 5 reagierten, wurde  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$  mit drei Äquivalenten Kaliumhydroxid und TDAE-Chlorid in wasserfreiem Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 5, 3. Reaktion). Durch diese Synthese konnte gezeigt werden, dass das TDAE-Kation tatsächlich für die Bildung der Amidiniumgruppe verantwortlich ist.  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  wurde in einer Ausbeute von ca. 70 % erhalten. Durch Umsetzung mit  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  in heißem Wasser konnte das Kation ausgetauscht werden.

Da nach der Reaktion zunächst das  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$  Salz erhalten wurde, werden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben Lösungsmittelsignalen die Signale des Kations bei 3.18 bzw. 3.27 ppm für die Methylgruppen der Dimethylaminofunktion und bei 7.45 ppm für den  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff beobachtet (siehe Abbildung 35).<sup>[118]</sup>

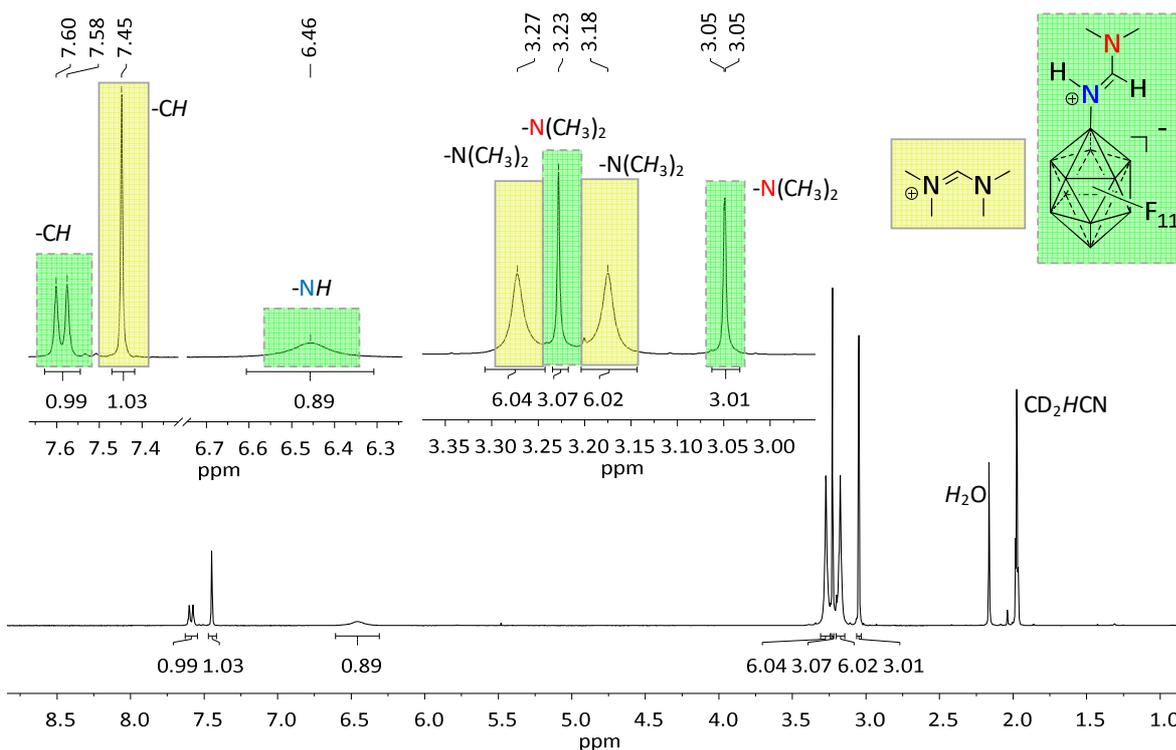


Abbildung 35:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

Die beiden Methylgruppen der Amidiniumfunktion des Anions sind aufgrund der delokalisierten Doppelbindung ( $-\text{N}=\text{C}-\text{NMe}_2$ ) ebenfalls nicht äquivalent und zeigen die Signale bei  $\delta = 3.05$  und  $3.23$ . Bei  $6.46$  ppm ist das sehr breite Signal für das Amid ( $-\text{NH}$ ) zu beobachten. Durch Zuhilfenahme von 2D-Korrelationsspektren (Abbildung 36) wird die Kopplung zum Dublett bei  $7.59$  ppm gezeigt. Daher ist dieses Signal dem C-gebundenen Proton des Anions

zuzuordnen. Dieses koppelt über drei Bindungen (*trans*) zum Amidproton mit einer Kopplungskonstante von  ${}^3J_{\text{H,H}} = 12.0$  Hz.

Anhand von  ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektren konnten ebenfalls die Signale des  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums zugeordnet werden (Abbildung 37). So zeigt das TDAE Kation die Signale bei  $\delta = 39.5, 46.4$  und  $157.2$ <sup>[118]</sup> und das Anion bei  $\delta = 36.6, 44.5$  und  $159.2$ .

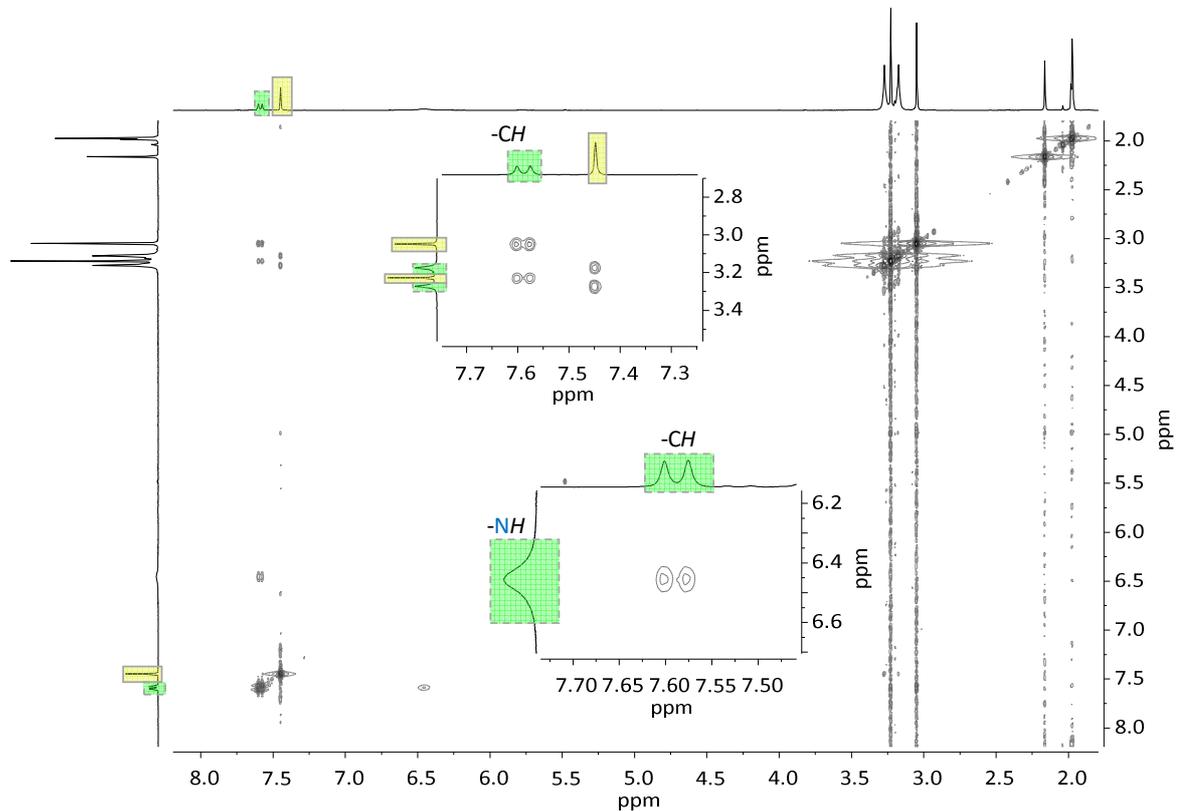


Abbildung 36:  ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .



### 3 Synthese von *N*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

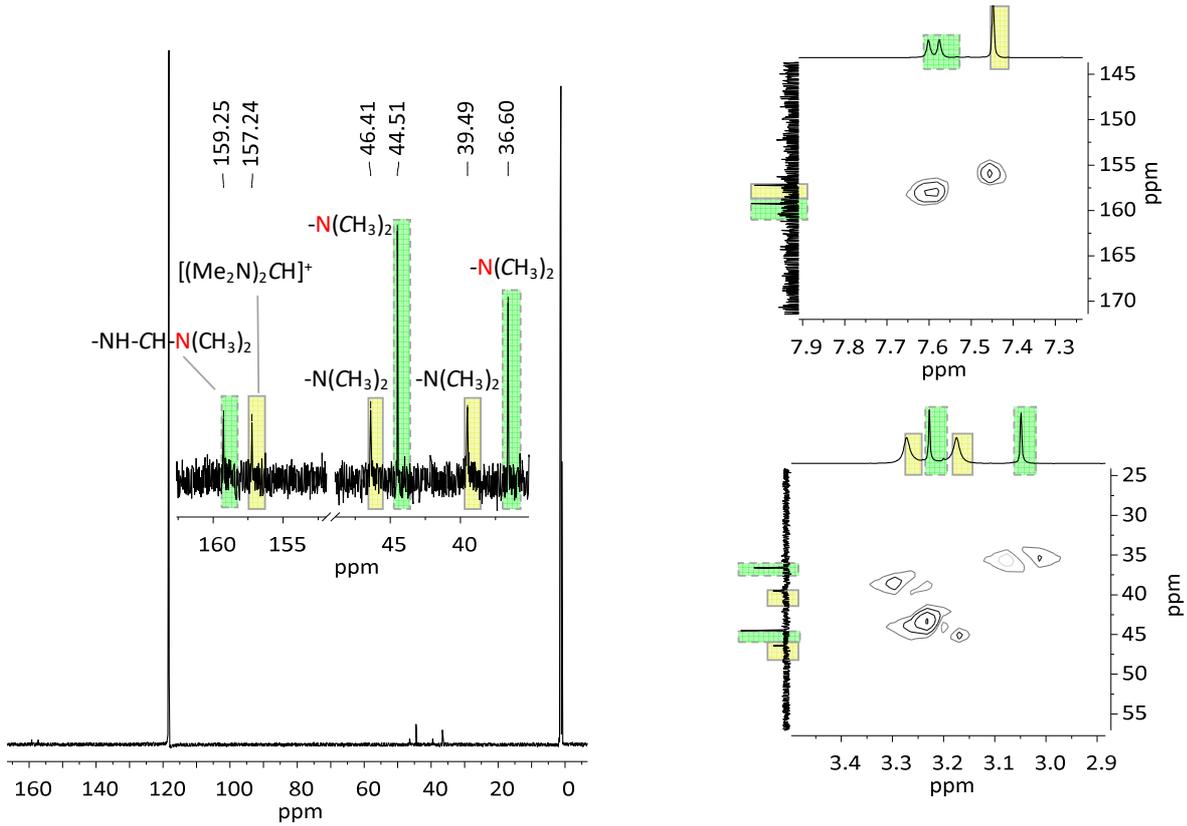


Abbildung 37:  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und Ausschnitte des  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -HSQC-NMR-Spektrums (600.27 MHz, 150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

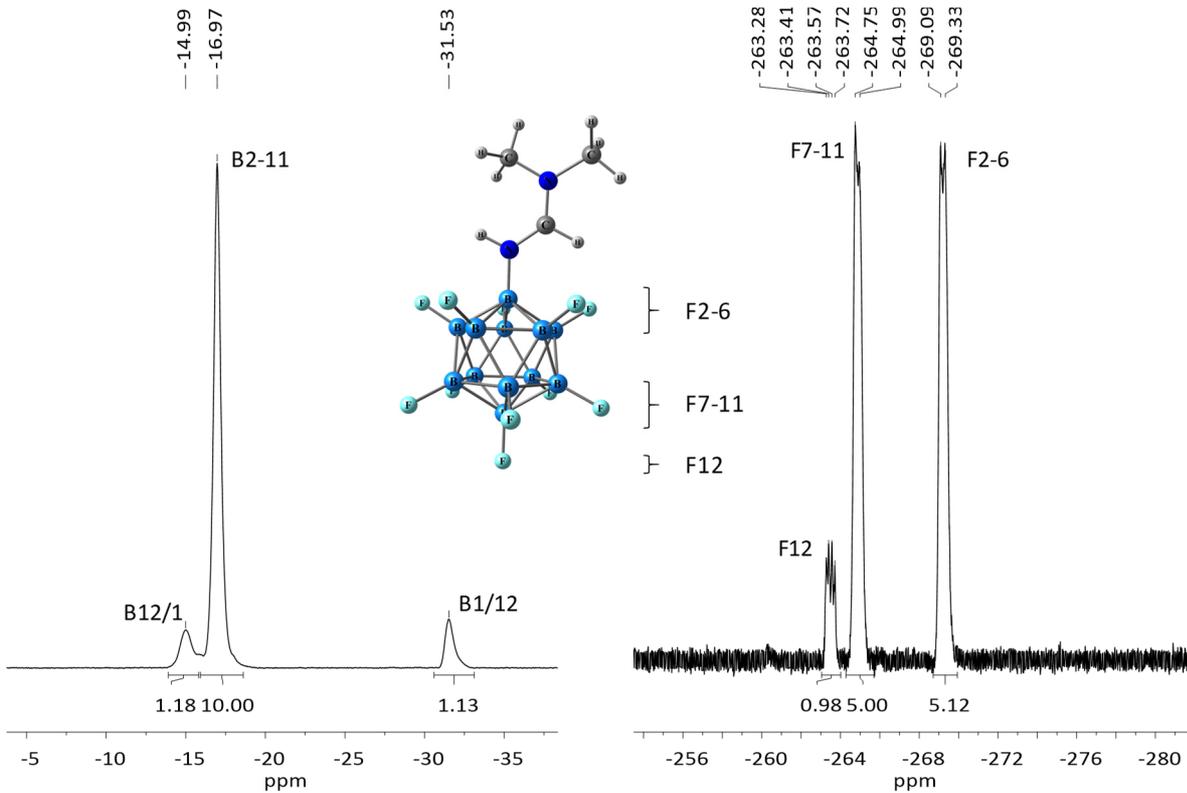


Abbildung 38:  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.40 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

Die NMR-Signale für die Bor- bzw. Fluorkerne haben sich im Vergleich zum Edukt ( $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ ) deutlich verändert (Abbildung 38). Die Boratome zeigen drei Signale in einem Verhältnis von 1 : 10 : 1. Da sowohl die  $^{11}\text{B}$ -, als auch die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen über den gleichen Kanal des Messgerätes laufen, konnte durch fehlende Korrelationsspektren keine Zuordnung der  $^{11}\text{B}$ -Signale erfolgen. Daher wurden die Signale bei -31.5 und -15.0 ppm entweder als Boratom B1 oder B12 identifiziert. Interessant ist, dass das antipodale Fluoratom (F12) nicht zum Multipllett wie die beiden Signalsätze der beiden Fünfringe aufgespalten ist, sondern ein Quartett mit gleichen Intensitäten zeigt. Dies ist auf die Kopplung des Fluors zum direkt gebundenen  $^{11}\text{B}$ -Kern über eine Bindung zurückzuführen. Es gilt  $^1J_{\text{F,B}} = 55.2 \text{ Hz}$ .

Der Doppelbindungscharakter der Amidiniumfunktion wird zudem durch schwingungsspektroskopische Messungen nachgewiesen (Abbildung 39). Neben der B-F-Valenzschwingung bei  $1222 \text{ cm}^{-1}$  können die weiteren signifikanten Schwingungen der funktionellen Gruppe beobachtet werden. Die Bande bei  $1688 \text{ cm}^{-1}$  kann der Doppelbindung (BNH=CHNMe<sub>2</sub>) zugeordnet werden, welche bei Vergleich mit klassischen Iminen bzw. Iminiumionen leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.<sup>[119]</sup> Die N-H-Schwingung des Amids ist bei ca.  $3391 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

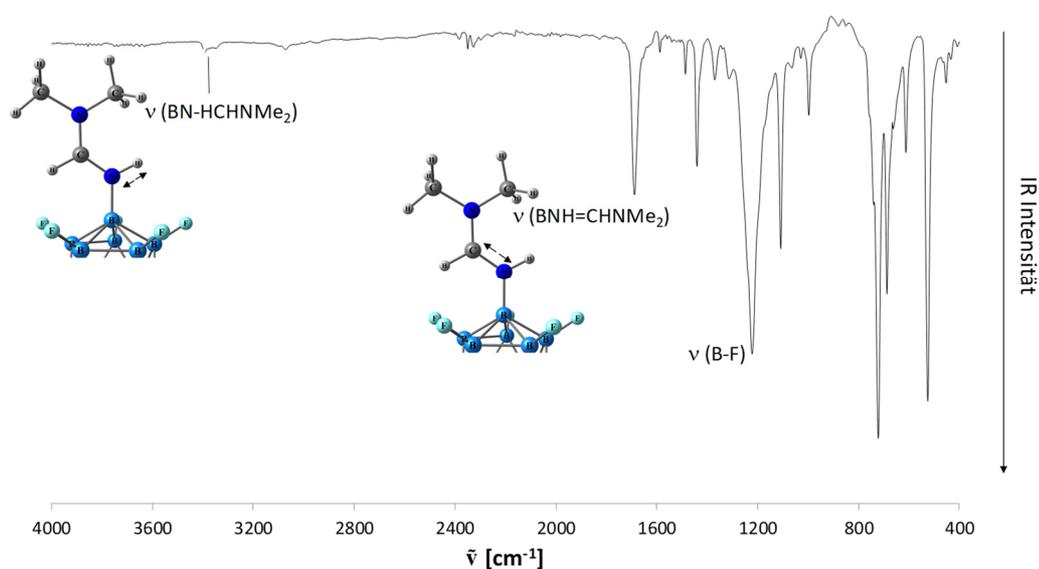


Abbildung 39: IR-Spektrum von  $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

Auch das Massenspektrum bestätigt die Bildung des Produktes (Abbildung 40).

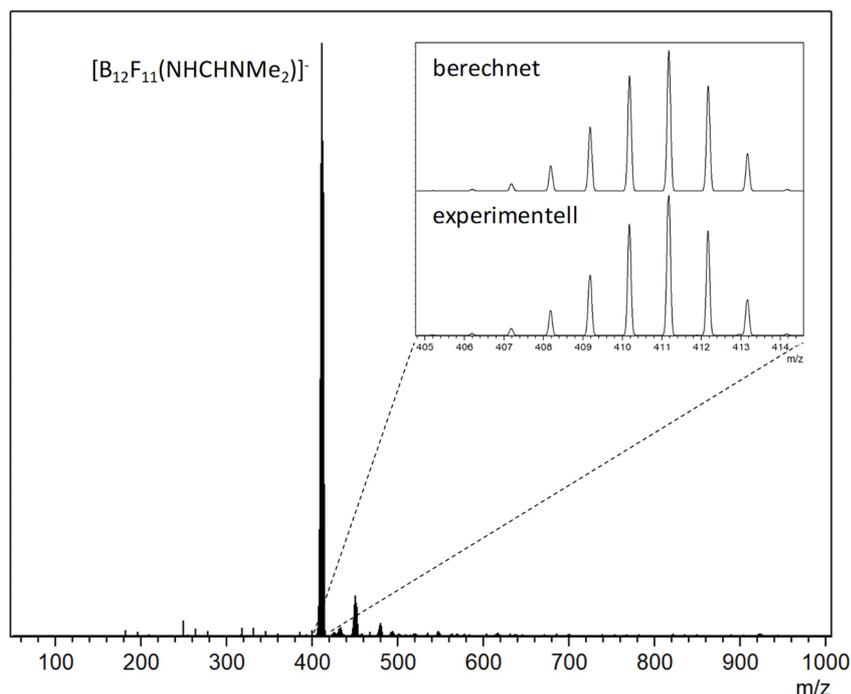


Abbildung 40: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

Des Weiteren konnten durch Diffusion von Diethylether in gesättigte Lösungen in Acetonitril Einkristalle des  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$  und des  $[\text{PPh}_4]^+$  Salzes erhalten werden. Röntgenographische Untersuchungen lieferten die Kristallstrukturen der zwei Salze  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  und  $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$  (Abbildung 41).

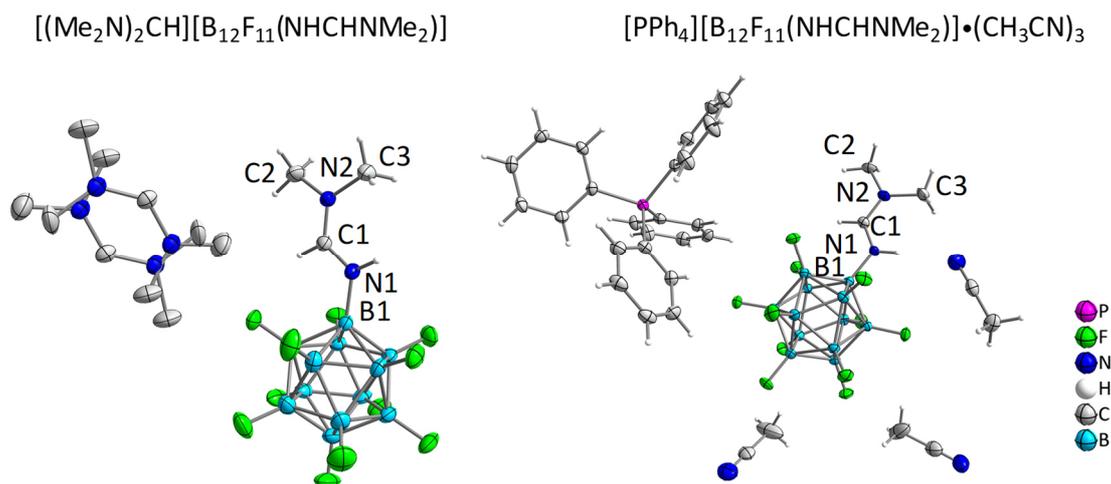


Abbildung 41: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  und  $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$ . Das  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$  Kation liegt über zwei Positionen fehlgeordnet vor. Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeitshalber werden nicht alle Wasserstoffatome gezeigt.

Beide Verbindungen kristallisieren analog im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das TDAE Kation in der ersten Kristallstruktur ist über ein Inversionszentrum symmetriebedingt fehlgeordnet, weshalb zwei Kationen verdreht zueinander jeweils mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit verfeinert wurden. Die Struktur des Tetraphenylphosphoniumsalzes hingegen ist frei von Fehlordnungen. Das Anionen- zu Kationenverhältnis in beiden Strukturen beträgt eins zu eins, was die positive Ladung der funktionellen Gruppe und somit die Gesamtladung der Dodecaborate von -1 bestätigt.

Die Bindungslängen der C=N-Doppelbindungen in der -N1 $\approx$ C1 $\approx$ N2-Einheit (Tabelle 7) liegen im Bereich von ca. 130 bis 133 pm, was mit anderen delokalisierten N $\approx$ C $\approx$ N-Bindungen, beispielsweise in aromatischen Pyrimidinen oder auch Imidazolen,<sup>[120]</sup> gut übereinstimmt. Zudem weichen die Bindungswinkel der funktionellen Gruppe (ca. 122-127°) nur leicht von dem idealen Winkel (120°) sp<sup>2</sup>-hybridisierter Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome ab, was den Doppelbindungscharakter zusätzlich unterstreicht. Die B-N-Bindung liegt hingegen im normalen Bereich einer Einfachbindung, die im Rahmen dieser Arbeit schon oft beobachtet wurde.

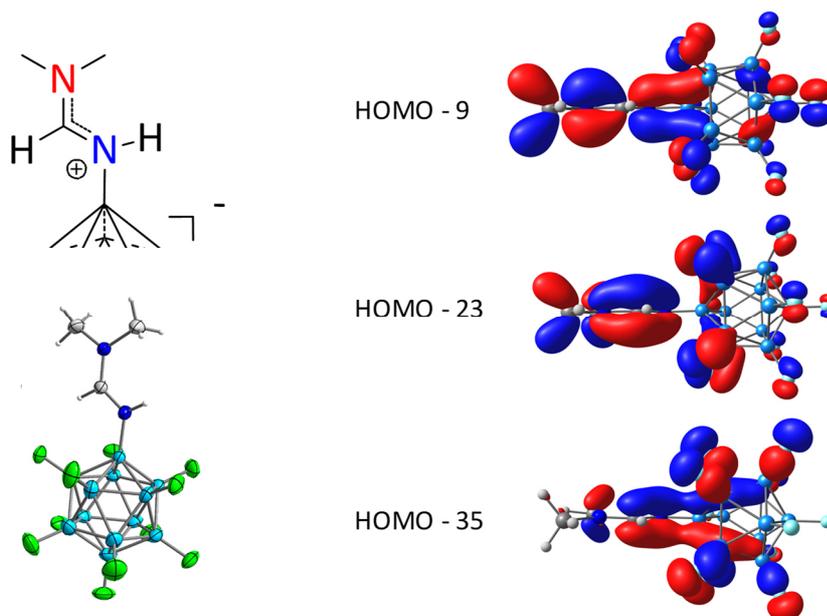
**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungsparameter der Amidiniumfunktion in [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH][B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)] und [PPh<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]•(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>.

Parameter	[(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CH][B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> (NHCHNMe <sub>2</sub> )]	[PPh <sub>4</sub> ][B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> (NHCHNMe <sub>2</sub> )]•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub>
B1-N1	150.9(3) pm	150.4(3) pm
N1-C1	132.4(3) pm	131.5(3) pm
C1-N2	130.7(3) pm	130.3(3) pm
B1-N1-C1	122.6(2)°	123.91(17)°
N1-C1-N2	126.7(2)°	125.42(19)°

Da die Ergebnisse auf delokalisierte Bindungsverhältnisse hinwiesen, wurden quantenchemische Berechnungen der Molekülorbitale (im Folgenden mit MO abgekürzt) des [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> Anions durchgeführt (Abbildung 42). Intention dabei war es, mögliche Orbitalinteraktionen zwischen dem dreidimensionalen, aromatischen Borcluster und dem  $\pi$ -System der Amidiniumgruppe zu erkennen. Tatsächlich konnten mindestens zwei MO's gefunden werden, in welchen Orbitale des Clusters mit der funktionellen Gruppe interagieren. In HOMO-35 überlappt ein Orbital des Clusters in Phase mit dem p-Orbital des gebundenen Stickstoffs (N1) bis hin zum sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoff (C1) und bildet ein

bindendes MO. Die bindende  $\pi$ -Elektronendelokalisation der Amidiniumfunktion ( $N1 \approx C1 \approx N2$ ) wird durch MO HOMO-23 gezeigt. An dieser scheint das Borclustergerüst nicht teilzunehmen. HOMO-9 scheint das bindende MO der B-N-Bindung darzustellen, welches sich umgekehrter Phase zu den Orbitalen der N2-C1-Bindung befindet.

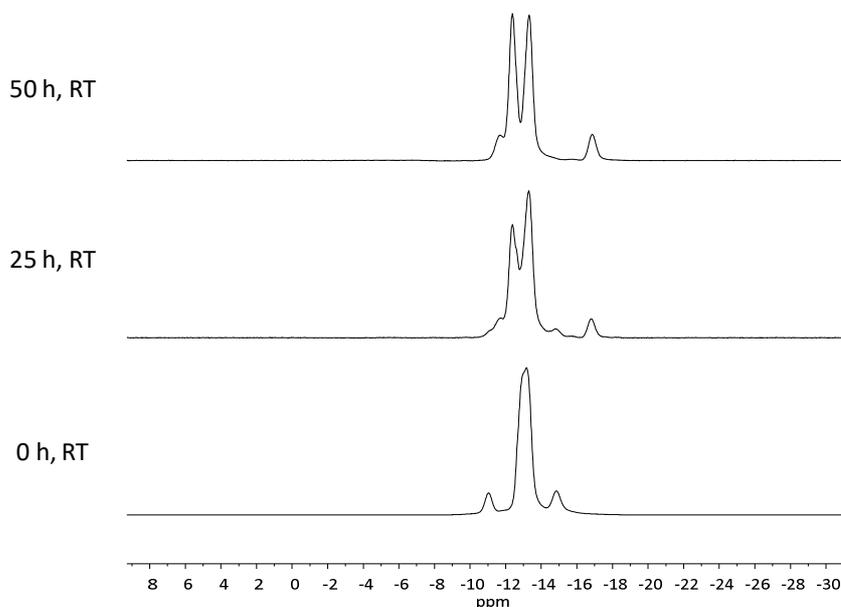
Insgesamt scheint eine Interaktion des 3D-Aromaten mit dem  $\pi$ -System der Amidiniumgruppe vorzuliegen.



**Abbildung 42:** Visualisierung von ausgewählten berechneten Molekülorbitalen von  $[B_{12}F_{11}(NHCHNMe_2)]^-$  (PBE0/def2-TZVPP).

### 3.4.3 Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Cl_{11}(NHCHNMe_2)]^-$

Die Synthese wurde in wasserfreiem DMF unter Nutzung von Natriumhydrid als Base und Dimethylcarbamoylchlorid als Reagenz durchgeführt. Zunächst wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach 25 Stunden kann mittels  $^{11}B$ -NMR schon ein deutlicher Umsatz des Eduktes  $[B_{12}Cl_{11}(NH_2)]^{2-}$  beobachtet werden (Abbildung 43). Nach 50 Stunden ist der Umsatz vollständig und das in Wasser unlösliche Rohprodukt konnte nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Suspendieren im warmen Wasser durch Filtration abgetrennt werden. Nach Kristallisation aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch konnte das Produkt in Ausbeuten über 62 % erhalten werden. Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 50 °C konnte die Reaktionszeit auf unter 20 Stunden gesenkt werden. Durch Lösen des  $[(Me_2N)_2CH]^+$  Salzes in heißem Wasser und Hinzufügen von  $[MePPh_3]Br$  konnte das Produkt zudem als  $[MePPh_3]^+$  Salz isoliert werden.



**Abbildung 43:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) zur Bildung von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  ausgehend von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  bei Raumtemperatur in wasserfreiem DMF.

Die NMR-Spektren ähneln denen des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^{2-}$  in Abschnitt 3.4.2. Neben den Signalen des TDAE Kations,<sup>[118]</sup> sind die Signale der Amidiniumfunktion bei 3.06, 3.28, 5.39 und 7.96 ppm zu sehen (siehe Abbildung 44). In diesem Fall überlagern die Signale der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe des Anions mit denen des Kations bei  $\delta = 3.28$ . Das Proton des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffes koppelt erneut zum Amidproton ( $^3J_{\text{H-H}} = 12.0$  Hz). Die Zuordnung erfolgte mittels 2D-Spektren (Abbildung 45). Da ähnliche Spektren in Abschnitt 3.4.2 bereits ausführlich erläutert wurden, wird auf nähere Diskussion verzichtet.

Die  $^{11}\text{B}$ -Spektren liefern vier Signale für die vier unterschiedlichen Borkerne des Clusters bei -16.9, -13.3, -12.4 und -11.6 ppm (Abbildung 46). Auch hier ist keine genauere Zuordnung der Signale möglich. Die letzten drei Signale wurde aufgrund ihrer unmittelbaren Nähe gemeinsam integriert.

Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen ebenfalls die Bildung des gewünschten Produktes (Abbildung 47).



### 3 Synthese von *N*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

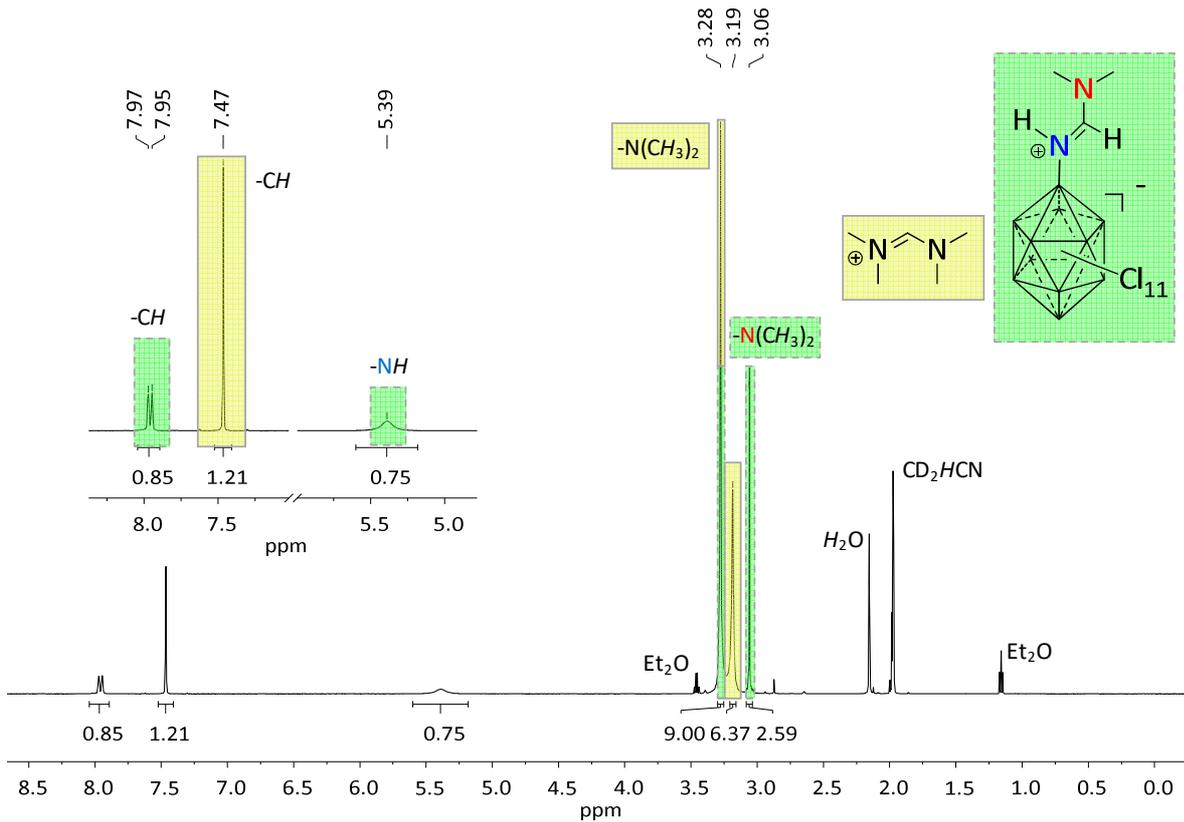


Abbildung 44:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

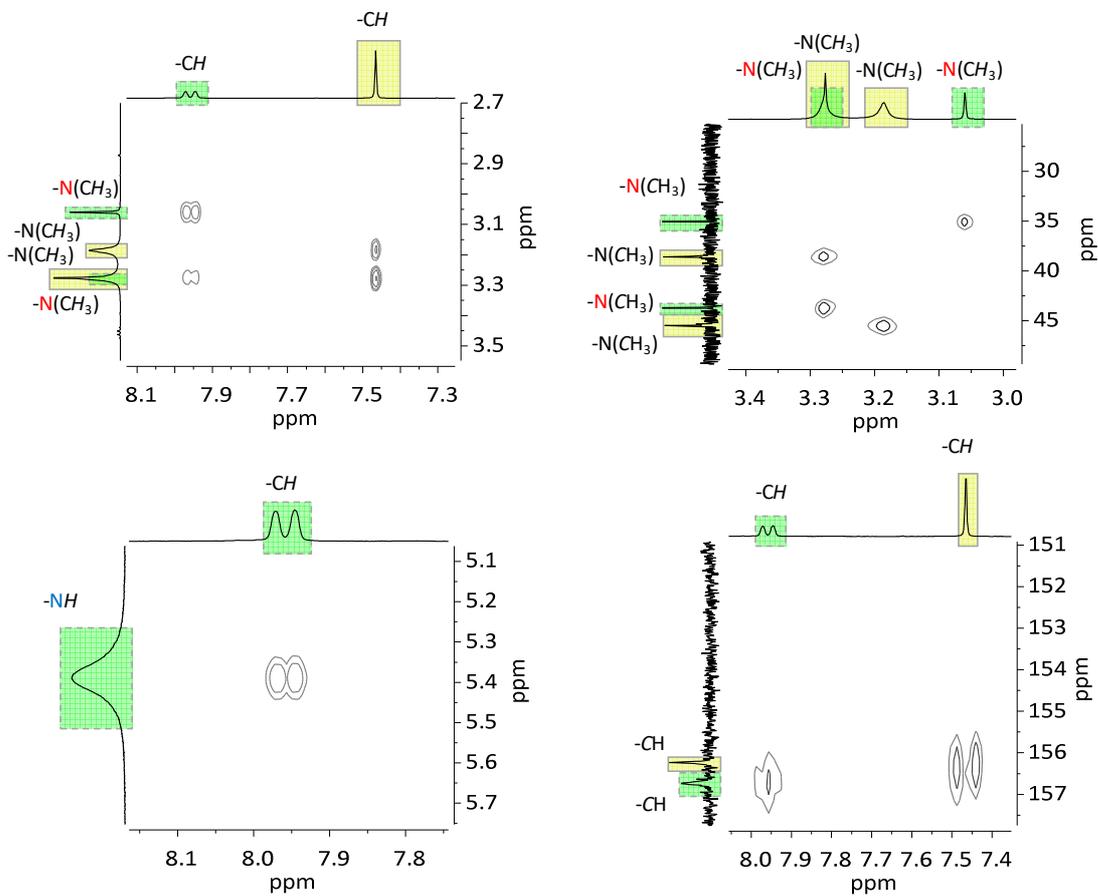
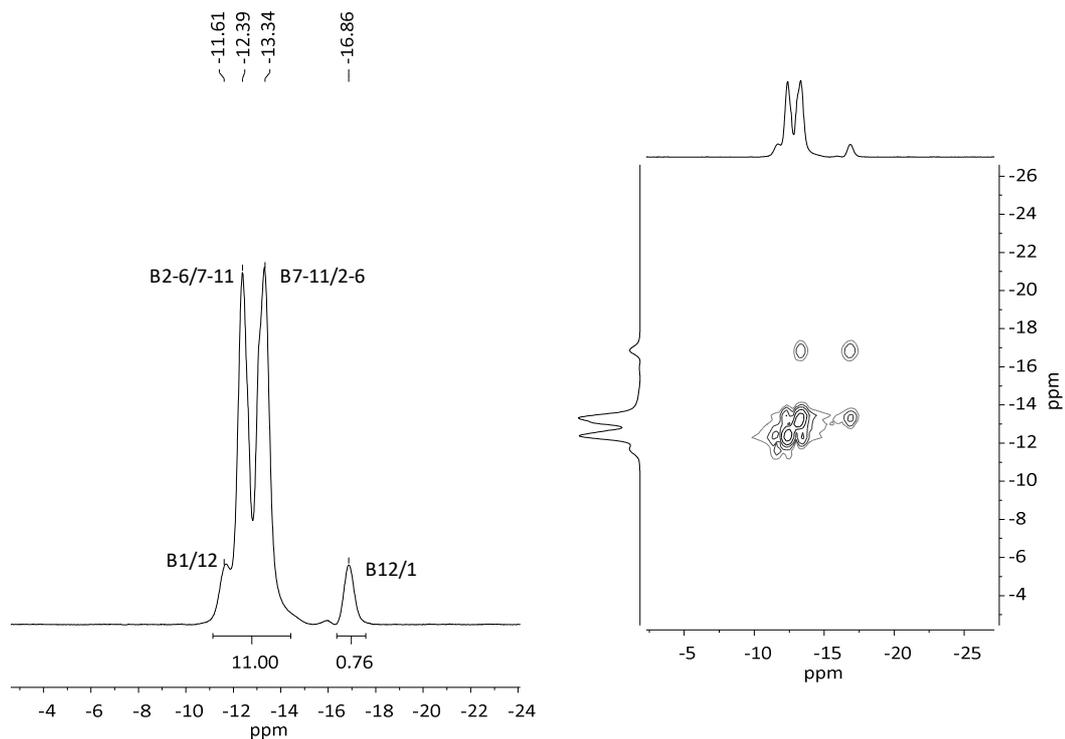
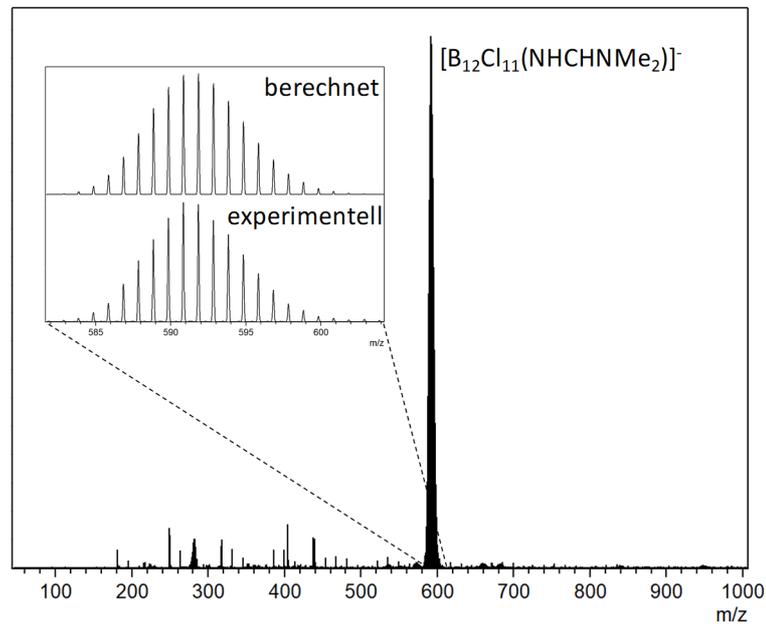


Abbildung 45: Ausschnitte aus dem  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^1\text{H-}^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -HSQC-NMR-Spektrum (600.27 MHz, 150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .



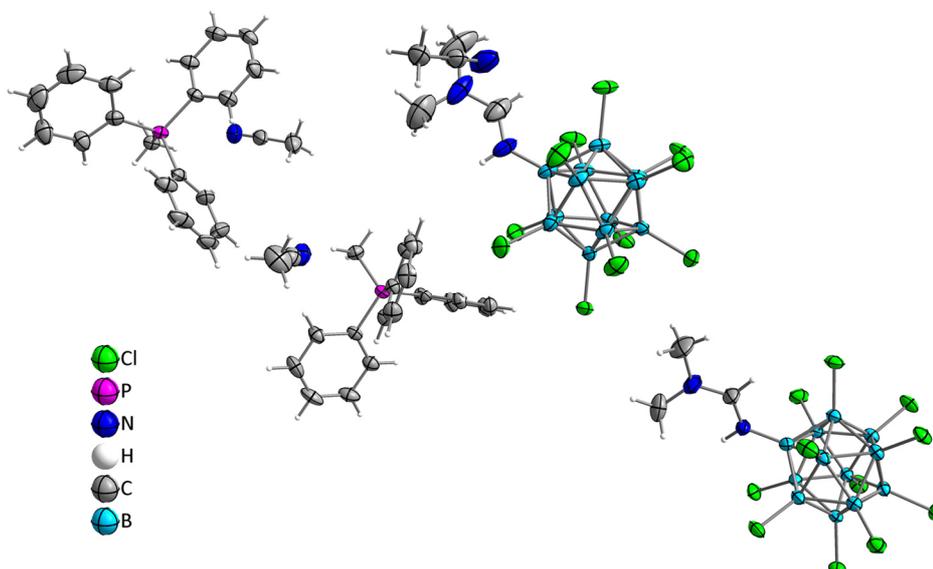
**Abbildung 46:**  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrum (376.40 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .



**Abbildung 47:** ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

Für weitergehende Untersuchungen wurde  $[\text{MePPh}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  in Acetonitril langsam mit Diethylether beschichtet. Die daraus erhaltenen Einkristalle wurden röntgenographisch vermessen und wiesen die in Abbildung 48 gezeigte Struktur auf. Das

$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$  Salz bildete zwar ebenfalls Kristalle, jedoch besaßen diese auch nach mehreren Kristallisationsversuchen keine geeignete Qualität bzw. Eigenschaften für eine diffraktometrische Analyse.



**Abbildung 48:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{MePPh}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verbindung  $[\text{MePPh}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  Anionen, zwei  $[\text{MePPh}_3]^+$  Kationen und zwei Solvensmoleküle. Es ist darauf hinzuweisen, dass die *Completeness* dieser Messung nur bei 94 % lag und aufgrund des großen Zeitbedarfes nicht weiter gesteigert werden konnte. Nichtsdestotrotz können die Bindungsparameter der Amidiniumgruppe gut mit denen in  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  (Abschnitt 3.4.2) verglichen werden (siehe Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Relevante Bindungsparameter der Amidiniumfunktion in  $[\text{MePPh}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  in Vergleich mit den Strukturen aus Abschnitt 3.4.2.

Parameter	$[\text{MePPh}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$	$[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$
B1-N1	149.2(4) pm	150.9(3) pm	150.4(3) pm
N1-C1	129.6(4) pm	132.4(3) pm	131.5(3) pm
C1-N2	130.3(4) pm	130.7(3) pm	130.3(3) pm
B1-N1-C1	126.8(3)°	122.6(2)°	123.91(17)°
N1-C1-N2	125.8(3)°	126.7(2)°	125.42(19)°

Es fällt auf, dass die Bindungslängen des chlorierten Derivates leicht verkürzt vorliegen. Dies könnte auf eine geringe Bindungsstärke hindeuten. Zudem ist der B1-N1-C1-Winkel mit  $126.8(3)^\circ$  leicht aufgeweitet, was möglicherweise auf die stärkere sterische Abstoßung durch die Chlorsubstituenten (im Vergleich zu Fluor) zurückzuführen ist.

#### 3.4.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$

Die Synthese von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  wurde analog zum chlorierten Derivat (Abschnitt 3.4.3) durchgeführt. Als Reaktionstemperatur wurde  $50^\circ\text{C}$  gewählt, da eine beschleunigte Reaktion bei höheren Temperaturen bereits gezeigt werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Wasser konnte das Produkt in sehr hoher Reinheit in einer Ausbeute von ca. 55 % erhalten werden. Im Gegensatz zu den fluorierten und chlorierten Derivaten ist  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  nicht mehr in heißem Wasser löslich und konnte ohne Veränderung der Amidiniumfunktion nicht in andere Salze überführt werden.

Kernspinresonanzmessungen zeigen erneut die Präsenz des TDAE Kations.<sup>[118]</sup> Zudem werden analoge Signale, wie bereits oben beschrieben, für die Amidiniumgruppe bei 3.06, 3.29, 5.27 und 8.15 ppm beobachtet (Abbildung 49). Die Zuordnung erfolgte erneut anhand zweidimensionaler Korrelationspektren (Abbildung 50). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigen in diesem Fall nicht vier, sondern zwei Signale für das Borclustergerüst bei  $\delta = -12.8$  und  $-13.7$ . Hierbei scheint das *ipso*- sowie das antipodale Boratom (B1 und B12) jeweils mit einem der Fünfringe zu überlagern.

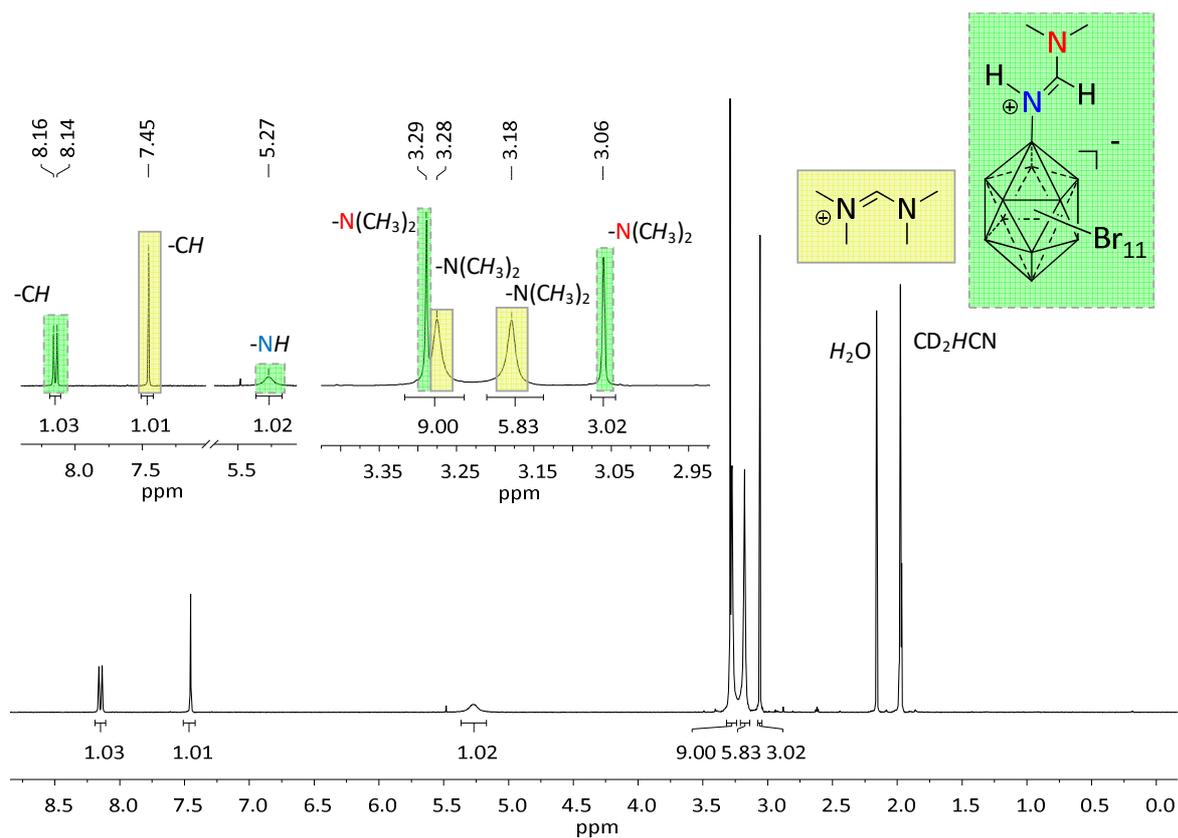


Abbildung 49:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

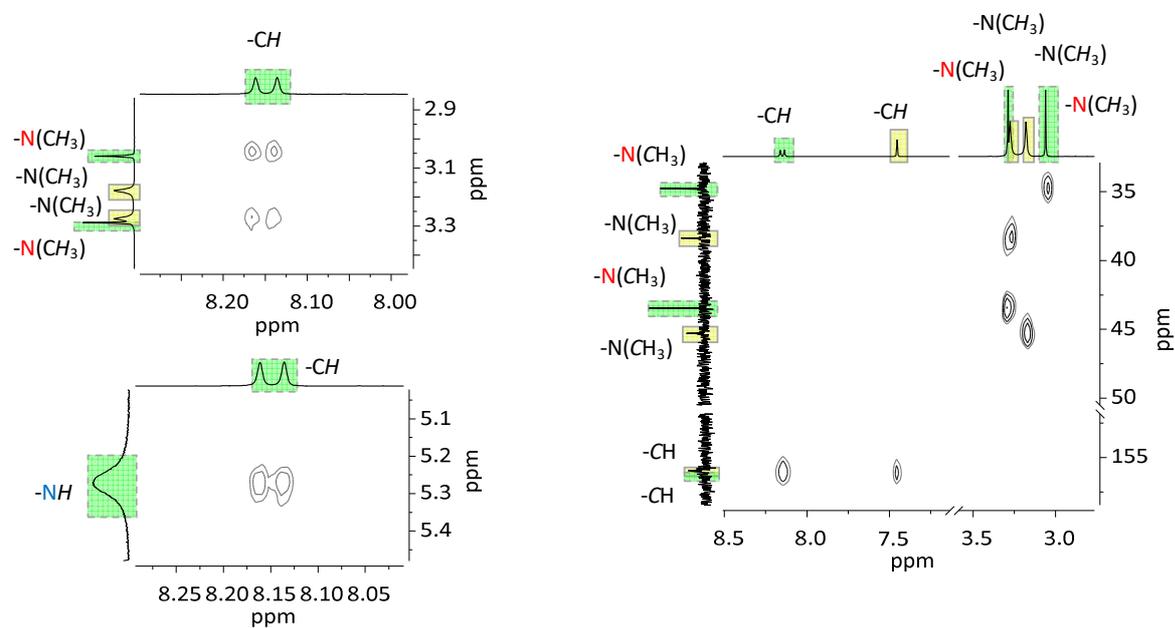
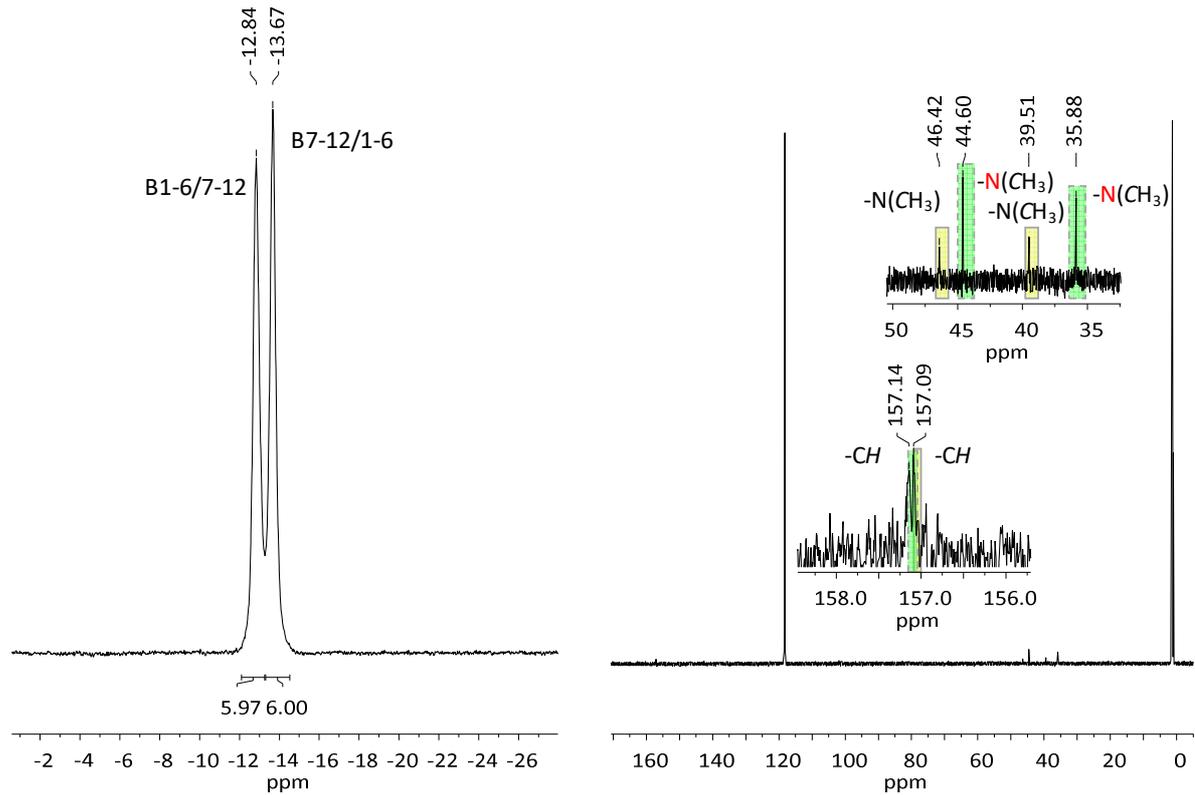
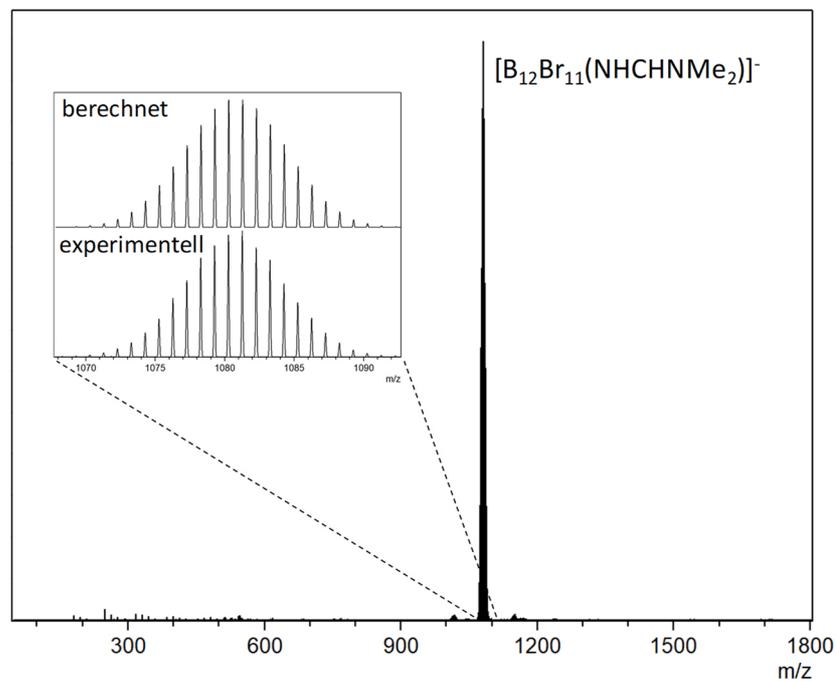


Abbildung 50: Ausschnitte aus dem  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^1\text{H-}^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -HSQC-NMR-Spektrum (600.27 MHz, 150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .



**Abbildung 51:**  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

Auch massenspektrometrisch konnte das Produkt und dessen Reinheit verifiziert werden (Abbildung 52).



**Abbildung 52:** ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ .

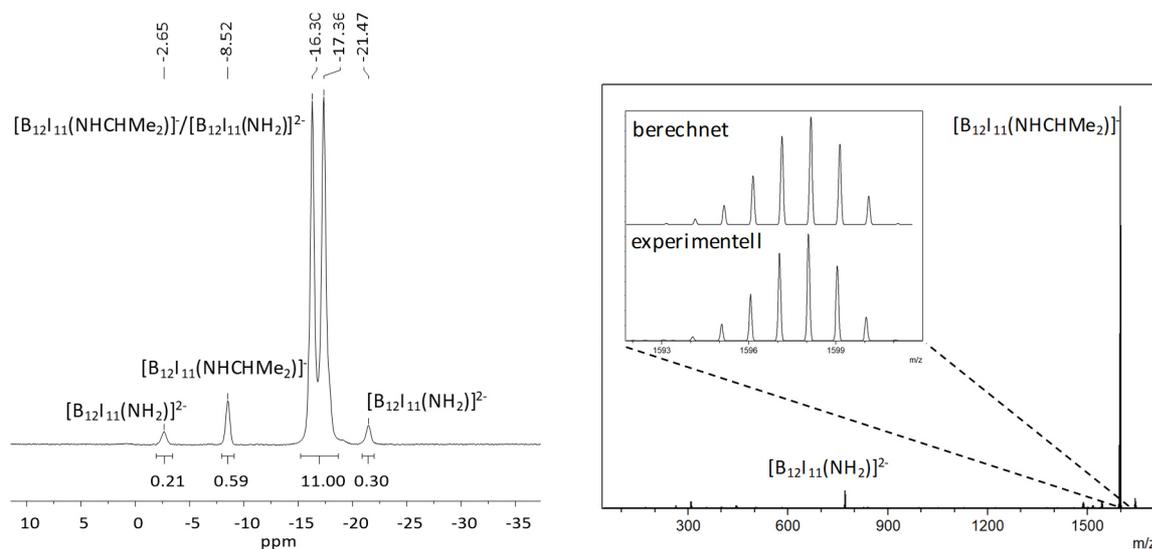


#### 3.4.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$

Die Synthese des iodierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  wurde analog zu den Darstellungen der chlorierten und bromierten Derivate durchgeführt. Allerdings konnte in diesem Fall auch bei Zugabe von zusätzlichem Natriumhydrid und Dimethylcarbamoylchlorid kein vollständiger Umsatz erreicht werden. Es bildete sich stets ein Gemisch aus dem Edukt  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  und gewünschtem Produkt  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ . Da das aminierte Anion in Wasser wieder protoniert wurde und erneut als Monoanion vorlag, konnte das Gemisch nicht getrennt werden. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analysen bestätigen jedoch die Bildung des Produktes (Abbildung 53).

Die Signale des amidiniumfunktionalisierten Dodecaborates sind im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei -17.4, -16.3 und -8.5 ppm zu sehen. Dabei überlagern anscheinend die Fünfringe des Produktes mit denen des Eduktes. Die übrigen Singulets bei -21.5 und -2.7 ppm können dem deprotonierten Anion  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  zugeordnet werden. Laut den Integralverhältnissen scheint das Produktgemisch ungefähr aus gleichen Teilen der beiden Anionen zu bestehen.

Auch im Massenspektrum sind nur diese beiden Anionen zu beobachten. Die Intensitätsverhältnisse scheinen hier stark zu Gunsten des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  auszufallen, was vermutlich auf die besseren Flugeigenschaften des Monoanions im Time-of-Flight-Massenspektrometer zurückzuführen ist.

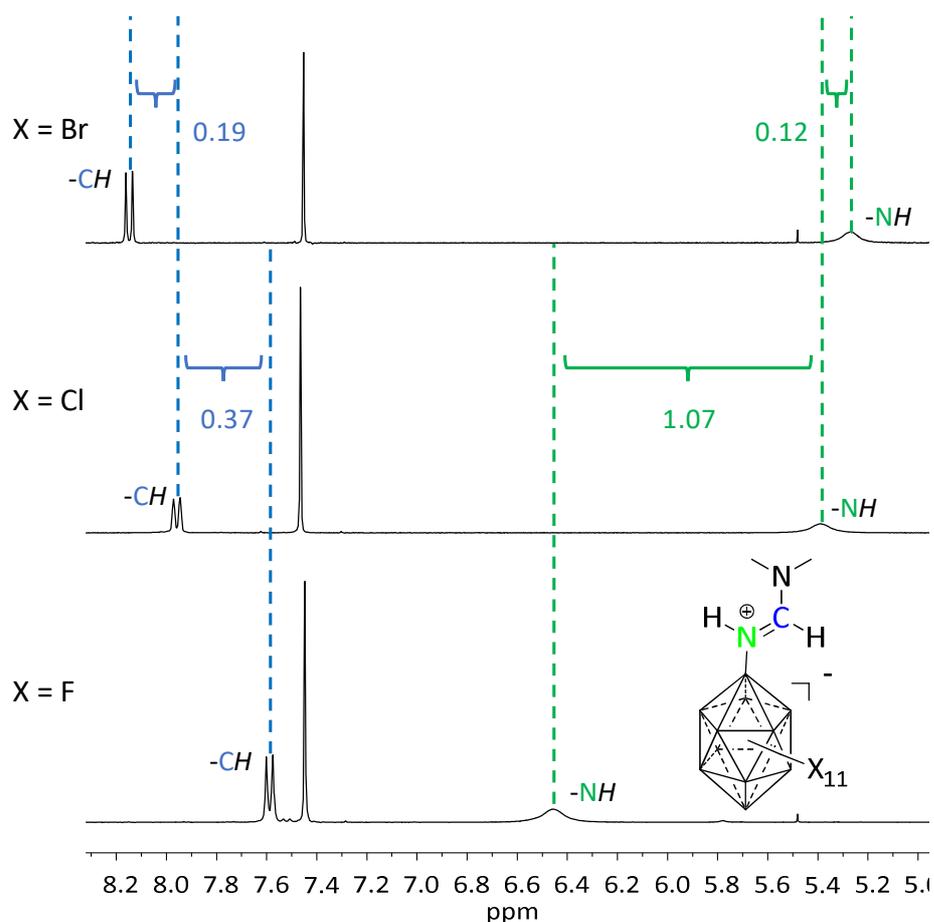


**Abbildung 53:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und ESI-MS (neg. Modus, rechts) des Gemisches von  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$ .

Auch wenn das angestrebte Produkt nicht in guter Reinheit isoliert werden konnte, konnten dennoch Tests für die Folgereaktion zum Formamid (Kapitel 3.5) durchgeführt werden.

3.4.6 Vergleich der NMR-Verschiebungen der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  Anionen (X = F-Br)

Insgesamt ist es gelungen, die  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  Anionen mit den Halogenen Fluor bis Iod darzustellen und für X = F-Br in hohen Reinheiten zu isolieren. Bei vergleichender Betrachtung fällt auf, dass die Art der Halogenierung des Clustergrundgerüsts starken Einfluss auf die NMR-Verschiebungen der funktionellen Gruppe besitzt (Abbildung 54). Für die zwei verschiedenen Protonen der Amidiniumfunktion werden zwei Effekte beobachtet. Das Amidproton (-NH) wird bei größer werdenden Halogenen abgeschirmt. Es wird somit im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 6.46 (X = F) über 5.39 (X = Cl) nach 5.27 ppm (X = Br) ins Hochfeld verschoben. Dies könnte auf die elektronenziehenden Effekte der Halogensubstituenten am Borcluster zurückgeführt werden. Bei großer Elektronegativität, wie bei Fluor, ist der -I-Effekt am größten, was dazu führt, dass Elektronendichte aus dem gebundenen Stickstoff und somit aus dem Amidproton herausgezogen wird. Die Folge ist eine Entschirmung und die beobachtete Hochfeldverschiebung.



**Abbildung 54:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  (X = F, Cl, Br). Eingezeichnet ist jeweils die Differenz der chemischen Verschiebung in ppm.



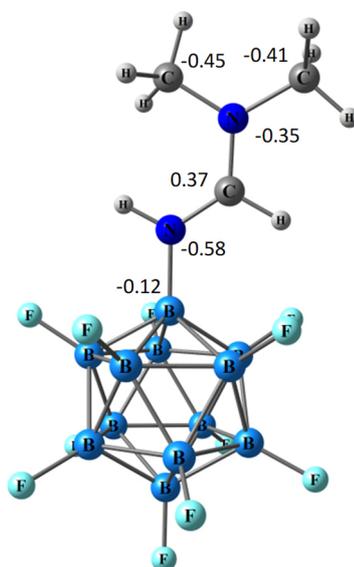
### 3 Synthese von *N*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

Das kohlenstoffgebundene Proton ( $CH$ ) zeigt hingegen einen entgegengesetzten Trend. Dieses verschiebt sich bei größer werdenden Halogenen von 7.59 über 7.96 nach 8.15 ppm ins tiefe Feld. Folglich wird der Kern dieses Protons ent- statt abgeschirmt. Da die Elektronegativität von Fluor nach Brom abnimmt, können die elektronenziehende Effekte der Substituenten für diese Beobachtung keine Rolle spielen. Möglicherweise kommt in diesem Fall die positive Ladung, die über die drei Atome ( $N1 \approx C1 \approx N2$ ) verteilt ist, stärker zum Tragen. Wird der Elektronenzug nun kleiner, könnte die positive Ladung stärker am mittleren Kohlenstoff lokalisiert sein, da diese nicht so stark zum Cluster „gezogen“ wird. Eine verstärkte positive Ladung am Kohlenstoffatom würde zu einer Tieffeldverschiebung des Protons führen, was sich mit den NMR Ergebnissen deckt. Insgesamt ist zu erkennen, dass die Halogensubstituenten am Clustergrundgerüst anscheinend einen sehr starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Amidiniumsubstituentens zu haben scheinen.

### 3.5 Formamidofunktionalisierte Dodecaborate



Nach erfolgreicher Darstellung der amidiniumsubstituierten  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  Anionen ( $\text{X} = \text{F-I}$ ) wurden Natural Bond Orbital (NBO)-Berechnungen durchgeführt, um mögliche reaktive Zentren zu finden. Die Amidiniumfunktion besitzt eine positive Formalladung, welche durch Delokalisation über die  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Bindung verteilt ist. Anhand der NBO-Analysen können die Ladungen jedes einzelnen Atoms abgeschätzt werden (siehe Abbildung 55).



**Abbildung 55:** Berechnete Struktur des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  (PBE0/def2-TZVPP) mit zugehörigen NBO-Ladungen der Heteroatome der Amidiniumgruppe.

Die Berechnungen zeigen, dass diese positive Ladung am mittleren Kohlenstoff mit 0.37 am stärksten ausgeprägt ist. Aus diesem Grund stellt der Kohlenstoff das elektrophilste Zentrum der Amidiniumgruppe dar. Somit könnte dieses von geeigneten Nucleophilen angegriffen werden, was weitere Folgereaktionen ermöglichen würde.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde das Hydroxid anion als einfaches aber starkes Nucleophil gewählt. In der Tat bildete sich bei der Reaktion der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  Anionen ( $\text{X} = \text{F-I}$ ) mit  $\text{OH}^-$  in Wasser eine neue funktionelle Gruppe, die bei *closo*-Dodecaboraten bisher unbekannt war:

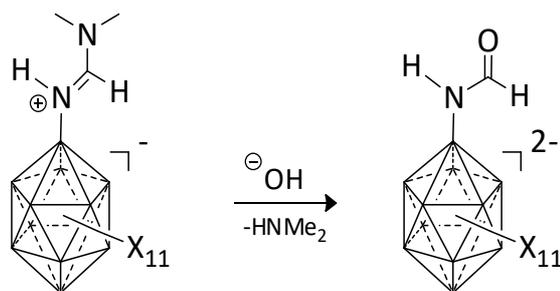


Abbildung 56: Umwandlung der Amidiniumfunktion zum Formamid.

Durch eine Substitutionsreaktion mit Hydroxid bildete sich die Formamidofunktion (-NHC(O)H), durch welche die Dodecaborate erneut eine zweifach negative Ladung bekommen. Genaue Erklärungen zur Ausprägung dieser funktionellen Gruppe sind in Abschnitt 3.5.1 zu finden.

### 3.5.1 Erläuterung des Reaktionsmechanismus zur Bildung der Formamide

Für das genauere Verständnis der Bildung der formamidosubstituierten Dodecaborate wurden quantenchemische Berechnungen des Reaktionsverlaufes durchgeführt. Die Ergebnisse sind beispielhaft für  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$  in Abbildung 57 visualisiert.

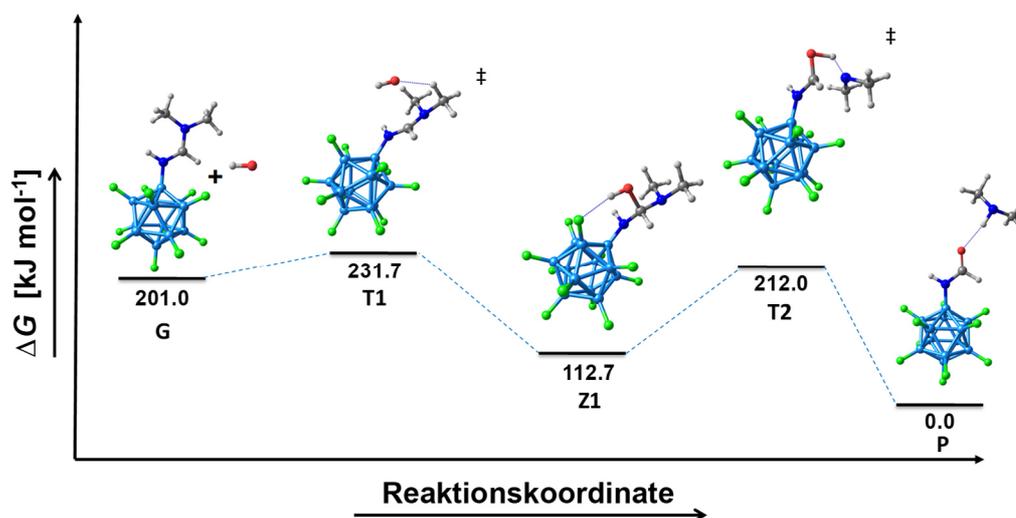


Abbildung 57: Berechneter Reaktionsmechanismus (PBE0/def2-TZVPP) zur Bildung von  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$  ausgehend von  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ .

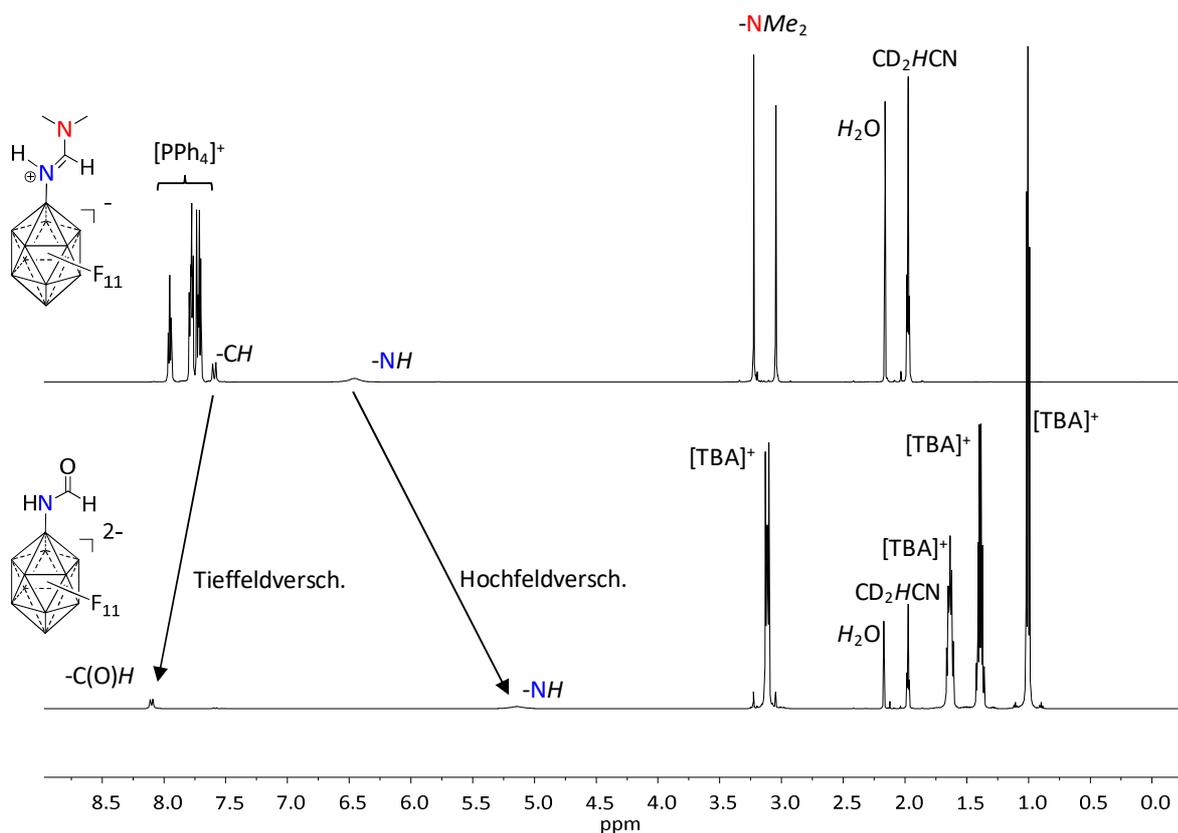
Bei der Reaktion von  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  mit  $\text{OH}^-$  nähert sich das Hydroxidion im ersten Übergangszustand (T1) dem positivem Kohlenstoffatom. Dabei koordiniert es an die Wasserstoffatome der Methylgruppen der -NMe<sub>2</sub> Gruppe. Die Aktivierungsenergie ist mit knapp 30 kJ mol<sup>-1</sup> sehr gering, was beobachtete Reaktionsverläufe bereits bei Raumtemperatur erklärt. Nach nukleophilem Angriff des  $\text{OH}^-$  wird die C-O-Bindung geknüpft und es kommt zur Bildung des Diaminoalkohols im Intermediat (Z1). Im nächsten Schritt verlängert sich

die C-N-Bindung des -NMe<sub>2</sub> Restes, wobei der Stickstoff an das Wasserstoffatom des Alkohols koordiniert (T2). Zuletzt abstrahiert das nun negativ geladene NMe<sub>2</sub><sup>-</sup> Anion das erwähnte Proton und verlässt als Dimethylamin das Molekül. Dieses wird aufgrund des niedrigen Siedepunktes aus dem Gleichgewicht in Lösung durch Ausgasen entfernt. Gleichzeitig bildet sich dadurch die C=O-Doppelbindung aus und die Formamidofunktion wird erhalten. Insgesamt verläuft die Reaktion der beiden Anionen stark exergonisch (-201.0 kJ mol<sup>-1</sup>), was diesen Reaktionsweg als wahrscheinlich gelten lässt. Der Mechanismus besteht folglich aus einer Addition von OH<sup>-</sup> mit anschließender Eliminierung von Dimethylamin.

### 3.5.2 Synthese und Charakterisierung von [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NHC(O)H)]<sup>2-</sup>

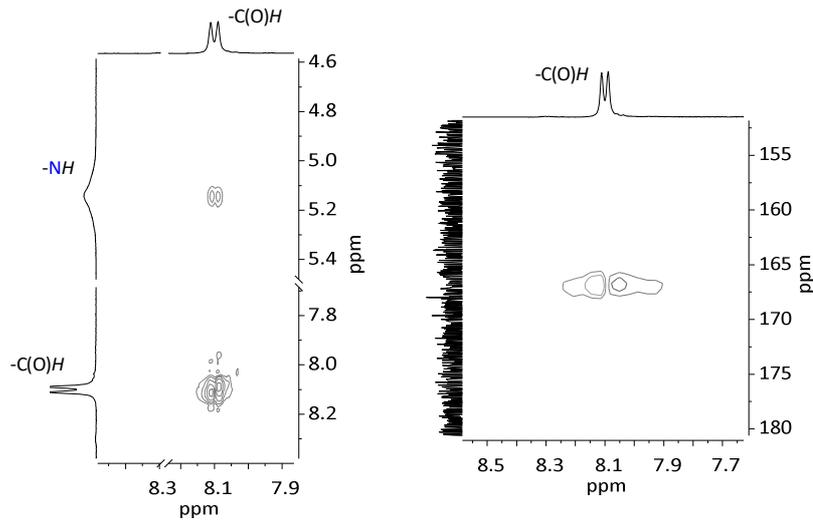
Bei der Synthese der [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> Monoanionen (Kapitel 3.4) wurde jeweils das [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup> Salz erhalten. Um geeignetere Kationen einzuführen, wurden mehr als zwei Äquivalente Kaliumhydroxid genutzt. Ein Äquivalent war an der Reaktion zum Formamid beteiligt, während ein weiteres Äquivalent zur Deprotonierung des TDAE Kations benötigt wurde. Bei erhöhten Temperaturen von 90 °C konnte so ein vollständiger Umsatz innerhalb von nur einer Stunde erreicht werden. Durch anschließende Zugabe von stabilen Kationen wie [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> oder [TBA]<sup>+</sup> konnte das Produkt leicht aus wässriger Lösung isoliert werden.

Durch Abspaltung von Dimethylamin (Schema 4 bzw. Abbildung 57) sind die Signale der -NMe<sub>2</sub> Gruppe nicht mehr in den NMR-Spektren zu sehen (Abbildung 58, unten). Neben den Signalen des Tetrabutylammoniumkations sind lediglich zwei Resonanzen für die beiden Protonen des [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NHC(O)H)]<sup>2-</sup> Anions zu beobachten. Das breite Singulett bei δ = 5.14 korreliert im <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC-NMR-Spektrum mit keinem weiteren Signal, weshalb dies dem Amidproton (-NH) zugeordnet werden kann. Das Dublett bei 8.10 ppm entspricht dem Carbonylproton der Formamidogruppe. Dieses koppelt über eine <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplung (12 Hz) zu dem Amidproton, was die <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-NMR-Spektren (Abbildung 59) belegen. Im Vergleich zu den Signalen des Eduktes [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> ist das Signal des Amidprotons deutlich abgeschirmt und um 1.32 ppm ins Hochfeld verschoben. Dies lässt sich durch die entfernte positive Ladung am Amidstickstoff erklären, wodurch das Proton weniger entschirmt wird sowie dessen Azidität abnimmt. Im Gegensatz dazu wirkt durch die Bildung der Carbonylfunktion ein stärkerer Elektronenzug auf das Formamidoproton als auf das Proton in der früheren Amidiniumfunktion. Es kommt folglich zur verstärkten Entschirmung und Verschiebung des Signals ins tiefere Feld um ca. 0.51 ppm.

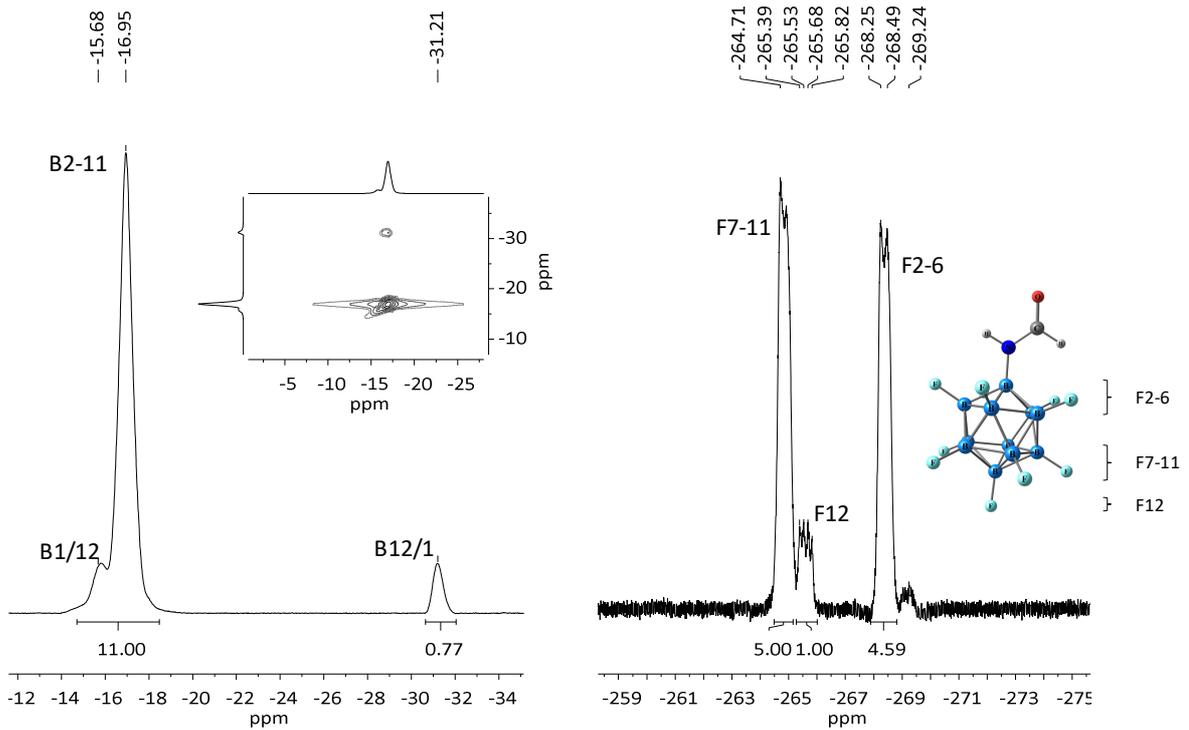


**Abbildung 58:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  (oben) und  $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$  (unten).

Der Carbonylkohlenstoff ist aufgrund seiner geringen Intensität nicht im eindimensionalen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erkennen, wurde jedoch mittels Korrelationsspektren bei 169.9 ppm eindeutig beobachtet (Abbildung 59). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Abbildung 60) zeigen die erwartete Intensitätsverteilung von 1 : 10 : 1, wobei die Signale bei  $\delta = -15.7$  und  $-17.0$  überlappen und zusammen integriert wurden. Aufgrund nicht messbarer Korrelationsspektren zwischen den Bor- und Stickstoffkernen konnte keine genauere Zuordnung erfolgen. Für die Fluoratome können erneut drei Signalsätze beobachtet werden (Abbildung 60). Das Signal des antipodalen Fluoratoms (F12) bei  $-265.6$  ppm spaltet durch die  $^1J_{\text{F},\text{B}}$ -Kopplung zum  $^{11}\text{B}$ -Kern (54.0 Hz), wie schon im Edukt (siehe Abbildung 38), in ein Quartett mit gleicher Intensität auf. Die übrigen Signale der zehn Fluoratome sind bei  $-264.8$  (F7-11) und  $-268.4$  ppm (F2-6) zu beobachten.



**Abbildung 59:**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -HSQC-NMR-Spektrum (600.27 MHz, 150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$ .



**Abbildung 60:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -COSY (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376.42 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$ .

Die Ausbildung der Carbonylfunktion kann zudem gut mittels schwingungsspektroskopischer Analysen gezeigt werden. Die starke charakteristische Bande für die  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung konnte bei  $1673\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden (Abbildung 61). Ebenso ist die  $\text{N-H}$ -Schwingung des Amides sehr gut bei  $3382\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Ein Raman-Spektrum wurde nicht aufgenommen.

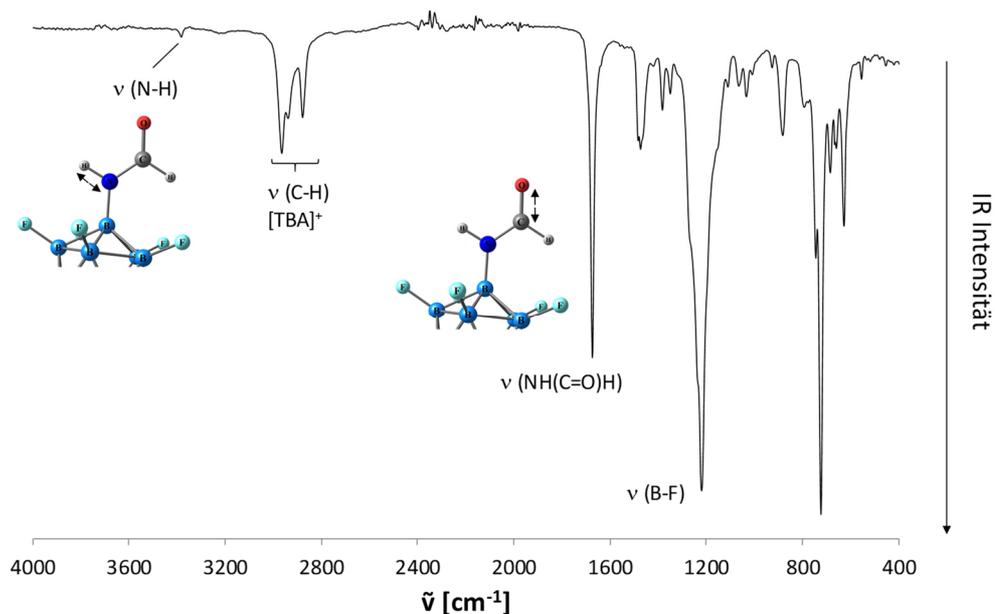
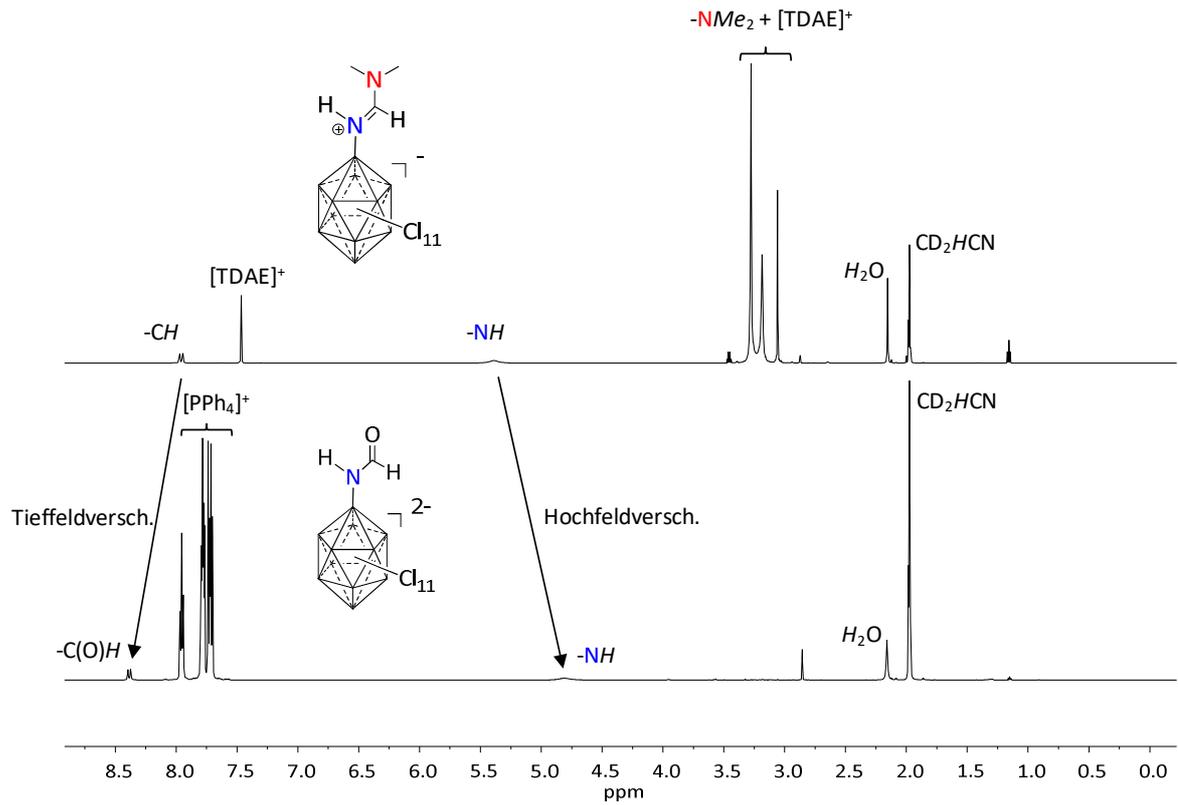


Abbildung 61: IR-Spektrum von  $[N(nBu)_4]_2[B_{12}F_{11}(NHC(O)H)]$ .

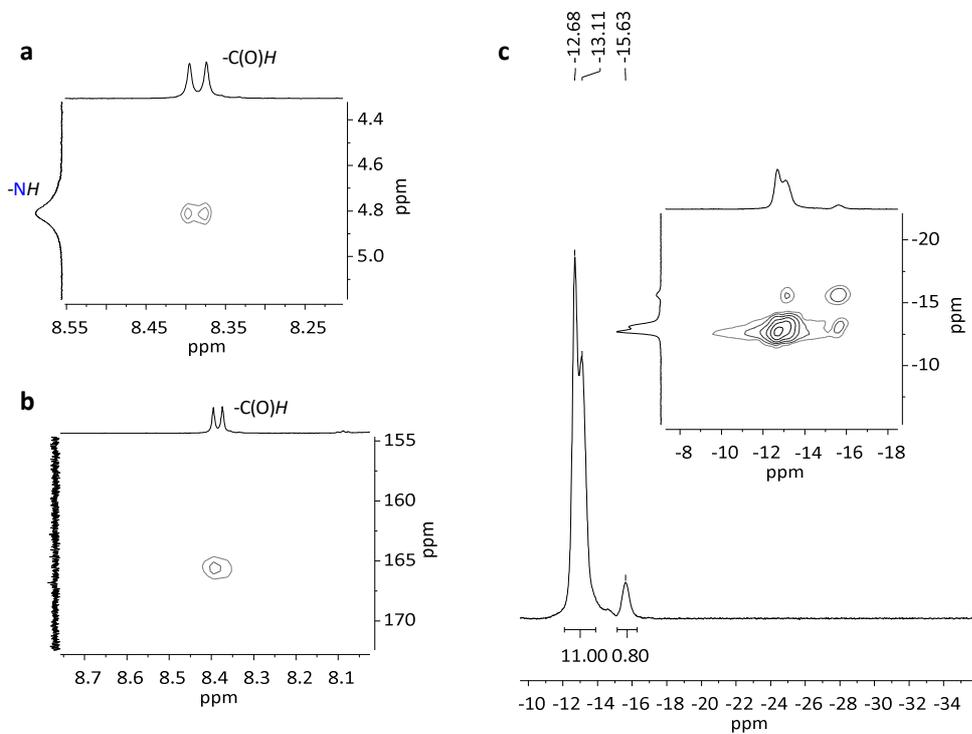
### 3.5.3 Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Cl_{11}(NHC(O)H)]^{2-}$

Die Formamidogruppe des chlorierten Derivates wurde analog zur Synthese in Abschnitt 3.5.2 aufgebaut. In diesem Fall wurde das Produkt nach der Reaktion durch Zugabe von Tetraphenylphosphoniumchlorid als  $[PPh_4]^+$  Salz gefällt. Dies sollte helfen, geeignete Kristalle für die Einkristallröntgendiffraktometrie zu erhalten.

Die Signale der Formamidogruppe sind im Vergleich zum Edukt erneut deutlich verschoben (siehe Abbildung 62). Das Amidproton erfährt analog zum Proton im fluorierten Anion (Abschnitt 3.5.2) eine Hochfeldverschiebung um 0.58 nach 4.81 ppm. Das Proton der Carbonylfunktion hingegen erfährt eine Tieffeldverschiebung (+ 0.43 ppm) und ist nun als Dublett (Kopplung zum Amidproton,  $^3J_{H,H} = 18.0$  Hz) bei  $\delta = 8.39$  ppm zu beobachten. Die Gründe für die unterschiedlichen Verschiebungen wurden bereits in Abschnitt 3.5.2 erläutert. Die Zuordnung erfolgte erneut mithilfe zweidimensionaler Spektren (Abbildung 63).



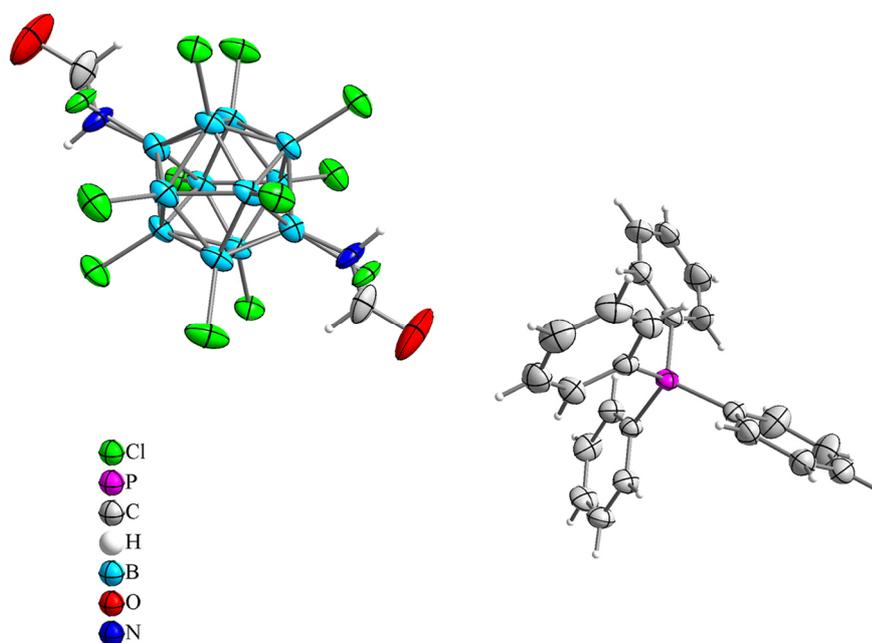
**Abbildung 62:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  (oben) und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHC(O)H})]$  (unten).



**Abbildung 63:** a)  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), b)  $^1\text{H-}^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -HSQC-NMR-Spektrum (600.27 MHz, 150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) und c)  $^{11}\text{B-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit  $^{11}\text{B-}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B-}\{^1\text{H}\}$ -COSY (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHC(O)H})]$ .

Die Resonanzen der  $^{11}\text{B}$ -Kerne des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$  Dianions sind bei -12.7, -13.1 und -15.6 ppm zu sehen. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit  $^{11}\text{B}$ - $^{14/15}\text{N}$ -Korrelationsspektren zu messen bleibt eine genauere Zuordnung der Signale aus. Die C=O-Schwingung konnte im IR-Spektrum bei  $1678\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden und ist gegenüber dem fluorierten Analogon (Abbildung 61) nur geringfügig verschoben ( $\Delta = 5\text{ cm}^{-1}$ ). Die Amidschwingung liefert die Bande bei ca.  $3362\text{ cm}^{-1}$  und liegt um ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  niedriger als im fluorierten Derivat vor. Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen ebenfalls die Präsenz des gewünschten Produktes ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$   $m/z = 281.3926$ , ber. =  $281.3932$ ).

Einkristalle konnten durch die langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril gezüchtet werden. Röntgenographische Analysen lieferten die Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$  (Abbildung 64).

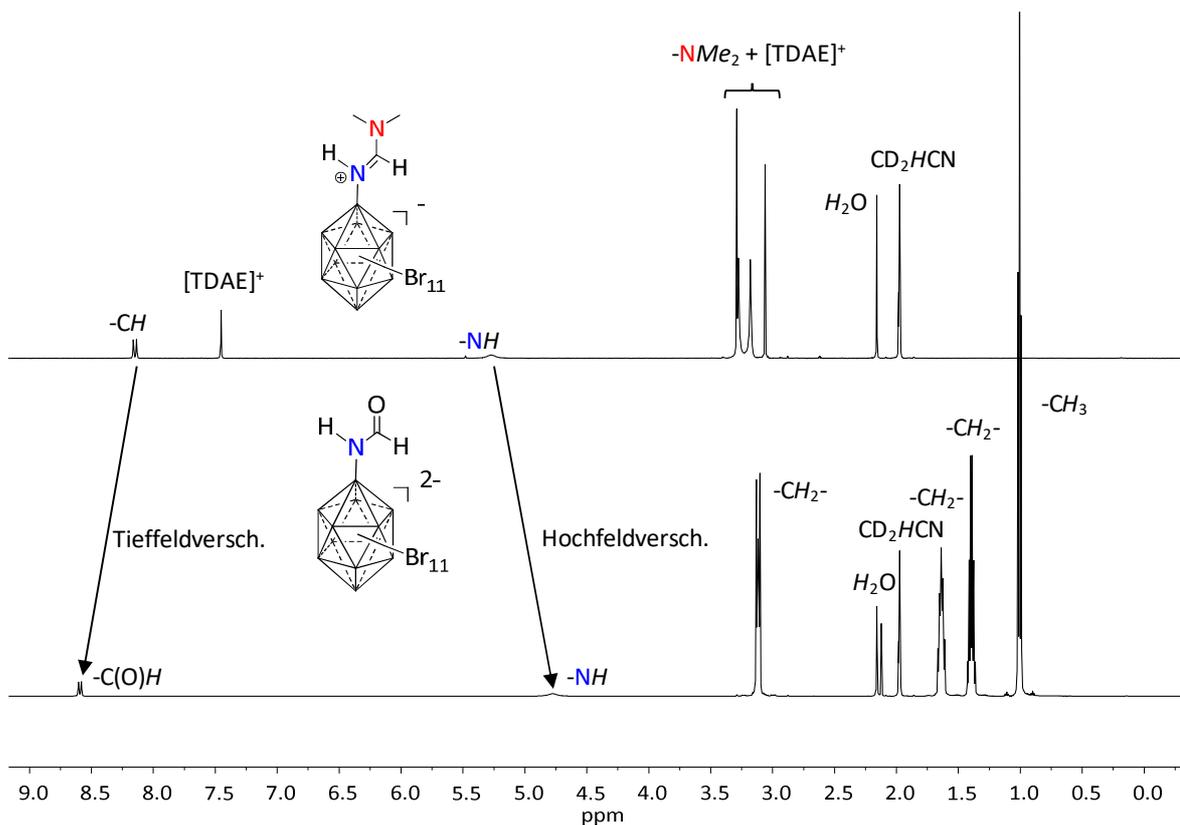


**Abbildung 64:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{HNC}(\text{O})\text{H})]$ . Die Formamidofunktion ist über die 1- und 12-Positionen fehlgeordnet. Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Das Anionen- zu Kationenverhältnis beträgt wie erwartet eins zu zwei. Aufgrund der Symmetrie ist die Formamidofunktion über die 1- und 12-Positionen fehlgeordnet und es befindet sich nur ein halbes Anion in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund dieser Fehlordnung sind die Bindungsparameter der funktionellen Gruppe ungenau und werden nicht näher diskutiert.

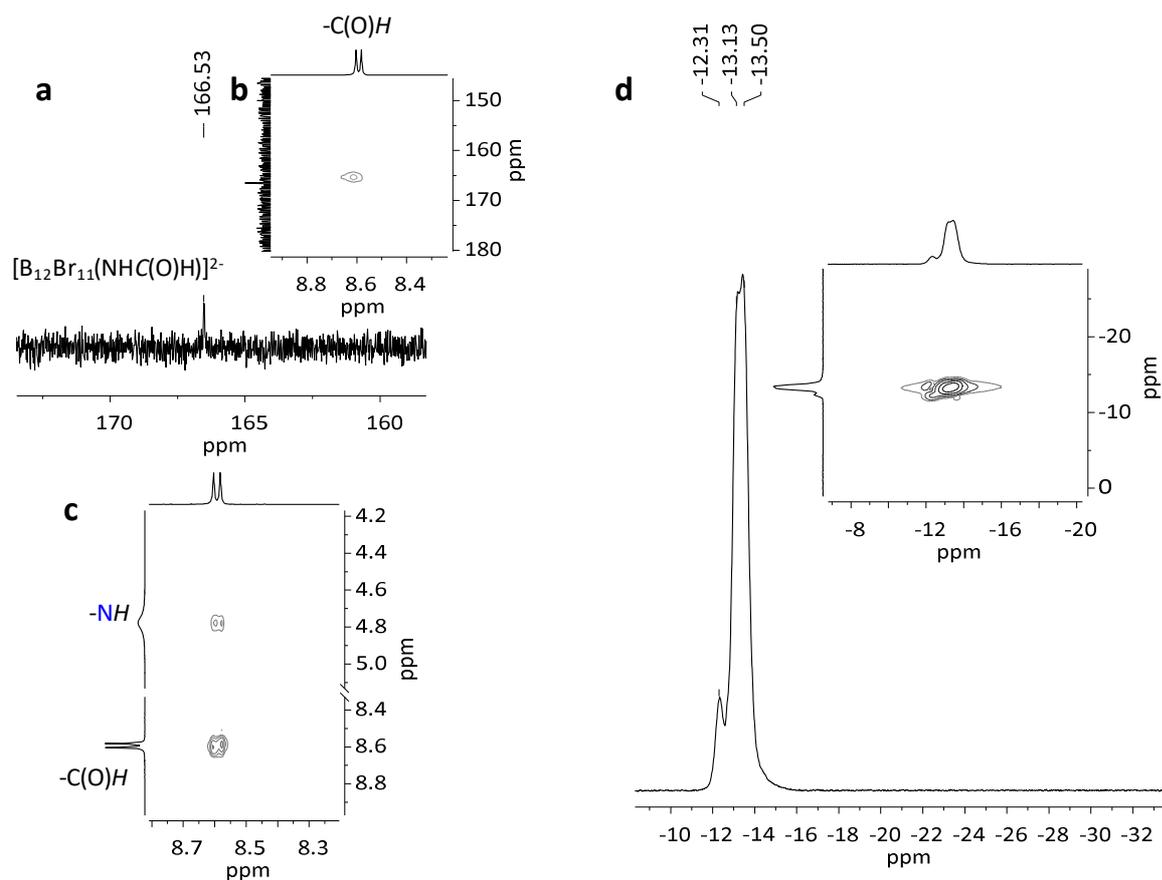
3.5.4 Synthese und Charakterisierung von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ 

Die Synthese des bromierten Derivates erfolgte analog zu den zuvor beschriebenen Synthesen. Das Produkt wurde sowohl als Tetrabutylammonium-, als auch als Tetraphenylphosphoniumsalz gefällt und isoliert. Erneut konnte eine starke Verschiebung der Signale beobachtet werden (Abbildung 65).



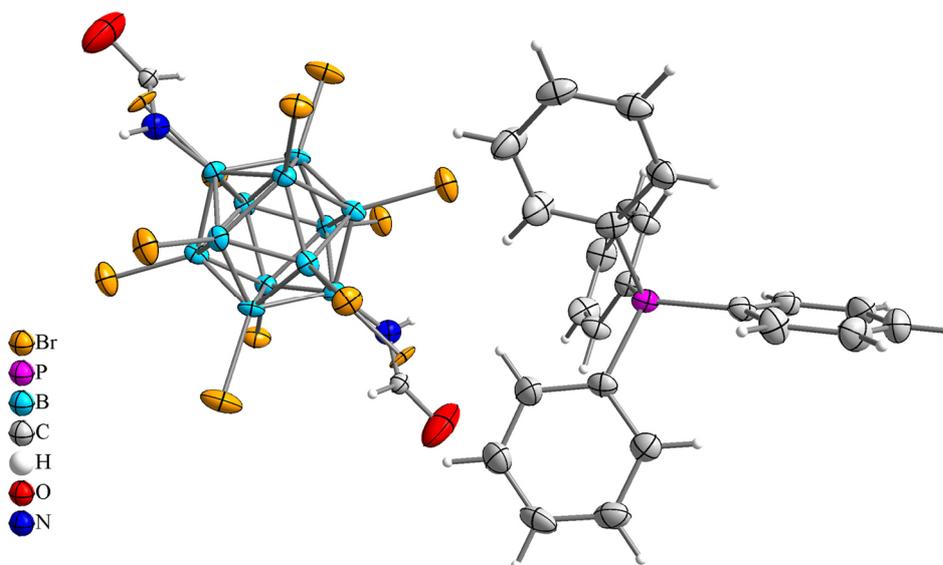
**Abbildung 65:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  (oben) und  $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$  (unten).

Das Amidproton verschiebt sich durch die Additions-Eliminierungs-Reaktion von 5.27 nach 4.78 ppm ins höhere Feld, während sich das Proton des Kohlenstoffes um 0.44 ppm (von 8.15 nach 8.59 ppm) ins Tieffeld verschiebt (Erklärung siehe Abschnitt 3.5.2). Bei genügend hoher Konzentration der Messprobe konnte zudem das Signal des Carbonylkohlenstoffes im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 166.5$  beobachtet werden (siehe Abbildung 66a). Die Zuordnungen erfolgten durch mehrdimensionale Messungen (Abbildung 66b,c). Die Resonanzen der  $^{11}\text{B}$ -Kerne überlappen in engem Bereich (-12.3, -13.1 und -13.5 ppm), was eine genaue Integration verhinderte (Abbildung 66d).



**Abbildung 66:** a)  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), b)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -HSQC-NMR-Spektrum (600.27 MHz, 150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), c)  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) und d)  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -COSY (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ .

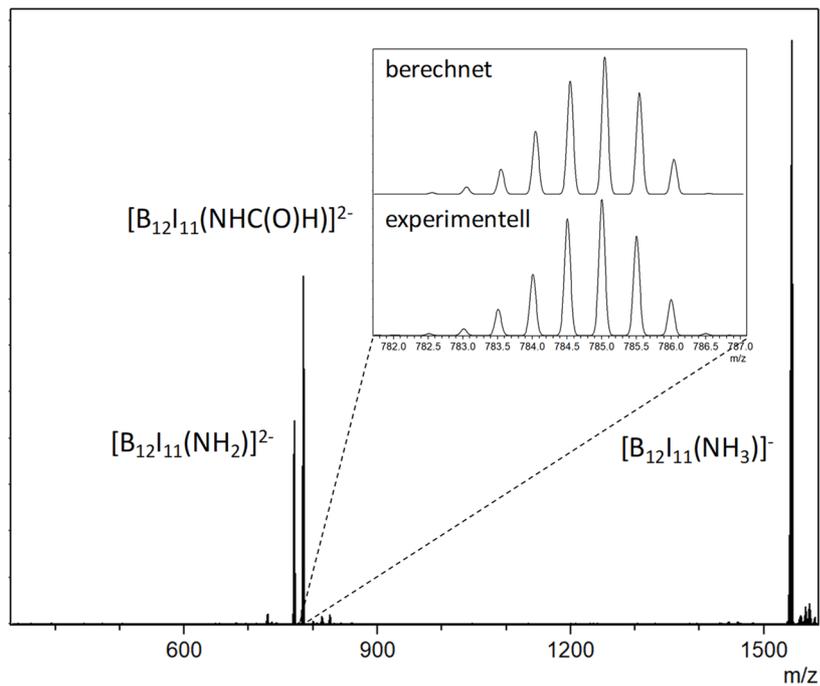
Die Bildung der Formamidogruppe konnte auch in diesem Fall durch MS-Analyse gezeigt werden ( $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ :  $m/z = 526.0880$ , ber. = 526.1131). Durch Kristallisation des  $[\text{PPh}_4]^+$  Salzes konnten Einkristalle erhalten werden, welche röntgenographisch vermessen wurden. Das  $[\text{TBA}]^+$  Salz lieferte keine messbaren Kristalle. Die erhaltene Kristallstruktur (Abbildung 67) ist nahezu isostrukturell zu jener des chlorierten Derivates (Abbildung 64). Sie ist ebenfalls monoklin und besitzt die Raumgruppe  $P2_1/n$ . Aufgrund der fast identischen Zellparameter scheint es nicht unerwartet, dass auch diese Kristallstruktur die gleiche 1-/12-Fehlordnung aufweist. Aus diesem Grund wird auch hier auf eine detaillierte Diskussion der Bindungsparameter verzichtet.



**Abbildung 67:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{HNC}(\text{O})\text{H})]$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Formamidogruppe liegt zusammen mit einem Bromatom symmetriebedingt über zwei Positionen fehlgeordnet vor.

### 3.5.5 Synthese von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$

Das amidiniumfunktionalisierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$  konnte in Abschnitt 3.4.5 aufgrund des unvollständigen Reaktionsumsatzes nicht rein synthetisiert werden. Nichtsdestotrotz wurde das erhaltene Gemisch mit Kaliumhydroxid als Reaktand umgesetzt. Es sollte überprüft werden, ob auch im Fall des iodierten Analogons der Angriff des Hydroxidansions auf die funktionelle Gruppe zuverlässig stattfinden kann. Durch massenspektrometrische Untersuchungen konnte der erfolgreiche Umsatz beobachtet werden (siehe Abbildung 68). Das  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$  Anion konnte durch das Signal bei 785.0045 m/z (berechnet: 785.0423 m/z) eindeutig identifiziert werden. Da im eingesetzten Startmaterial noch große Mengen an  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  bzw.  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  vorhanden waren, sind diese Anionen zudem im Produkt zu erkennen (siehe Abbildung 68). Auf diesem Wege konnte gezeigt werden, dass das iodierterivat auf analoge Weise dargestellt werden kann, jedoch aufgrund von Verunreinigungen im Edukt nicht rein gewonnen wurde.



**Abbildung 68:** ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Gemisches von  $[B_{12}I_{11}(NH_2)]^{2-}$ ,  $[B_{12}I_{11}(NHC(O)H)]^{2-}$  und  $[B_{12}I_{11}(NH_3)]^-$ .

## 3.6 Experimenteller Teil

### 3.6.1 Nitrofunkionalisierte Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ (X = F-I)

#### $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$ (M = $\text{Cs}^+$ , $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ )

$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$  (1.00 g, 2.55 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 20 ml Wasserstoffperoxid (35 %) gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Kaliumhydroxid auf neun eingestellt. Die Reaktionslösung wurde bei intensivem Rühren unter Rückfluss für 48 Stunden erhitzt. Dreimal täglich wurden Portionen von 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugefügt und der pH-Wert (falls nötig) erneut eingestellt. Der Reaktionsfortschritt wurde regelmäßig mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 48 Stunden und Zugabe einer Gesamtmenge von 140 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde das Gemisch bei erhöhter Temperatur solange weiter erhitzt, bis verbleibendes Wasserstoffperoxid zerstört wurde (Test mit Kaliumiodid-Stärkepapier). Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Salzsäure auf sieben gebracht. Die Lösung wurde filtriert und eine Lösung von  $[\text{N}(\text{nBu})_4]\text{Br}$  (1.64 g, 5.09 mmol, 2.0 Äq.) in 5 ml Wasser tropfenweise zum Filtrat hinzugefügt, um das Produkt zu fällen (Alternativ wurde  $\text{CsCl}$  genutzt, um das entsprechende  $\text{Cs}^+$  Salz zu erhalten). Die Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser ( $3 \times 10$  ml) gewaschen, erneut in Acetonitril gelöst, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Dies lieferte 1.95 g (2.24 mmol, 88 %) von  $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$  als farblosen Feststoff.

NMR:  $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$ :  $^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 1.01$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 12H,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 1.39 (m, 8H,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 1.64 (m, 8H,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 3.12 (m, 8H,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = -13.5$  (s, 1B, B12), -16.9 (s, 10B, B(2-11)), -27.7 (s, 1B, B1).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 13.8$  (s,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 20.3 (m,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 24.3 (s,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 59.4 (m,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ).  $^{19}\text{F}$  NMR (376.42 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = -259.4$  (q,  $^1J_{\text{FB}} = 60.2$  Hz, 1F, F12), -264.4 (m, 5F, F7-11), 267.2 (m, 5F, F2-6).

IR (Diamant ATR) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$ :  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1461$  (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), 1390 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ), 1316 (w), 1221 (vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{B-F})$ ), 1065 (vw), 1035 (vw), 829 (vw), 729 (vs,  $\delta(\text{B-F})$ ), 657 (vs), 559 (vw), 540 (vw), 497 (w), 454 (vw), 418 (vw).



### 3 Synthese von *N*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

Raman von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$ :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2955$  (w), 1475 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), 1466 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), 1398 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ), 1317 (w), 1069 (w), 830 (w), 660 (w), 454 (s), 421 (vs), 394 (vs), 318 (m), 302 (m), 231 (w), 178 (w), 145 (w), 116 (s, sh).

ESI-MS [neg. Modus,  $m/z$ ]: gefunden = 627.3797 (ber. = 627.3802;  $[\text{N}(n\text{Bu})_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]^-$ ).

$\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{PPh}_4^+$ ,  $[\text{HNEt}_3]^+$ ,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ )

$\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]$  (1.50 g, 2.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 20 ml Wasserstoffperoxid (35 %) gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Kaliumhydroxid auf neun eingestellt. Die Reaktionslösung wurde bei intensivem Rühren unter Rückfluss für zehn Tage erhitzt. Drei- bis viermal täglich wurden Portionen von 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugefügt und der pH-Wert (falls nötig) erneut eingestellt. Der Reaktionsfortschritt wurde regelmäßig mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach zehn Tagen und Zugabe einer Gesamtmenge von 780 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde das Gemisch bei erhöhter Temperatur solange weiter erhitzt, bis verbleibendes Wasserstoffperoxid zerstört wurde (Test mit Kaliumiodid-Stärkepapier). Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert wurde durch Zugabe von verd. Salzsäure auf sieben gebracht. Die Lösung wurde filtriert und eine Lösung von  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]\text{Br}$  (1.64 g, 5.09 mmol, 2.0 Äq.) in 5 ml Wasser tropfenweise zum Filtrat hinzugefügt, um das Produkt zu fällen (Alternativ wurde  $\text{CsCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  oder  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  genutzt, um die entsprechenden Salze zu erhalten; Das  $\text{Ba}^{2+}$  Salz wurde durch Reaktion des  $[\text{HNEt}_3]^+$  Salzes mit  $\text{BaOH}$  erhalten). Die Suspension wurde für 20 Minuten gerührt, filtriert, der Rückstand mit Wasser ( $3 \times 10$  ml) gewaschen, erneut in Acetonitril gelöst, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Dies lieferte 2.33 g (2.22 mmol, 85 %) von  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$  als farblosen Feststoff.

NMR:  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$ :  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  Spektren sind identisch mit denen, des  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$ .  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = -10.1$  (s, 1B),  $-12.0$  (s, 5B),  $-13.5$  (s, 6B).

IR (Diamant ATR) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$ :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1477$  (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), 1395 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ), 1032 (vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{B-Cl})$ ), 1009 (s, sh,  $\nu_{\text{as}}(\text{B-Cl})$ ), 812 (m,  $\delta(\text{NO}_2)$ ), 695 (vw), 657 (w), 624 (w), 568 (w, sh), 544 (s), 520 (vs,  $\delta(\text{B-Cl})$ ), 458 (m), 412 (w, sh).

Raman von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]$  :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1483$  (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), 1400 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ), 323 (w, sh), 303 (vs), 270 (w), 132 (s).

ESI-MS [neg. Modus,  $m/z$ ]: gefunden = 282.8825 (ber. = 282.8585;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ ), 807.0454 (ber. = 807.0498;  $[\text{N}(n\text{Bu})_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^-$ ).

**$\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$**  ( $\text{M} = \text{Cs}^+$ ,  $\text{PPh}_4^+$ ,  $[\text{HNEt}_3]^+$ ,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ )

$\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]$  (0.85 g, 0.80 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 20 ml Wasserstoffperoxid (35 %) gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Kaliumhydroxid auf neun eingestellt. Die Reaktionslösung wurde bei intensivem Rühren unter Rückfluss für dreizehn Tage erhitzt. Drei- bis viermal täglich wurden Portionen von 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugefügt und der pH-Wert (falls nötig) erneut eingestellt. Der Reaktionsfortschritt wurde regelmäßig mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach dreizehn Tagen und Zugabe einer Gesamtmenge von 700 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde das Gemisch bei erhöhter Temperatur solange weiter erhitzt, bis verbleibendes Wasserstoffperoxid zerstört wurde (Test mit Kaliumiodid-Stärkepapier). Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert wurde durch Zugabe von verd. Salzsäure auf sieben gebracht. Die Lösung wurde filtriert und eine Lösung von  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]\text{Br}$  (0.54 g, 1.68 mmol, 2.1 Äq.) in 5 ml Wasser tropfenweise zum Filtrat hinzugefügt, um das Produkt zu fällen (Alternativ wurde  $\text{CsCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  oder  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  genutzt, um die entsprechenden Salze zu erhalten). Die Suspension wurde für 20 Minuten gerührt, filtriert, der Rückstand mit Wasser ( $3 \times 10$  ml) gewaschen, erneut in Acetonitril gelöst, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Dies lieferte 1.01 g (0.66 mmol, 83 %) von  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$  als farblosen Feststoff.

NMR:  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$ :  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  Spektren sind identisch mit denen, des  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$ .  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = -10.0$  (s, 1B), -10.9 (s, 1B), -12.3 (s, 5B), -14.2 (s, 5B).

IR (Diamant ATR) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$  :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3648$  (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ ), 3569 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$ ), 1607 (w,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), 1474 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), 1435 (w, sh), 1391 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ), 1095 (m), 1048 (w), 998 (s, sh), 982 (vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{B-Br})$ ), 964 (s, sh), 806 (m,  $\delta(\text{NO}_2)$ ), 742 (w), 692 (w), 668 (w, sh), 596 (w), 464 (s, sh,  $\delta(\text{B-Cl})$ ), 447 (vs, sh,  $\delta(\text{B-Cl})$ ), 436 (vs,  $\delta(\text{B-Cl})$ ).

Raman von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$  :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1477$  (vw,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ), 1392 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ), 808 (vw), 278 (w), 251 (w), 195 (vs).



### 3 Synthese von *N*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

ESI-MS [neg. Modus,  $m/z$ ]: gefunden = 527.1033 (ber. = 527.1027;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ ), 1297.4933 (ber. = 1297.4888;  $[\text{N}(n\text{Bu})_4][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]^-$ ).

#### $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]$

$\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]$  (0.50 g, 0.32 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 20 ml Wasserstoffperoxid (35 %) gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Kaliumhydroxid auf neun eingestellt. Die Reaktionslösung wurde bei intensivem Rühren unter Rückfluss für dreizehn Tage erhitzt. Drei- bis viermal täglich wurden Portionen von 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugefügt und der pH-Wert (falls nötig) erneut eingestellt. Der Reaktionsfortschritt wurde regelmäßig mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach acht Tagen und Zugabe einer Gesamtmenge von 320 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde das Gemisch bei erhöhter Temperatur solange weiter erhitzt, bis verbleibendes Wasserstoffperoxid zerstört wurde (Test mit Kaliumiodid-Stärkepapier). Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Dies lieferte 0.34 g eines Gemisches aus  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]$ ,  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]$  und verbleibendem Kaliumhydroxid als gelben Feststoff.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = -3.3$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$ ),  $-12.9$  (s),  $-15.3$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ ),  $-17.0$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$ ),  $-19.0$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ ),  $-21.1$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$ ).

ESI-MS [neg. Modus,  $m/z$ ]: 771.0504 (ber. = 771.0441;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$ ), 786.0404 (ber. = 786.0312;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ ), 1543.1504 (ber. = 1543.0948;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ ).

#### 3.6.2 Isocyanatofunktionalisierte Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ )

##### $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]$ ( $\text{M} = \text{Cs}^+, \text{PPh}_4^+$ )

Optimierte Synthese basierend auf einer Vorschrift von DUTTWYLER et al.<sup>[101]</sup>

0.59 g (2.04 mmol, 1.0 Äq.) wasserfreies  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]$  und 0.24 g (6.00 mmol, 2.9 Äq.) Natriumhydrid (60 % Dispersion in Mineralöl) wurden in zehn Milliliter wasserfreiem Dimethylformamid gelöst (Achtung Gasentwicklung!). Die Lösung wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um eine vollständige Deprotonierung der Ammoniumgruppe zu gewährleisten. Anschließend wurden 1.13 ml (1.32 g, 12.2 mmol, 5.9 Äq) Dimethylcarbamoylchlorid gelöst in zwei Milliliter wasserfreiem DMF tropfenweise hinzugefügt. Die

Reaktionslösung wurde für 18 Stunden gerührt und das Lösungsmittel in einem 80 °C warmen Wasserbad im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml Wasser gelöst, auf 90 °C erhitzt, und für 20 min gerührt. Es wurden 1.61 g (4.30 mmol, 2.1 Äq.) [PPh<sub>4</sub>]Cl gelöst in einer geringen Menge Wasser tropfenweise unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Diethylether gewaschen (3 × 10 ml), aufgenommen in Dichlormethan und erneut filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in einem Gemisch (80/20) aus Acetonitril/Wasser gelöst. Das Gemisch wurde auf 90 °C erhitzt und für 22 Stunden gerührt (thermische Zersetzung des Harnstoffes). Die flüchtigen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in heißem Ethanol suspendiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert, der Rückstand mit Ethanol gewaschen (3 × 10 ml) und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 1.46 g (1.69 mmol, 83 %) des Produktes als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (600.27 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 0.45-1.56 (m, 11H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCO)]<sup>2-</sup>), 7.70-7.74 (m, 16H, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 7.77-7.80 (m, 16H, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 7.94-7.97 (m, 8H, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -7.6 (s, 1B, B1), -15.3 (s, 5B, B2-6), -16.6 (s, 5B, B7-11), -19.6 (s, 1B, B12). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.95 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 118.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 89.1 Hz, C<sub>ipso</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 131.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13.6 Hz, C<sub>ortho</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 133.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 10.6 Hz, C<sub>meta</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 136.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, C<sub>para</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).

ESI-MS [neg. Modus, m/z]: gefunden = 522.3340 (ber. = 522.3353; [PPh<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCO)]<sup>-</sup>).

IR (Diamant ATR) von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCO)]:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3057 (w), 2922 (w), 2466 (s, ν (B-H)), 2301 (m, ν(-NCO)), 1585 (w), 1483 (m), 1436 (s), 1316 (w), 1189 (w), 1164 (w), 1105 (vs), 1045 (m), 995 (m), 981 (m), 853 (m), 757 (m), 720 (vs), 687 (vs), 615 (w), 590 (w), 523 (vs), 456 (w).

#### Reaktion zu Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCO)]

[PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCO)] wurde in wenig Dichlormethan gelöst und eine gesättigte Lösung (Überschuss) von CsCl gelöst in Methanol wurde tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde filtriert und der Rückstand mit Methanol gewaschen, um das Produkt quantitativ zu erhalten.



#### [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NCO)]

0.30 g (0.76 mmol, 1.0 Äq.) wasserfreies K[B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NH<sub>3</sub>)] und 0.12 g (3.00 mmol, 3.9 Äq.) Natriumhydrid (60 % Dispersion in Mineralöl) wurden in fünf Milliliter wasserfreiem Dimethylformamid gelöst (Achtung Gasentwicklung!). Die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um eine vollständige Deprotonierung der Ammoniumgruppe zu gewährleisten. Anschließend wurden 0.5 ml (0.59 g, 5.49 mmol, 7.2 Äq.) Dimethylcarbamoylchlorid gelöst in einem Milliliter wasserfreiem DMF tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für 20 Stunden gerührt, wobei die Farbe von farblos nach orange/rot wechselte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt (80 °C Wasserbad), der Rückstand in 15 ml Wasser suspendiert und filtriert. Es wurden 0.58 g (1.55 mmol, 2.0 Äq.) [PPh<sub>4</sub>]Cl gelöst in einer geringen Menge Wasser tropfenweise unter Rühren dem Filtrat hinzugefügt. Das Gemisch wurde filtriert und der Rückstand mit Wasser (3 × 10 ml) und Ethanol (3 × 10 ml) gewaschen. Der gelbe Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, erneut filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in einem Gemisch (80/20) aus Acetonitril/Wasser gelöst, auf 95 °C erhitzt und für 19 Stunden gerührt (thermische Zersetzung des Harnstoffes). Die flüchtigen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wurde aus einem Acetonitril/Ethanol Gemisch rekristallisiert. Nach Filtration wurde der Rückstand mit Ethanol (3 × 10 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.21 g (0.19 mmol, 25 %) des Produktes als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (600.27 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 7.70-7.74 (m, 16H, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 7.77-7.80 (m, 16H, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 7.94-7.97 (m, 8H, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -16.0+-17.06 (s, 11B, B<sub>12/1</sub> + B<sub>2-11</sub>), -32.5 (s, 1B, B<sub>1/12</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.95 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 118.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 89.1 Hz, C<sub>ipso</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 131.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13.6 Hz, C<sub>ortho</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 133.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 10.6 Hz, C<sub>meta</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 136.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, C<sub>para</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>). <sup>19</sup>F NMR (376.40 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -265.1 (s, 1F, F<sub>12</sub>), -265.8 (m, 5F, F<sub>7-11</sub>), -268.7 (m, 5F, F<sub>2-6</sub>).

ESI-MS [neg. Modus, m/z]: gefunden = 190.5525 (ber. = 190.5511; [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NCO)]<sup>2-</sup>), 720.2426 (ber. = 720.2312; [PPh<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NCO)]<sup>-</sup>).

IR (Diamant ATR) von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NCO)]:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3066 (vw), 2302 (s, ν (NCO)), 1673 (vw), 1587 (w), 1485 (m), 1438 (s), 1342 (vw), 1315 (w), 1220 (vs, ν<sub>as</sub> (B-F)), 1106 (vs), 1045 (w), 1028 (w), 996 (m), 851 (w), 756 (s), 720 (vs), 688 (vs), 616 (w), 596 (w), 586 (w), 523 (vs), 457 (w), 256 (vw), 235 (s), 199 (w), 172 (w).

Raman von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NCO})]$ :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3070 (\text{m}), 1588 (\text{m}), 1469 (\text{w}), 1192 (\text{w}), 1167 (\text{w}), 1099 (\text{m}), 1029 (\text{m}), 1002 (\text{s}), 726 (\text{vw}), 680 (\text{w}), 617 (\text{w}), 458 (\text{vw}), 421 (\text{m}), 392 (\text{m}), 333 (\text{vw}), 288 (\text{vw}), 253 (\text{m}), 199 (\text{m})$ .

### **$[\text{MePPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]$**

0.07 g (0.16 mmol, 1.0 Äq.) wasserfreies  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCO})]$  wurden in fünf Milliliter wasserfreiem Acetonitril suspendiert. Es wurden fünf Milliliter Sulfurylchlorid hinzugefügt, was zur vollständigen Lösung führte. Die Reaktionslösung wurde bei 85 °C für 22 Stunden gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in heißem Wasser gelöst. 0.13 g (0.36 mmol, 2.3 Äq.)  $[\text{MePPh}_3]\text{Br}$  gelöst in wenig Wasser wurden tropfenweise zur heißen Lösung zugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, der Rückstand mit Wasser ( $3 \times 5 \text{ ml}$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.16 g (0.14 mmol, 88%) des Produktes als gelblichen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.83 (\text{d}, 6\text{H}, [\text{MePPh}_3]^+)$ , 7.68-7.77 (m, 24H,  $[\text{MePPh}_3]^+$ ), 7.89-7.92 (m, 6H,  $[\text{MePPh}_3]^+$ ), 7.94-7.97.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -13.1 (\text{s}, 11\text{B}, \text{B}_{12/1} + \text{B}_{2-11})$ , -16.0 (s, 1B,  $\text{B}_{1/12}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 9.4 (\text{d}, ^1J_{\text{C-P}} = 58.9 \text{ Hz}, [\text{MePPh}_3]^+)$ , 120.4 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 89.1 \text{ Hz}, C_{\text{ipso}}, [\text{MePPh}_3]^+)$ , 131.2 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 12.1 \text{ Hz}, C_{\text{ortho}}, \text{MePPh}_3^+$ ), 134.2 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 9.1 \text{ Hz}, C_{\text{meta}}, [\text{MePPh}_3]^+)$ , 135.1 (d,  $^4J_{\text{C-P}} = 3.0 \text{ Hz}, C_{\text{para}}, \text{MePPh}_3^+$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (242.98 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 21.6 (\text{s}, \text{MePPh}_3^+)$ .

ESI-MS [neg. Modus, m/z]: gefunden = 280.3740 (ber. = 280.3869;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]^{2-}$ ), 501.8240 (ber. = 501.8365;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10}\text{H}(\text{NH}_3)]^-$ ), 536.7840 (ber. = 536.7961;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ ), 838.8540 (ber. = 838.8831;  $[\text{MePPh}_3][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]^-$ ).

IR (Diamant ATR) von  $[\text{MePPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NCO})]$ :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3059 (\text{vw}), 2996 (\text{w}), 2916 (\text{w}), 2359 (\text{sh}, \text{m}), 2278 (\text{s}, \nu(\text{NCO}))$ , 1736 (vw), 1588 (m), 1484 (m), 1439 (s), 1193 (vs), 1147 (s), 1116 (vs), 1041 (vs), 998 (sh, s), 996 (vs), 894 (vs), 848 (sh, m), 785 (m), 739 (vs), 719 (vs), 686 (vs), 591 (s), 537 (vs), 498 (vs), 487 (vs), 439 (vs).



#### 3.6.3 Amidiniumfunktionalisierte Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ (X = F-I)

##### **M** $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ (M = $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ , $[\text{PPh}_4]^+$ )

0.21 g (1.54 mmol, 3.0 Äq.)  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]\text{Cl}$ , 0.06 g (0.91 mmol, 1.8 Äq.) Kaliumhydroxid (85%) und 0.20 g (0.51 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$  wurden in 15 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und für 17 Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck entfernt. Das verbleibende Öl wurde mehrmals mit Dichlormethan versetzt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser ( $3 \times 5$  ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.18 g (0.33 mmol, 65%) des Produktes als gelben Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.05$  (s, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ), 3.17 (s, 6H,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ), 3.23 (s, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ), 3.27 (s, 6H,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ), 6.46 (s, 1H,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ), 7.45 (s, 1H,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ), 7.59 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 12$  Hz, 1H,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -15.0$  (s, 1B, B12/1), -17.0 (s, 10B, B2-11), -31.5 (s, 1B, B1/12).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 36.6$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ), 39.5 (s,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ), 44.5 (s,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ), 46.4 (s,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ), 157.2 (s,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ), 159.3 (s,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ).  $^{19}\text{F}$  NMR (376.40 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -263.5$  (q, 1F, F12), -264.9 (m, 5F, F7-11), -269.2 (m, 5F, F2-6).

##### Reaktion zu $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$

0.05 g (0.09 mmol, 1.0 Äq.)  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  wurden in heißem Wasser gelöst und 0.05 g (0.13 mmol, 1.4 Äq.)  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  gelöst in wenig Wasser wurde tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.06 g (0.08 mmol, 89 %) des Produktes als gelben Feststoff.

ESI-MS [neg. Modus  $m/z$ ]: gefunden = 411.1591 (ber. = 411.1719;  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ).

IR (Diamant ATR) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ :  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3391 (w, v (N-H)), 3071 (vw), 1688 (s, v (N=C)), 1588 (w), 1487 (w), 1441 (m), 1371 (w), 1314 (sh, w), 1222 (vs, v (B-F)), 1109 (s), 1065 (sh, vw), 1029 (w), 998 (m), 723 (vs), 688 (vs), 663 (sh, vw), 526 (vs), 454 (w).

**[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH][B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]**

0.40 g (0.70 mmol, 1.0 Äq.) wasserfreies K[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NH<sub>3</sub>)] und 0.11 g (2.77 mmol, 4.0 Äq.) NaH (60 % Dispersion in Mineralöl) wurden in fünf Milliliter wasserfreiem DMF gelöst und für 15 Minuten gerührt (Achtung Gasentwicklung!). Es wurden 0.45 ml (0.52 g, 4.87 mmol, 7.0 Äq.) Dimethylcarbamoylchlorid gelöst in einem Milliliter wasserfreiem DMF langsam zugetropft und für 3 ½ Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 50 °C erhitzt und für weitere 20 Stunden gerührt. Nach erneuter Zugabe von 0.1 ml (1.09 mmol, 1.6 Äq.) Dimethylcarbamoylchlorid wurde erneut 22 Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt (90°C Wasserbad) und der Rückstand in 15 ml Wasser für eine Stunde suspendiert. Das Gemisch wurde filtriert und der Rückstand mit Wasser (3 × 15 ml) gewaschen. Der Rückstand wurde aus einem Acetonitril/Diethylether Gemisch rekristallisiert, filtriert und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.30 g (0.43 mmol, 61 %) des Produktes als hellbeigen Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (600.27 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.06 (s, 3H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>), 3.19 (s, 6H, [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup>), 3.28 (s, 9H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> + [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup>), 5.39 (s br, 1H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>), 7.47 (s, 1H, [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup>), 7.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 12 Hz, 1H, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -11.6, -12.4, -13.3 (m, 11B, B12/1+B2-11), -16.9 (s, 1B, B1/12). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.95 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 36.1 (s, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>), 39.6 (s, [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup>), 44.7 (s, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>), 46.5 (s, [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup>), 157.2 (s, [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup>), 157.7 (s, [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>).

ESI-MS [neg. Modus, m/z]: gefunden = 590.8572 (ber. = 590.8401; [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>).

**[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH][B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]**

0.49 g (0.47 mmol, 1.0 Äq.) wasserfreies Na[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(NH<sub>3</sub>)] und 0.08 g (2.00 mmol, 4.3 Äq.) NaH (60 % Dispersion in Mineralöl) wurden in vier Milliliter wasserfreiem DMF gelöst und für 20 Minuten gerührt (Achtung Gasentwicklung!). Es wurden 0.30 ml (0.35 g, 3.25 mmol, 6.9 Äq.) Dimethylcarbamoylchlorid gelöst in einem Milliliter wasserfreiem DMF bei 40°C langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf 50 °C erhitzt und für 18 Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt (90°C Wasserbad) und der Rückstand in Dichlormethan gelöst und filtriert. Der Rückstand wurde mit Wasser (4 ×



10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.31 g (0.26 mmol, 55 %) des Produktes als farblosen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.06 (s, 3H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NHCHNMe}_2]^-$ ), 3.18 (s, 6H,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ), 3.28+3.29 (s, 9H,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+ + [\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NHCHNMe}_2]^-$ ), 5.27 (s, 1H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NHCHNMe}_2]^-$ ), 7.45 (s, 1H,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ), 8.15 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 12$  Hz, 1H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NHCHNMe}_2]^-$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -12.8 (s, 6B, B1-6/7-12), -13.7 (s, 6B, B7-12/1-6).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 35.9 (s,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ), 39.5 (s,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ), 44.6 (s,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ), 46.4 (s,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ).

ESI-MS [neg. Modus,  $m/z$ ]: gefunden = 1081.2519 (ber. = 1081.2792;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ).

IR (Diamant ATR) von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ :  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3340 (w, v (N-H)), 3033 (vw), 2935 (vw), 2820 (vw), 1706 (sh, s, v (N=C),  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ ) 1686 (vs, v (N=C),  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ), 1490 (m), 1435 (sh, w), 1425 (m), 1403 (m), 1369 (m), 1325 (sh, w), 1282 (w), 1230 (w), 1167 (m), 1112 (s), 1057 (w), 1000 (sh, s), 986 (vs), 968 (sh, s), 904 (vw), 868 (w), 843 (vw), 734 (w), 688 (m), 666 (m), 639 (sh, w), 622 (vw), 596 (vw), 578 (vw), 494 (m), 467 (m), 452 (vs), 430 (vs), 412 (m).

Raman von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$ :  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2944 (m), 2821 (w), 1419 (m), 1151 (w), 1110 (w), 860 (w), 617 (w), 407 (w), 196 (vs).

#### **Na[B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]**

0.50 g (0.32 mmol, 1.0 Äq.) Na[B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(NH<sub>3</sub>)] und 0.05 g (1.25 mmol, 3.9 Äq.) NaH (60 % Dispersion in Mineralöl) wurden in vier Milliliter wasserfreiem DMF gelöst (Achtung Gasentwicklung!) und für 20 Minuten bei leicht erhöhter Temperatur gerührt. Anschließend wurden 0.2 ml (0.23 g, 2.1 mmol, 6.6 Äq.) Dimethylcarbamoylchlorid gelöst in einem Milliliter wasserfreiem DMF bei 40°C langsam über zehn Minuten zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 17 Stunden bei 50 °C gerührt und es wurden zusätzliche 0.07 g (1.75 mmol, 5.5 Äq.) NaH und 0.2 ml (0.23 g, 2.1 mmol, 6.6 Äq.) Dimethylcarbamoylchlorid hinzugefügt.

Das Gemisch wurde für weitere 18 Stunden gerührt und das Produkt durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -2.6$  (s, 0.25B,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ),  $-8.5$  (s, 0.5B,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ ),  $-16.3$ ,  $-17.4$  (s, 10B,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-/[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ ),  $-21.5$  (s, 0.27B,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ).

ESI-MS [neg. Modus,  $m/z$ ]: gefunden = 771.0184 (ber. = 771.0441;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ ), 1598.0484 (ber. = 1598.1386;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]^-$ ).

### 3.6.4 Formamidofunktionalisierte Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ (X = F-I)

#### **$[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$**

0.04 g (0.08 mmol, 1.0 Äq.)  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  und 0.01 g (0.15 mmol, 1.9 Äq.) KOH (85 %) wurden in 20 ml heißem Wasser gelöst und für 60 min bei 90 °C gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und 0.05 g (0.16 mmol, 2.0 Äq.)  $[\text{N}(\text{nBu})_4]\text{Br}$  gelöst in wenig Wasser wurde tropfenweise hinzugefügt. Das Gemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen ( $4 \times 10$  ml) und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.05 g (0.06 mmol, 75%) von  $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$  als gelben Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.01$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz, 24H,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 1.39 (sext,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz, 16H,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 1.64 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 3.12 (m, 16H,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 5.14 (s br, 1H,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ ), 8.10 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 12$  Hz, 1H,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -15.7$  (s, 1B,  $B1/12$ ),  $-17.0$  (s, 10B,  $B2-11$ ),  $-31.2$  (s, 1B,  $B12/1$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 13.8$  (s,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 20.3 (s,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 24.3 (s,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 59.4 (s,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 168.0 (s,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ ).  $^{19}\text{F}$  NMR (376.42 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -268.4$  (m, 5F,  $F2-6$ ),  $-265.7$  (q,  $^1J_{\text{F-B}} = 105$  Hz, 1F,  $F12$ ),  $-264.8$  (m, 5F,  $F7-11$ ).

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3382 (vw,  $\nu$  (N-H)), 2964 (m,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 2938 (m,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 2878 (m,  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$ ), 1673 (s,  $\nu$  (C=O)), 1473 (m), 1382 (w), 1350 (w), 1220 (vs,  $\nu$  (B-F)) 1100 (sh, vw), 1065 (w), 1034 (w), 927 (vw), 882 (m), 793 (w), 745 (m), 724 (vs,  $\delta$  (B-F)), 685 (m), 660 (w), 628 (m), 555 (vw), 454 (vw).

ESI-MS [neg. Modus,  $m/z$ ]: gefunden = 191.5489 (ber. = 191.5583;  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ ), 625.3730 (ber. = 625.4010;  $[\text{N}(\text{nBu})_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^-$ ).



#### **[PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHC(O)H)]**

0.27 g (0.39 mmol, 1.0 Äq.) [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH][B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)] wurde in zehn Milliliter Wasser suspendiert und 0.05 g (0.76 mmol, 1.9 Äq.) KOH (85 %) wurden hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde auf 90 °C erhitzt und für eine Stunde gerührt. Die noch heiße Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in zehn Milliliter Wasser gelöst und 0.30 g (0.80 mmol, 2.1 Äq.) [PPh<sub>4</sub>]Cl gelöst in wenig Wasser wurde tropfenweise hinzugefügt. Das Gemisch wurde für zehn Minuten gerührt, filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen (3 × 5 ml). Der Rückstand wurde in heißem Ethanol suspendiert und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde erneut filtriert, der Rückstand mit Ethanol gewaschen (3 × 5 ml) und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.25 g (0.20 mmol, 51 %) von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHC(O)H)] als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (600.27 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 4.81 (s, 1H, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(NHC(O)H)]<sup>2-</sup>), 7.70-7.80 (m, 32H, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 7.94-7.97 (m, 8H, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 8.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 18 Hz, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(NHC(O)H)]<sup>2-</sup>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -12.7, -13.11 (s, 11B, B<sub>12/1</sub> + B<sub>2-11</sub>), -15.6 (s, 1B, B<sub>1/12</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.95 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 118.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 89.1 Hz, C<sub>ipso</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 131.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13.6 Hz, C<sub>ortho</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 133.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 10.6 Hz, C<sub>meta</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 136.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 3.0 Hz, C<sub>para</sub>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 165.6 (s, [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(NHC(O)H)]<sup>2-</sup>, detektiert durch <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C COSY). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (242.98 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 22.9 (s, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3362 (vw, ν (N-H)), 3064 (w), 1678 (s, ν (C=O)), 1586 (m), 1484 (m), 1438 (s), 1356 (m), 1340 (w), 1314 (w), 1274 (m, ν (N-C)), 1188 (w), 1154 (w), 1107 (s), 1028 (s, ν (B-Cl)), 997 (s), 848 (vw), 756 (m), 720 (vs), 687 (vs), 615 (w), 524 (vs), 455 (m).

ESI-MS [neg. Modus, m/z]: gefunden = 281.3926 (ber. = 281.3947; [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHC(O)H)]<sup>2-</sup>), 536.8026 (ber. = 536.7961; [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup>), 586.7826 (ber. = 586.7730; Na[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHC(O)H)]<sup>-</sup>), 902.9226 (ber. = 902.9146; [PPh<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NHC(O)H)]<sup>-</sup>).

#### **M[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(NHC(O)H)]** (M = [N(*n*Bu)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

0.08 g (0.07 mmol, 1.0 Äq.) [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CH][B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)] und 0.01 g (0.15 mmol, 2.1 Äq.) KOH (85 %) wurden in 40 ml heißem Wasser gelöst und für 60 min bei 90 °C gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert. 0.05 g (0.16 mmol, 2.0 Äq.) [N(*n*Bu)<sub>4</sub>]Br (Nutzung von [PPh<sub>4</sub>]Cl liefert das entsprechende [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> Salz) gelöst

in wenig Wasser wurden tropfenweise dem Filtrat hinzugefügt. Das Gemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen ( $3 \times 5$  ml) und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.06 g (0.04 mmol, 57%) von  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$  als farblosen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.01$  (t, 24H,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ ), 1.40 (sext, 16H,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ ), 1.64 (m, 16H,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ ), 3.12 (m, 16H,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ ), 4.78 (s br, 1H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ ), 8.59 (d,  $^3J = 12$  Hz, 1H,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.3$  (s,  $B1/12$ ), -13.1, -13.5 (s,  $B12/1 + B2-11$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 13.8$  (s,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ ), 20.3 (d,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ ), 24.3 (s,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ ), 59.4 (t,  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ ), 166.5 (s,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ ).

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3350 (vw,  $\nu$  (N-H)), 3057 (w), 1676 (s,  $\nu$  (C=O)), 1586 (m), 1483 (m), 1437 (s), 1355 (m), 1314 (w), 1266 (m,  $\nu$  (N-C)), 1185 (m), 1165 (w), 1107 (s), 1072 (w), 996 (s,  $\nu$  (B-Br)), 982 (s), 846 (vw), 755 (m), 721 (vs), 690 (vs), 617 (w), 524 (vs), 451 (s), 415 (m).

ESI-MS [neg. Modus,  $m/z$ ]: gefunden = 526.0885 (ber. = 526.1131;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ ).

### **$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$**

Da das  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHCHNMe}_2)]$  nicht in reiner Form isoliert werden konnte, wurden geringe Mengen des Produktgemisches mit Natriumhydroxid in Wasser erhitzt. Intention dabei war es, die Spaltung von Dimethylamin zum Formamid auch im Falle des iodierten Derivates zu beobachten. Das gewünschte  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]$  wurde mittels Massenspektrometrie identifiziert.

ESI-MS [neg. Modus,  $m/z$ ]: gefunden = 771.0079 (ber. = 771.0441;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ ), 784.9979 (ber. = 785.0423;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ ), 1543.0079 (ber. = 1543.0948;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{NH}_3]^+$ ).



## 4. Synthese von *S*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

### 4.1 Einleitung

*Closo*-Dodecaborate, welche über einen Schwefelsubstituenten verfügen, sind nicht so zahlreich wie die *N*-substituierten Vertreter. Das wohl am besten untersuchte Anion ist das Thiol  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SH})]^{2-}$ , welches erstmals in den sechziger Jahren von KNOTH<sup>[121]</sup> durch Reaktion des Stammanions  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  dargestellt wurde. Bessere Ausbeuten konnten später durch Reaktionen mit Thiocarbonylverbindungen<sup>[122]</sup> oder auf elektrochemischem Wege mit Thioharnstoff<sup>[123]</sup> erreicht werden. Dieses Anion und dessen Derivate sind die meist genutzten *closo*-Dodecaborate in der BNCT (boron neutron capture therapy) zur Bekämpfung von Tumoren.<sup>[124]</sup> Durch Reaktion mit Dimethylsulfid konnte auch eine geschützte Mercaptogruppe in  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SMe})]^{2-}$  eingeführt werden.<sup>[121]</sup>

Pseudohalogenide wie im Thiocyanat  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  konnten bereits durch direkte Reaktion mit begrenzt lagerbarem Dirhodan  $(\text{SCN})_2$  dargestellt werden.<sup>[125]</sup> Eine verbesserte Syntheseroute in Wasser mit *in situ* erzeugtem Dirhodan aus  $\text{KSCN}$  und  $\text{CuCl}_2$  erleichterte die Synthese deutlich.<sup>[102]</sup> Des Weiteren konnten über den Schwefel mittels Alkylketten eine große Vielzahl an weiteren Funktionen angebracht werden, welche für weiterführende biologische Anwendungen von großem Interesse waren.<sup>[126]</sup> Über S-S-Disulfidbrücken konnten zudem zwei Dodecaborat-Einheiten miteinander verknüpft werden, um den Zugang zu Tetraanionen wie  $[\text{B}_{24}\text{H}_{22}\text{S}_2]^{4-}$  zu legen.<sup>[127]</sup>

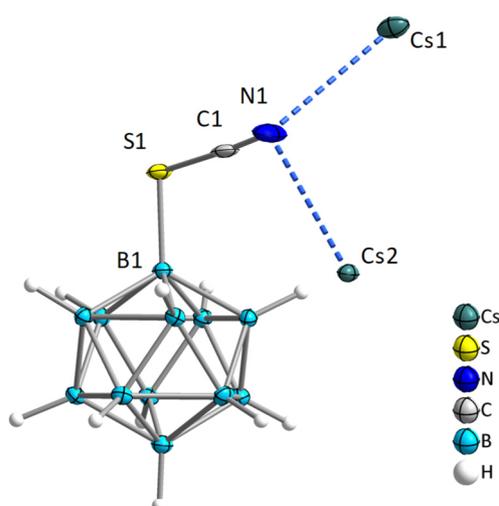
Im Folgenden wird der Fokus auf die erstmalige Synthese von halogenierten Thiocyanatofunktionalisierten Anionen sowie der Darstellung der unbekanntenen Sulfoderivate gelegt. Die Zahl der *S*-substituierten *closo*-Dodecaborate wird damit deutlich erweitert und deren Eigenschaften werden erstmals beschrieben.

## 4.2 Thiocyanatofunktionalisierte Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ (X = H, Cl, Br, I)

Ausgehend von dem monothiocyanierten *closo*-Dodecaborat  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  sollten die Wasserstoffatome durch geeignete Reaktionen gezielt gegen Halogene (F - I) ausgetauscht werden. Es sollten möglichst reine Verbindungen synthetisiert werden, die für künftige Folgereaktionen und Gasphasenuntersuchungen geeignet sind. Einige Teile dieser Arbeit wurden von LISA P. MEIER<sup>[128]</sup> im Rahmen ihrer Bachelorarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt.

### 4.2.1 Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$

Die Darstellung des monothiocyanierten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  Anions erfolgte analog zur im Jahr 2010 publizierten Vorschrift.<sup>[102]</sup> Dabei wurde das Stammanion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  in Wasser mit *in situ* erzeugtem Dirhodan  $(\text{SCN})_2$  umgesetzt und das Produkt als Cäsiumsalz isoliert. Bereits im Jahr 1995 wurde von SIVAEV et al.<sup>[129]</sup> die Struktur des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  veröffentlicht. Da diese jedoch nur von mäßiger Qualität war und zudem in der falschen Raumgruppe gelöst wurde ( $Pna2_1$ ) wurden für spätere Vergleiche eigene Einkristalle durch Kristallisation aus Wasser gezüchtet und röntgenographisch vermessen. Als Ergebnis konnte die gleiche Kristallstruktur erhalten werden, dieses Mal jedoch korrekt gelöst (siehe Abbildung 69).



**Abbildung 69:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Das Salz kristallisiert solvensfrei im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma*. Aufgrund des Vorliegens eines Dianions beträgt das Anion- zu Kationverhältnis eins zu zwei. Die interessanten Bindungsparameter sind in Tabelle 9 festgehalten.

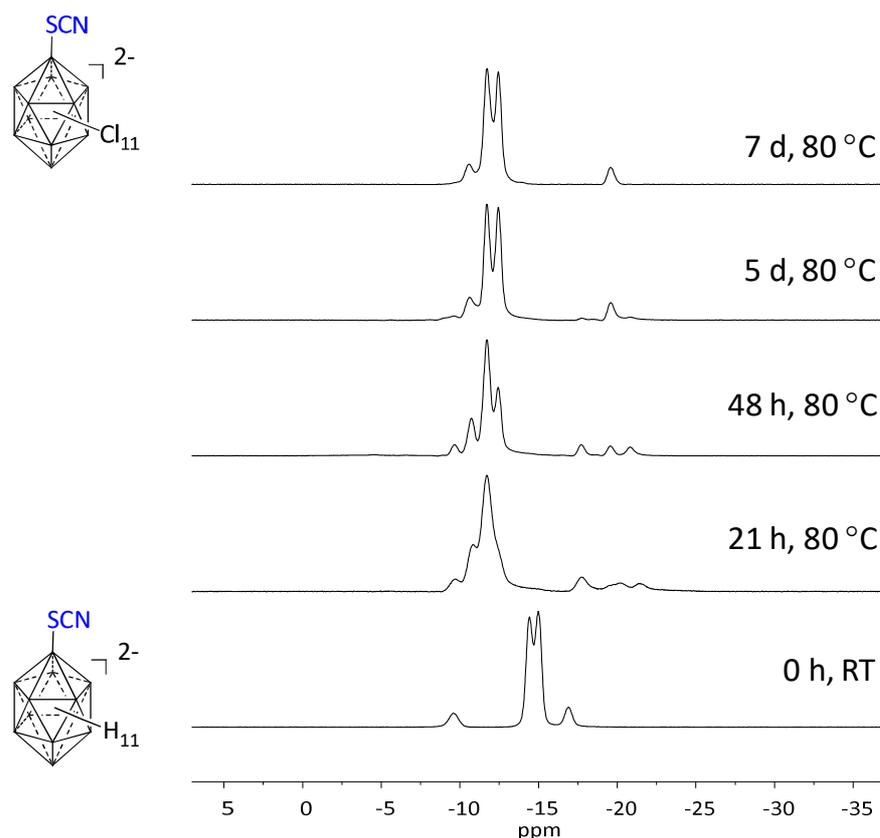
Tabelle 9: Bindungsparameter der Thiocyanatofunktion in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ .

Parameter	<i>d</i> [pm]	Parameter	∠ [°]
B1-S1	178.4(3)	B1-S1-C1	100.27(17)
S1-C1	165.9(3)	S1-C1-N2	176.6(3)
C1-N1	115.0 (4)		

### 4.2.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$

Für den vollständigen Austausch der Wasserstoffatome des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  gegen Chlor wurden mehrere Vorgehensweisen untersucht:

Reaktionen, die in wässrigen Lösungsmitteln durchgeführt wurden, führten zur Zersetzung bzw. Oxidation der Thiocyanatofunktion (siehe Kapitel 4.3). Einleiten von Chlorgas in wasserfreie Lösungsmittel wie Acetonitril, Chloroform und Tetrachlorethan führten nur teilweise zur vollständigen Chlorierung und benötigte lange Reaktionszeiten. Zielführend und deutlich simpler hinsichtlich der Reaktionsführung war die Synthese in einem 1:1 Gemisch aus wasserfreiem Acetonitril und Sulfurylchlorid. Das Sulfurylchlorid fungierte hierbei sowohl als Lösungsmittel, als auch als Reaktand. Diese Reaktionen wurde bereits für die Chlorierung, die das perhalogenierten  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  lieferte, von O. OZEROV<sup>[91]</sup> eingeführt und für die hier beschriebene Synthese übernommen.



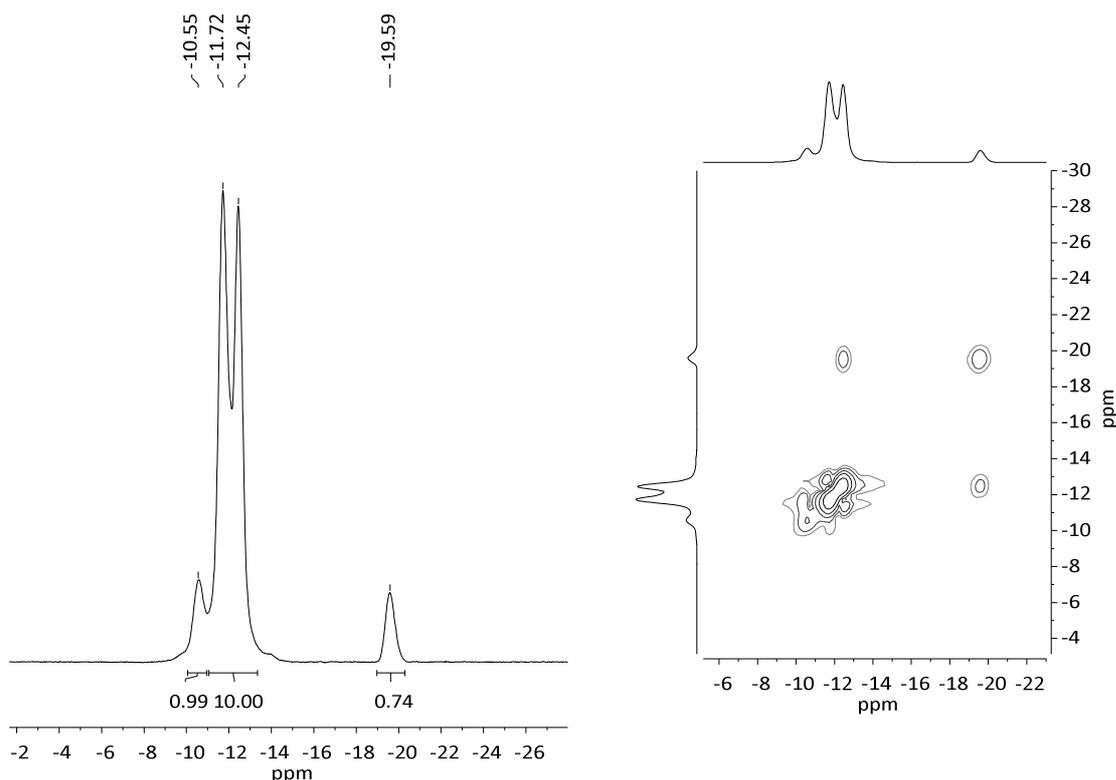
**Abbildung 70:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Reaktionsverlaufes über die Zeit der Chlorierung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  in einem Gemisch aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Der Reaktionsfortschritt der Chlorierung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  konnte gut mittels  $^{11}\text{B}$  Kernspinresonanzmessungen verfolgt werden (siehe Abbildung 70). Bereits nach einer Reaktionszeit von 21 Stunden war das eingesetzte Startmaterial vollständig verbraucht und es liegen partiell chlorierte Anionen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x(\text{SCN})]^{2-}$  vor. Nach insgesamt sieben Tagen konnte ein vollständiger Reaktionsumsatz zum gewünschten undecachlorierten Derivat beobachtet werden. Unter Zuhilfenahme der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren konnte aufgrund der fehlenden B-H-Kopplungen die Abwesenheit von B-H-Bindungen bestätigt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigem  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  konnte das Produkt aus heißem Wasser als Tetraphenylphosphoniumsalz in Ausbeuten von 67 % gefällt werden.

Das dargestellte  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  konnte mittels NMR-, IR-, Raman-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristallröntgendiffraktometrie vollständig charakterisiert werden. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale des  $[\text{PPh}_4]^+$  Kations. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Signale für ein substituiertes *closo*-Dodecaborat, in welchem sich ein Substituent von den übrigen unterscheidet (siehe Abbildung 71).



#### 4 Synthese von *S*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten



**Abbildung 71:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$ .

Es sind vier Signale mit einem Integralverhältnis von 1 : 5 : 5 : 1 zu beobachten. Die zwei kleineren Signale bei  $\delta = -10.6$  und  $-19.6$  können entweder dem Boratom B1 oder B12 zugeordnet werden. Dementsprechend vertreten die größeren Signale ( $-11.7$ ,  $-12.5$  ppm) die beiden Fünfringe B2-6 bzw. B7-11. Das Korrelationsspektrum (rechts) bestätigt die Zugehörigkeit aller Signale zu genau einer Verbindung. Eine genauere Zuordnung der einzelnen Signale konnte leider nicht erfolgen, da keine Korrelation vom B1 zum SCN-Substituenten gemessen werden konnte.

Schwingungsspektroskopische Messungen zeigen die Anwesenheit der Thiocyanatofunktion (siehe Abbildung 72). Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung ist im IR Spektrum bei  $2148\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, während diese im Raman leicht verschoben ( $2152\text{ cm}^{-1}$ ) auftritt. Die übrigen Signale sind dem Kation und dem Anion zuzuordnen, was mit dem Spektrum von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  größtenteils übereinstimmt.

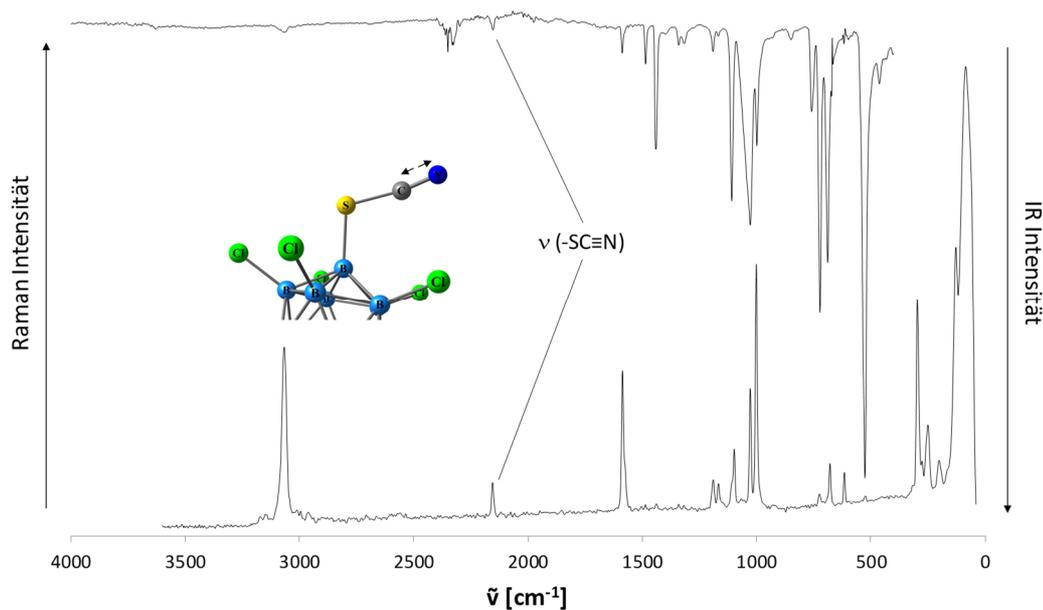


Abbildung 72: IR- und Raman-Spektren von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$ .

Auch das Massenspektrum (Abbildung 73) bestätigt die erfolgreiche Bildung des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ . Es ist sowohl das Dianion bei  $m/z = 288.8843$  (ber. = 288.8729), als auch die Ionenpaare mit  $\text{Na}^+$  bei  $m/z = 600.7543$  (ber. = 600.7345) und mit  $[\text{PPh}_4]^+$  bei 916.9044 (ber. = 916.8764) zu sehen.

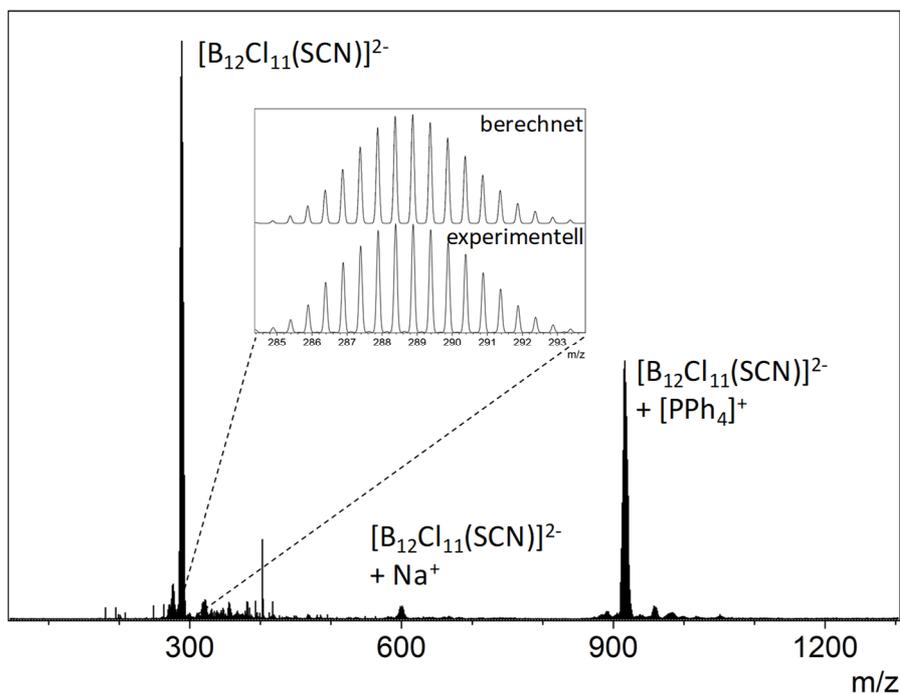


Abbildung 73: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$ .

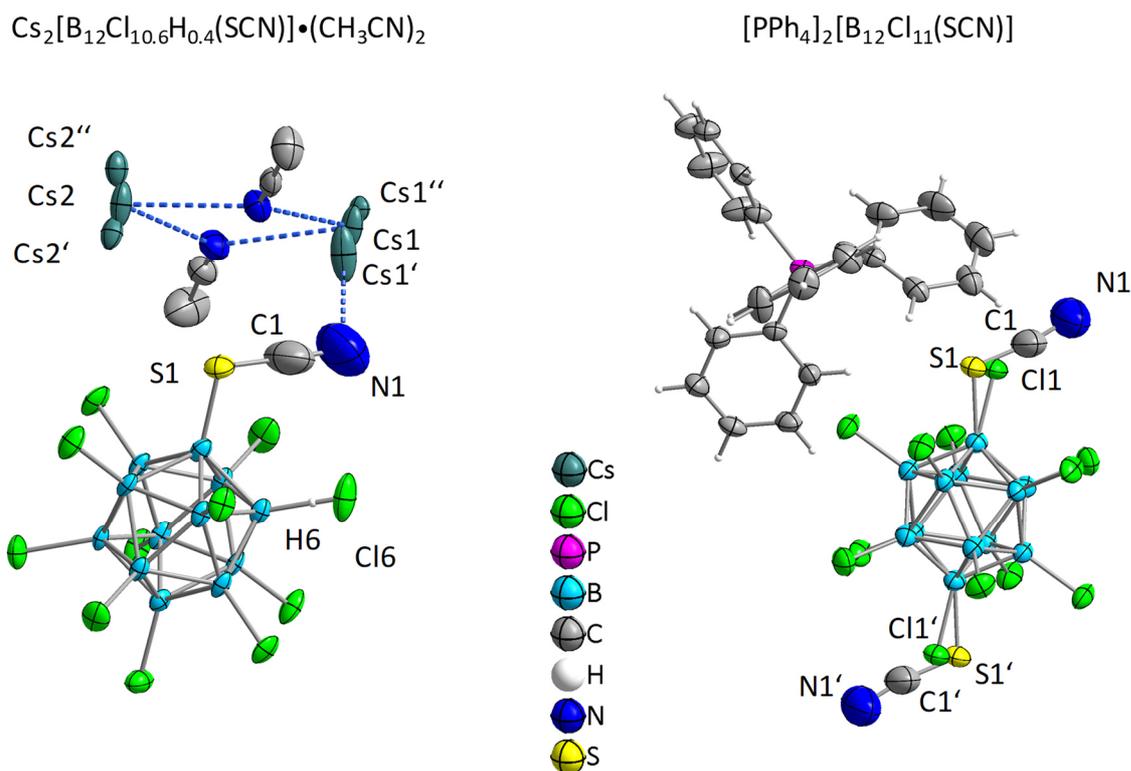
Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Der



#### 4 Synthese von *S*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

Ausschnitt der Kristallstruktur (Abbildung 74) zeigt das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  als Cäsiumsalz (links) sowie als  $[\text{PPh}_4]^+$  Salz (rechts).

Die Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10.6}\text{H}_{0.4}(\text{SCN})] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  kristallisiert mit eingebauten Solvensmolekülen (Acetonitril) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Cäsiumkationen liegen in der Kristallstruktur über drei Positionen fehlgeordnet vor. Dies ist vermutlich durch die Messung bei Raumtemperatur, in welcher sich die  $\text{Cs}^+$  Kationen leicht bewegen, bedingt. Zudem fällt auf, dass jeder Borcluster nicht genau elf Chloratome besitzt, sondern noch ca. mit 0.4 Wasserstoffatomen (10.6 Chloratomen) hydriert vorliegt. Für die Züchtung der Einkristalle des  $\text{Cs}^+$  Salzes wurde eine unvollständig chlorierte Probe aus der Reaktion des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  mit Chlorgas genutzt, was diese Beobachtung erklärt. Aus der Chlorierung mit Sulfurychlorid ist es nicht gelungen, das Cäsiumsalz in hoher Reinheit zu isolieren.



**Abbildung 74:** Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10.6}\text{H}_{0.4}(\text{SCN})] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  (links) und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$  (rechts). Schwingungsellipsoide bei 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeitshalber werden nicht alle Wasserstoffatome gezeigt. Die Thiocyanatfunktion liegt zusammen mit einem Chloratom symmetriebedingt über zwei Positionen fehlgeordnet vor.

Im Gegensatz dazu zeigt das Tetraphenylphosphoniumsalz ein vollständig chloriertes Produkt (Abbildung 74). Dieses kristallisiert ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Aufgrund eines zusätzlichen Inversionszentrums liegt nur ein halbes Anion pro asymmetrischer Einheit vor. Dies führt zu einer symmetrieeerzeugten Fehlordnung



der Thiocyanatofunktion über die 1/12-Position des Borgerüsts. Dabei teilt sich die SCN-Gruppe jeweils einen Platz mit einem Chlorsubstituenten, wobei beide Funktionen eine Besetzungswahrscheinlichkeit von jeweils 50 % besitzen.

**Tabelle 10:** Bindungsparameter der Thiocyanatofunktion in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ .

Parameter	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10.6}\text{H}_{0.4}(\text{SCN})]\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$
B1-S1	186.3(6) pm	184.7(7) pm	178.4(3) pm
S1-C1	158(1) pm	150(2) pm	165.9(3) pm
C1-N1	122(1) pm	120(1) pm	115.0 (4) pm
B1-S1-C1	100.4(4)°	107.8(5)°	100.27(17)°
S1-C1-N2	179(1)°	171(1)°	176.6(3)°

Die wichtigen Bindungsparameter der beiden Strukturen sind in Tabelle 10 aufgelistet. Der B1-S1-C1-Winkel nimmt Werte zwischen 100.4(4)° und 107.8(5)° ein. Die SCN-Gruppe ist somit am S gewinkelt. Aufgrund der zwei freien Elektronenpaare am Schwefel S1 entspricht dieses den Erwartungen. Bei Vergleich der beiden Strukturen fällt auf, dass die Bindungslängen in dem  $[\text{PPh}_4]^+$  Salz kleiner als im  $\text{Cs}^+$  Salz sind. Dieser Effekt ist im Falle der S1-C1-Bindung am stärksten (158(1) im Vergleich zu 150(2) pm). Dies lässt sich möglicherweise auf die Fehlordnung des Cäsiumkations in der Struktur des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10.6}\text{H}_{0.4}(\text{SCN})]\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$  zurückführen.

#### 4.2.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$

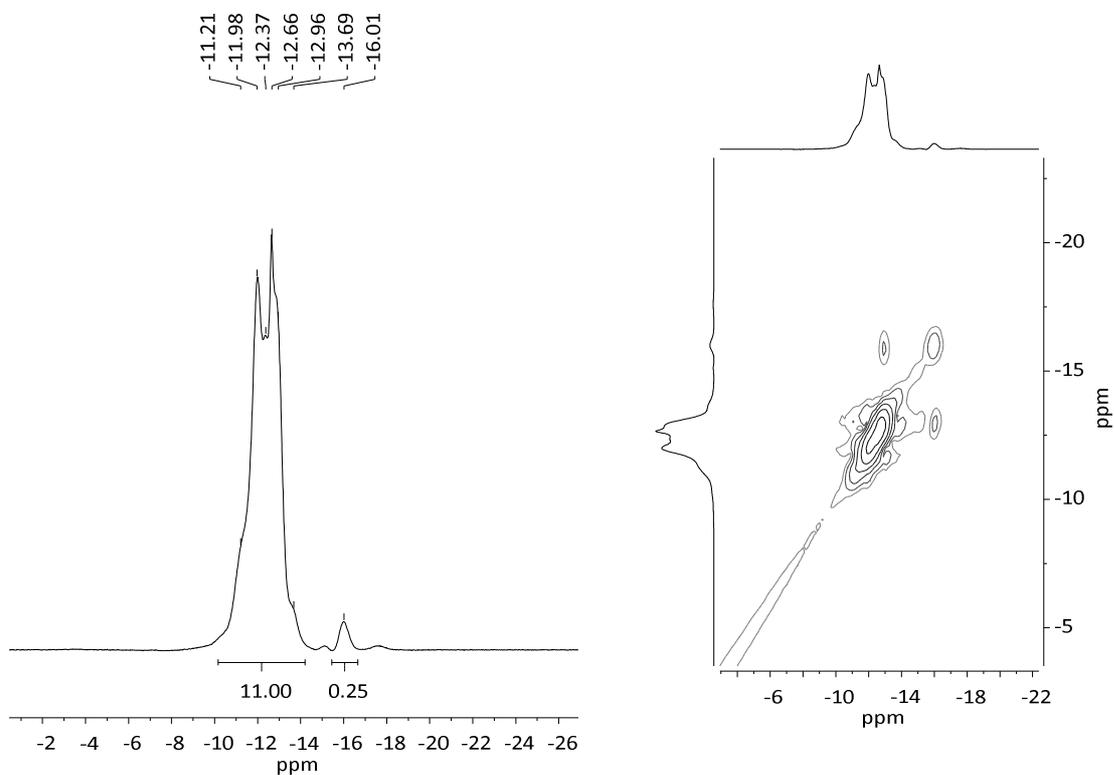
Zur Darstellung des bromierten, thiocyanisierten Derivates wurde  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  im Hochdruckgefäß mit einem Überschuss an Brom in Dichlorethan umgesetzt. Auch bei Verlängern der Reaktionszeit konnte kein vollständiger Reaktionsumsatz beobachtet werden. Durch zusätzliche Zugabe von Aluminiumtribromid, welches für seine katalytischen Eigenschaften bei Bromierungsreaktionen bekannt ist, wurde der Austausch der Hydride gegen Brom weiter vorangetrieben. Allerdings enthält das finale Produkt neben  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  immer noch geringe Mengen an  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}(\text{SCN})]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SH})]^{2-}$ , wie sich durch massenspektrometrische Untersuchungen zeigte. Aus diesen Grund stimmen die Integrale des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums (siehe Abbildung 75) nicht vollständig mit den Erwartungen überein.



#### 4 Synthese von *S*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

Um möglicherweise einen vollständigen Umsatz zu erreichen, wurde das Lösungsmittel gegen Wasser ausgetauscht. In diesem Fall bildete sich jedoch die Sulfonsäure (-SO<sub>3</sub>H) infolge der Oxidation in wässriger Lösung aus (siehe Abschnitt 4.3.2). Trotz mehrerer Versuche konnte schließlich ein Gemisch aus dem gewünschten Produkt [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SCN)]<sup>2-</sup> und dem decabromierten Nebenprodukt [B<sub>12</sub>Br<sub>10</sub>H(SCN)]<sup>2-</sup> erhalten werden.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (Abbildung 75) zeigt mehrere überlagerte Signale im Bereich von -11.2 bis -13.7 ppm sowie ein Singulett bei -16.0 ppm. Aufgrund des Vorliegens eines Gemisches können keine weiteren Aussagen bezüglich der Zuordnungen erfolgen. Im <sup>1</sup>H-gekoppelten Spektrum ist augenscheinlich keine Veränderung gegenüber dem entkoppelten Spektrum zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass ein Großteil des Produktes als perbromiertes [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SCN)]<sup>2-</sup> vorliegt.



**Abbildung 75:** <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN, links) und <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-COSY-NMR-Spektrum ((192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN, rechts) von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SCN)] und Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>10</sub>H<sub>1</sub>(SCN)]).

Diese Vermutung wird durch das aufgenommene Massenspektrum unterstützt. Das Signal mit der höchsten Intensität stellt das gewünschte perbromierte Derivat dar (*m/z* = 533; ber. = 533). Zudem befinden sich noch, wie bereits erläutert, geringe Mengen an [B<sub>12</sub>Br<sub>10</sub>H<sub>1</sub>(SCN)]<sup>2-</sup> (*m/z* = 494; ber. = 494) in der dargestellten Probe.

Langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril bei Raumtemperatur lieferte Einkristalle mit den Zellparametern *a* = 10.1466(6), *b* = 12.0446(7), *c* =



12.7829(9) pm,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 98.804(7)^\circ$ . Obwohl die Qualität der Kristalle sehr gut war, konnte die Struktur lediglich als  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$  verfeinert werden ( $R_1 = 3.63$ ;  $I/\sigma = 30.5$ ). Möglicherweise scheint in dem bromierten Anion die Fehlordnung im Vergleich zum chlorierten Derivat (siehe Abbildung 74) derart stark ausgeprägt zu sein, so dass die Thio-cyanatofunktion statistisch über alle zwölf Positionen der Clustergerüsts fehlgeordnet vorliegt. Dies machte es unmöglich genügend Elektronendichte für die Verfeinerung einer solchen Gruppe zu identifizieren. Aus diesen genannten Gründen wurde auf eine weitere Diskussion der erhaltenen Kristallstruktur verzichtet.

Obwohl das angestrebte Dianion  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  nicht in sehr hoher Reinheit dargestellt werden konnte, konnte das Gemisch dennoch für weitere Gasphasenuntersuchungen verwendet werden (siehe Kapitel 6).

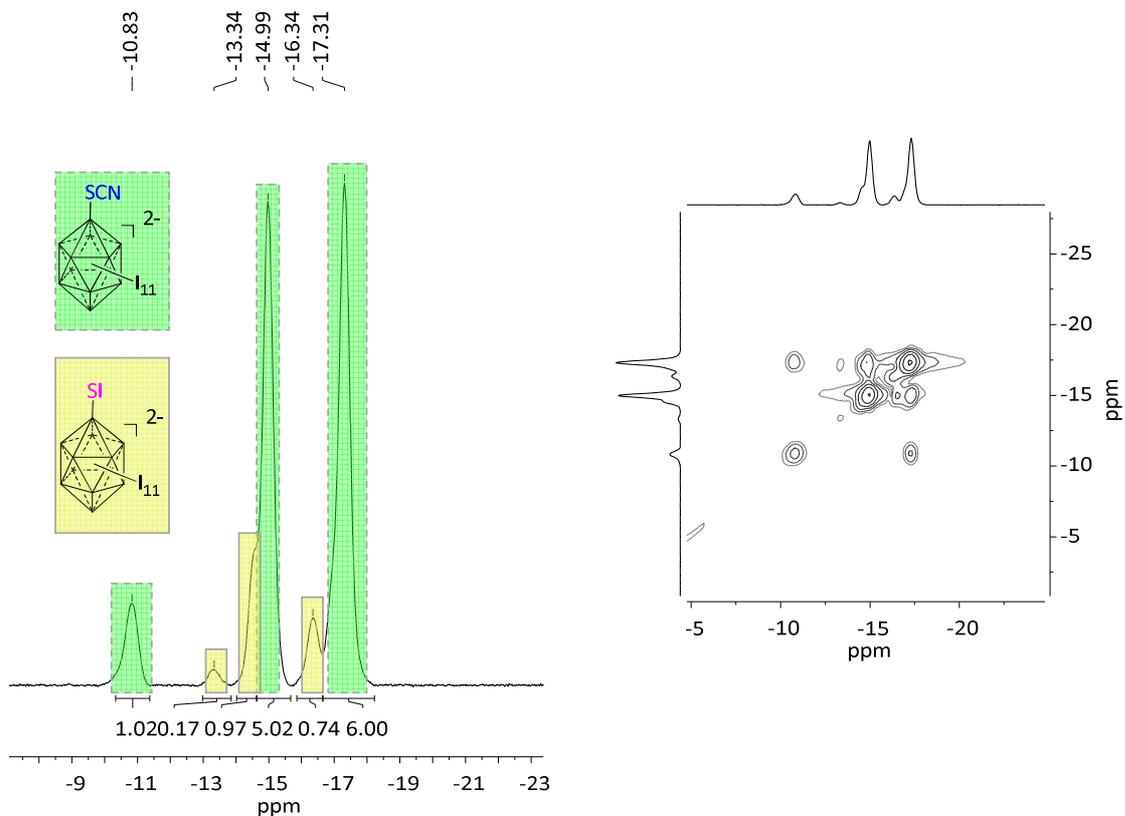
#### 4.2.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$

Das undecaodierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  wurde ebenfalls ausgehend von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  dargestellt. Dabei wurde eine angepasste Synthese von HOLUB<sup>[109]</sup> genutzt, in welcher die Hydride durch Nutzung von  $\text{I}_2$  und  $\text{ICl}$  im Hochdruckgefäß ausgetauscht wurden. Nach drei Tagen bei  $180^\circ\text{C}$  in Dichlorethan als Lösungsmittel wurde eine vollständige Umsetzung beobachtet.

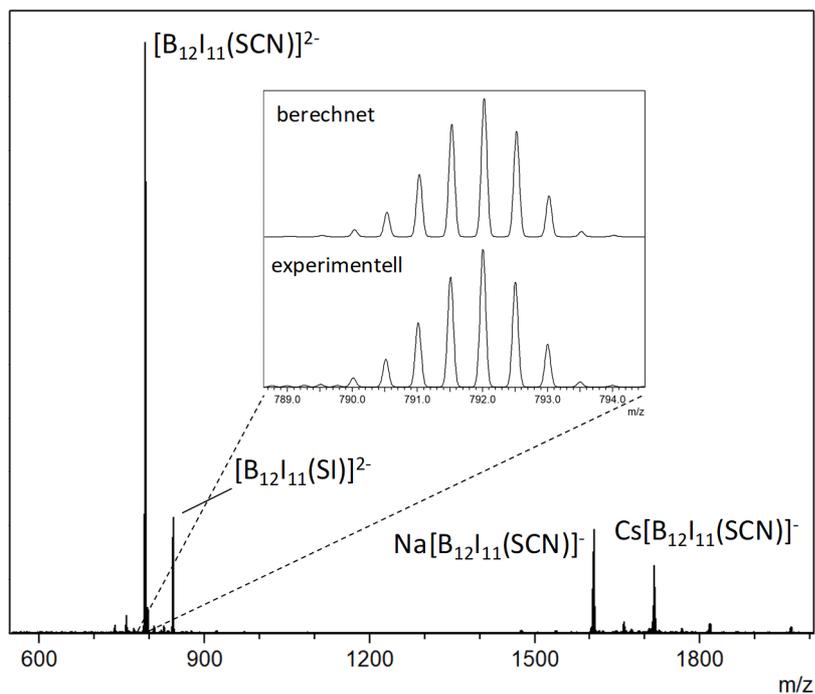
Genauere Analyse des Produktes deutet jedoch auf ein Gemisch zweier Komponenten hin (siehe Abbildung 76). Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigten keine charakteristischen Signale des Anions und werden daher nicht weiter diskutiert. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren sind hingegen zwei Signalsets zu sehen. Die Signale bei  $\delta = -10.8$ ,  $-15.0$  und  $-17.3$  (in grün markiert) können mithilfe von Korrelationsspektren dem angestrebten  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  Anion zugeordnet werden. Diese zeigen eine Intensitätsverteilung von  $1 : 5 : 6$  und können wegen nicht messbarer Korrelationsspektren nicht exakt den Positionen im Borcluster zugeordnet werden. Die übrigen Signale (in gelb markiert) entsprechen einem anderen Anion und koppeln im  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY nicht zu den zuvor beschriebenen Signalen.

Massenspektrometrisch konnte die zweite Komponente identifiziert werden (Abbildung 77).  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  ist als Hauptkomponente deutlich bei  $m/z = 791.9989$  (ber. = 792.0231) zu erkennen. Zudem ist ein weiteres Signal bei  $m/z = 842.4489$  zu beobachten. Es handelt sich um den perhalogenierten Cluster, welcher mit einer Iodsulfanyl-Funktion ( $-\text{SI}$ ) substituiert ist. Dies ist umso erstaunlicher, da nach besten Wissen bisher keine Verbindung bekannt ist,

in welcher eine B-S-I-Einheit vorliegt. Eine genauere Analyse der Bildung des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$  Anions wird in Abschnitt 4.2.5 thematisiert.



**Abbildung 76:**  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$ .



**Abbildung 77:** ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$ .



Die Präsenz der Thiocyanatofunktion kann ebenfalls durch schwingungsspektroskopische Messungen gezeigt werden. Zur Aufnahme von Ramanspektren wurde das  $[\text{PPh}_4]^+$  Salz des Produktes durch Fällung mit  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  aus heißem Wasser dargestellt, da das Cäsiumsalz schlecht streute.

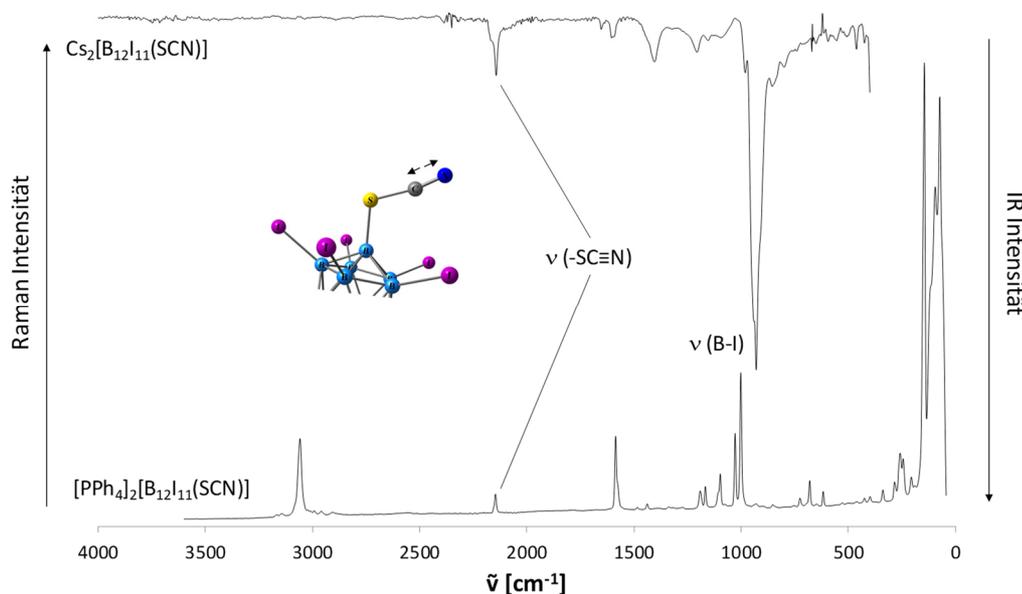
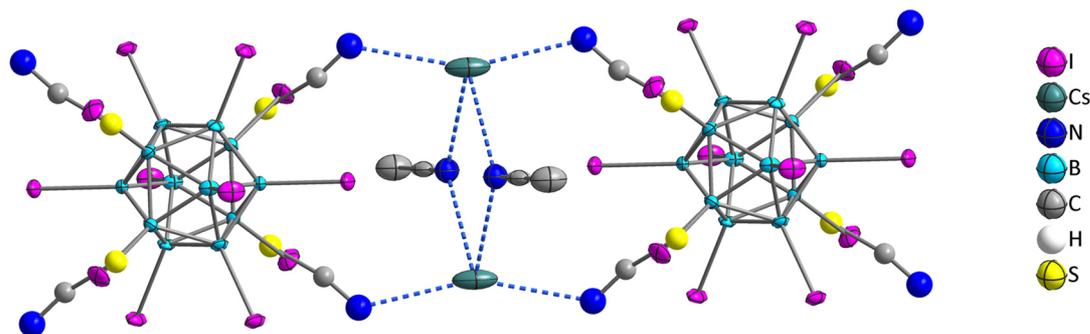


Abbildung 78: IR-Spektrum von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$  (oben) und Raman-Spektrum (unten) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$ .

Die charakteristische Schwingung der Dreifachbindung der Thiocyanatofunktion konnte bei 2143 im IR- und bei 2145  $\text{cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum beobachtet werden. Im Vergleich zum chlorierten Analogon in Abschnitt 4.2.2 liegen die Wellenzahlen um fünf bzw. sieben  $\text{cm}^{-1}$  rot verschoben vor, was möglicherweise auf eine leichte Bindungsschwächung der Dreifachbindung durch die Iodsubstituenten hindeutet.

Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril konnten über Nacht Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Abbildung 79 zeigt einen Ausschnitt der Struktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ . Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $I2/m$ . Das Anion- zu Kationverhältnis beträgt erwartungsgemäß eins zu zwei. Aufgrund der hohen Symmetrie des Kristalls besteht die asymmetrische Einheit lediglich aus einem Viertel des gesamten Anions. Aus diesem Grund ist die Thiocyanatofunktion symmetriebedingt über vier Positionen des Clusters fehlgeordnet.



**Abbildung 79:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ . Die SCN- und I-Substituenten liegen über mehrere Positionen fehlgeordnet vor. Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeitshalber werden die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Der Schwefel der Thiocyanatgruppe konnte nicht anisotrop verfeinert werden.

Die Fehlordnung einer funktionellen Gruppe über den nahezu sphärischen Borcluster konnte schon oft beobachtet werden (siehe Kapitel 3). Aufgrund der starken Fehlordnung der Thiocyanatgruppe wird auf die Diskussion von Strukturparametern verzichtet.

#### 4.2.5 Versuch der Synthese von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$

Bei der Iodierung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  mit  $\text{I}_2$  und  $\text{ICl}$  in Dichlorethan zeigt sich sowohl im NMR-, als auch im Massenspektrum, das unbekannte  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{SI}]^{2-}$  Dianion als Nebenprodukt neben dem  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  als Hauptprodukt. Aus diesem Grund sollte das  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{SI}]^{2-}$  gezielt dargestellt werden. Zunächst wurde dafür das  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  in wässriger gesättigter Kaliumiodid-Lösung mit  $\text{I}_2$  iodiert. Dies lieferte gemäß den Erwartungen keine vollständige Iodierung des Clusters. Durch massenspektrometrische Analyse konnte jedoch eine vollständige Abspaltung der Cyanofunktion der Thiocyanatgruppe beobachtet werden (siehe Abbildung 80).

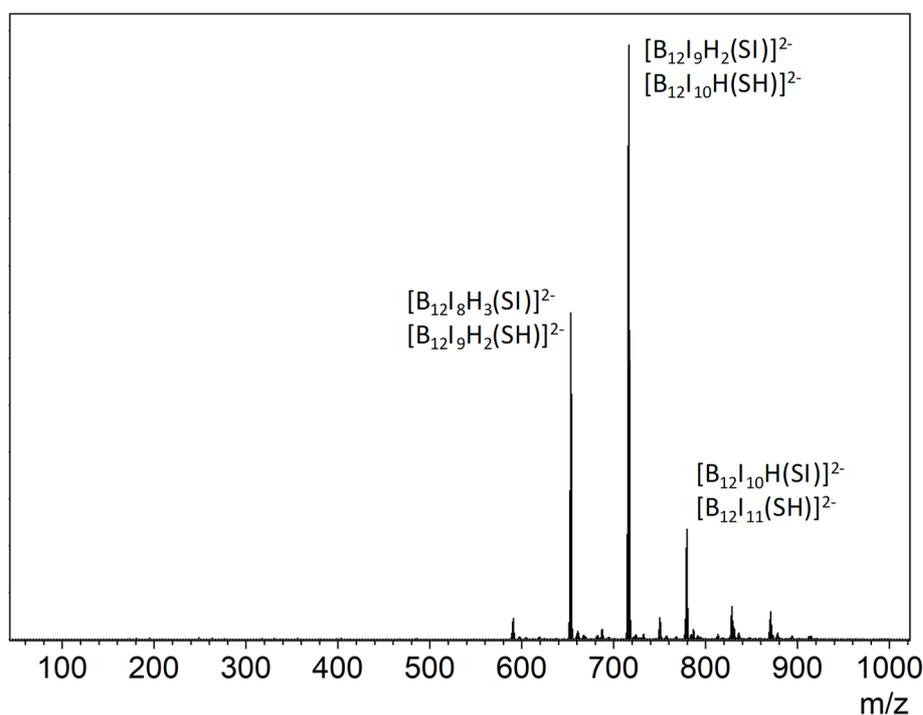


Abbildung 80: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) nach Iodierung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  in wässriger KI-Lösung.

Es sind keinerlei Signale mehr für ein SCN-substituiertes Anion zu sehen. Stattdessen stimmen die Signale mit einer Mercapto (-SH) oder Iodsulfanylgruppe (-SI) überein. Aufgrund der unvollständigen Iodierung des Rohproduktes kann im MS nicht zwischen den beiden Gruppen unterschieden werden. Für eine weiterführende Iodierung wurde das Rohprodukt durch Waschen mit Hexan von überschüssigem Iod befreit und erneut mit einem Gemisch aus Iod und Iodmonochlorid iodiert. Nach Aufarbeitung wurde ein vollständiger Austausch der Hydride gegen Iod erreicht. Hinweis: Die Nutzung des  $[\text{HNEt}_3]^+$ -Salzes des teiliodierten Rohproduktes durch vorherige Fällung mit Triethylammoniumchlorid lieferte bei weiterer Iodierung einen schwarzen unlöslichen Rückstand, der für weitere Analysen unbrauchbar war. Aus diesem Grund wurde das  $\text{Cs}^+$ -Kation des Rohproduktes vor der vollständigen Iodierung nicht ausgetauscht.

Das Massenspektrum (Abbildung 81) zeigt das intensivste Signal bei  $m/z = 842.4896$ , welches dem gewünschten  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$  Dianion (ber. = 842.4731) entspricht. Demnach kann durch vorherige S-CN-Spaltung und anschließender Periodierung die SI-Einheit des iodierten *closo*-Dodecaborates erhalten werden. Des Weiteren können noch weitere Signale im Massenspektrum zugeordnet werden. Neben Resten des Thiols  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SH})]^{2-}$  ( $m/z = 779.5396$ ; ber. = 779.5248) wird auch das Hydroxylierungsprodukt  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{OH})]^{2-}$  ( $m/z = 771.5496$ ; ber. = 771.5362) beobachtet. Dies ist möglicherweise der vorherigen Reaktion in Wasser geschuldet.

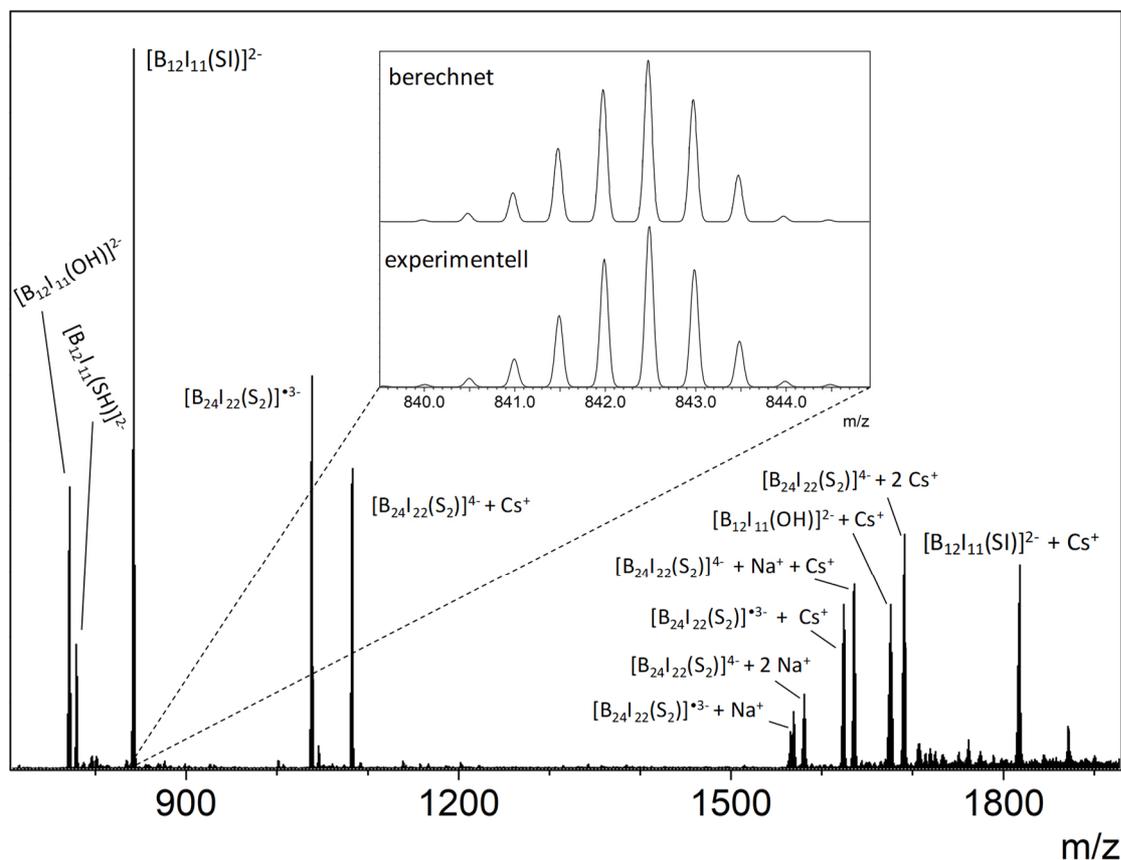
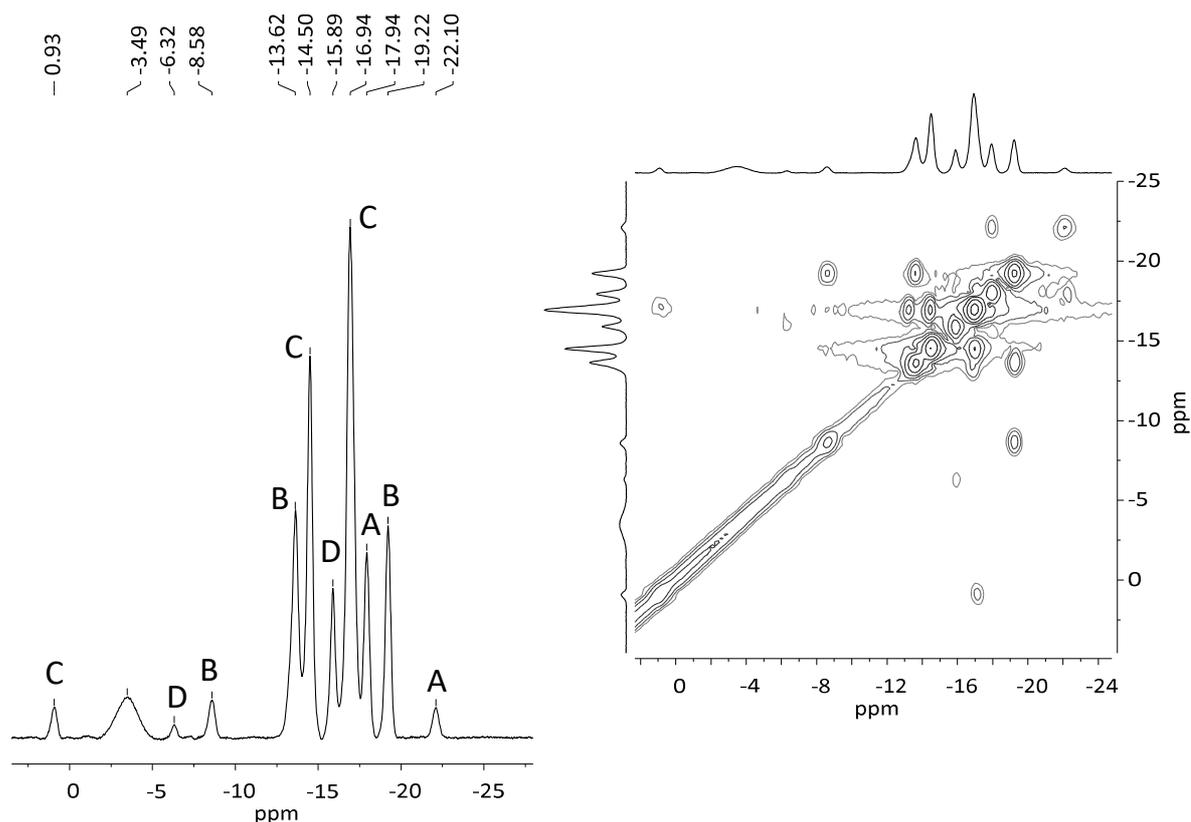


Abbildung 81: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]$  nach vollständiger Iodierung.

Erstaunlich ist, dass die MS-Analysen eine Dimerisierung des iodierten Anions aufzeigen. Es konnten mehrere Signale für das Tetraanion  $[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{4-}$  beobachtet werden (siehe Abbildung 81). In diesem Anion sind zwei  $\text{B}_{12}\text{I}_{11}$ -Einheiten über eine Disulfidbrücke zu einem Dimer verbunden. Dieses Dimer ist bisher nur in einem Patent erwähnt und über die Iodierung des  $[\text{B}_{24}\text{H}_{22}\text{S}_2]^{4-}$  dargestellt worden.<sup>[130]</sup> Zudem ist noch das zugehörige trianionische Radikalanion  $[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{3\cdot-}$  zu erkennen. Durch die sehr große Oberfläche des Dimers, können Radikale wahrscheinlich sehr gut stabilisiert werden, weshalb es, möglicherweise nur im Massenspektrometer, zur Abstraktion eines Elektrons des  $[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{4-}$  kommt. Insgesamt sind folglich laut massenspektrometrischen Untersuchungen vier bzw. fünf verschiedene Borclusteranionen entstanden.

Passend zu den MS-Ergebnissen liefern auch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Abbildung 82) mehrere unterschiedliche Signale. Unter Zuhilfenahme von Korrelationspektren können Signalsets von vier unterschiedlichen Anionen (A, B, C, D) identifiziert werden.

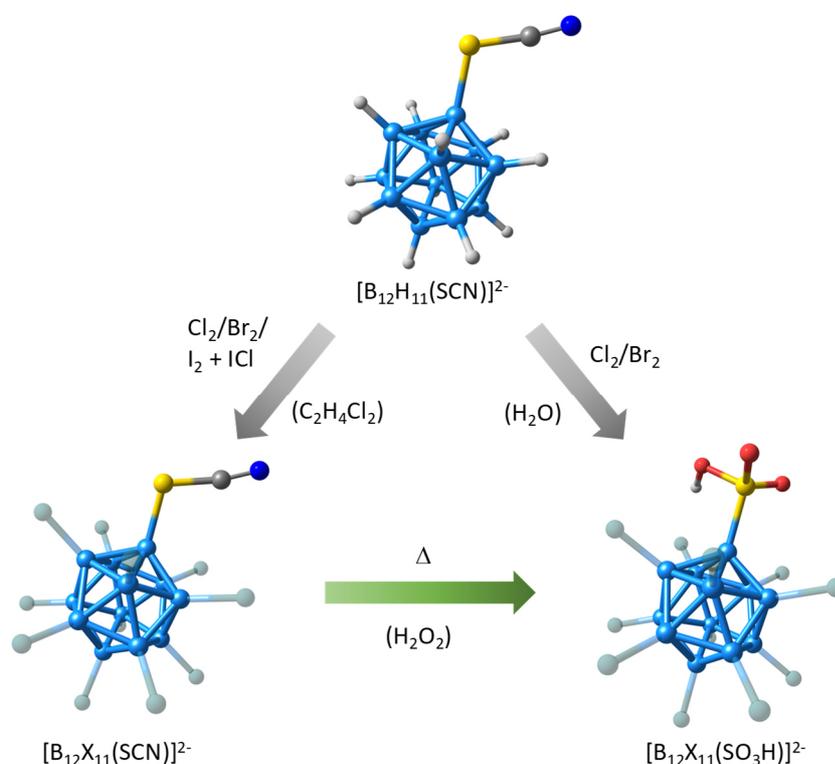


**Abbildung 82:**  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]$  und Nebenprodukten.

Bei Vergleich des Spektrums mit dem des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$  (Abbildung 76), welches mit dem gewünschten  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$  verunreinigt war, könnten die Signale bei 0.9, -14.5 und -16.9 ppm möglicherweise dem  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$  (Verbindung C) zugeordnet werden. Alle übrigen Signale können nicht eindeutig identifiziert werden, stammen jedoch vermutlich von den Anionen, die im Massenspektrum zu sehen sind. Insgesamt scheint sich diese zweistufige Synthese für die Darstellung des SI-substituierten periodierten Dodecaborates aufgrund der Bildung von vielen Nebenprodukten nur bedingt zu eignen.

### 4.3 Sulfofunktionalisierte Dodecaborate $[B_{12}X_{11}(SO_3)]^{3-}$ / $[B_{12}X_{11}(SO_3H)]^{2-}$ ( $X = Cl-I$ )

Die Halogenierungsreaktionen des  $[B_{12}H_{11}(SCN)]^{2-}$  in Kapitel 4.2 wurden ausschließlich in nicht wässrigen Lösungsmitteln durchgeführt. Bei Austausch des Lösungsmittels gegen Wasser fiel auf, dass sich bei den Halogenierungen die Thiocyanatofunktion veränderte und nicht erhalten blieb. Dies konnte für die Reaktionen mit den Halogenen Chlor und Brom beobachtet werden. Es konnte gezeigt werden, dass der Schwefel von Oxidationsstufe -II (in -SCN) nach +IV unter Bildung der Sulfonsäure (-SO<sub>3</sub>H) oxidiert wurde (Abbildung 83).



**Abbildung 83:** Reaktionsschema zur Darstellung der  $[B_{12}X_{11}(SO_3H)]^{2-}$  Anionen. Alle dargestellten Moleküle repräsentieren Dianionen.

Dies lässt den Schluss zu, dass die eingesetzten elementaren Halogene in Wasser nicht nur als geeignete Halogenierungsreagenzien für die *closo*-Dodecaborate, sondern auch als Oxidationsmittel für die SCN-Funktion wirken. Dieses Reaktionsverhalten von Thiocyanatosubstituenten aromatischer Verbindungen in Gegenwart von Halogenen ist für organische Moleküle seit Langem bekannt und nicht unüblich.<sup>[131]</sup> Zusammenfassend ist es gelungen, die bisher unbekanntesulfosubstituierten Dianionen in einer Direktsynthese ausgehend vom  $[B_{12}H_{11}(SCN)]^{2-}$  in Wasser mit elementaren Halogenen (ausgenommen Iod) darzustellen. Dies beschreibt die einfachste Variante. Im Gegensatz dazu führte die Nutzung von Iod in



wässriger Kaliumiodidlösung zwar ebenfalls zur Zersetzung der SCN-Funktion, jedoch nicht zu Bildung der Sulfonsäure. Stattdessen wurde durch Spaltung der S-C-Bindung das Thiol (-SH) erhalten (siehe Abschnitt 4.2.5). Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Oxidationsstärke von Iod im Vergleich zu  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  nicht ausreichte, um den Schwefel zu oxidieren. Dies ist aufgrund der abnehmenden Oxidationskraft der Halogene innerhalb der 17. Gruppe nicht verwunderlich. Bei Fluorierung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  mit elementarem Fluor in Wasser konnte in eigenen Experimenten zwar ebenfalls eine Oxidation des Schwefels beobachtet werden, jedoch zersetzte sich das Dodecaborat vollständig in  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{HSO}_4^-$  Ionen.

Anhand von weiteren Test konnte gezeigt werden, dass sich die Sulfonsäuren zum anderen auch in einer zweistufigen Reaktionssequenz aufbauen lassen. In einer ersten Reaktion können zunächst die undecahalogenierten, monothiocyanierten Anionen aus Abschnitt 4.2 in nicht-wässrigen Lösungsmittelsystemen synthetisiert werden. Gefolgt von einer Postfunktionalisierung konnte die -SCN Gruppe auch nach beendeter Halogenierung durch ein starkes Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid in die Sulfogruppe umgewandelt werden. Dies war auch die einzige Möglichkeit, die Sulfonsäure im Fall des iodierten Derivates darzustellen.

Durch den Erhalt der  $-\text{SO}_3\text{H}$  Gruppe wurde eine Säurefunktion in die zweiwertigen Dodecaborate eingefügt. Da Sulfonsäuren bekanntermaßen eine hohe Azidität besitzen, ist es durch Variieren des pH-Wertes in einigen Fällen gelungen, die Anionen sowohl in protonierter Form als Dianionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  aus sauren Medien, als auch als Trianionen in  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  bei Fällung unter neutralen Bedingungen zu isolieren.

Im Folgenden wird nun auf die Synthesen der neuen Sulfo-Derivate der *closo*-Dodecaborate eingegangen.

#### 4.3.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}/[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$

Für die Synthese des chlorierten Derivates  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  wurde Chlorgas in eine wässrige Lösung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  unter Erhitzen eingeleitet. Bei konstantem Chlorgasfluss variiert die Reaktionszeit je nach Ansatzgröße. Durch NMR Monitoring konnte der Reaktionsverlauf anhand von  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren untersucht werden (siehe Abbildung 84).

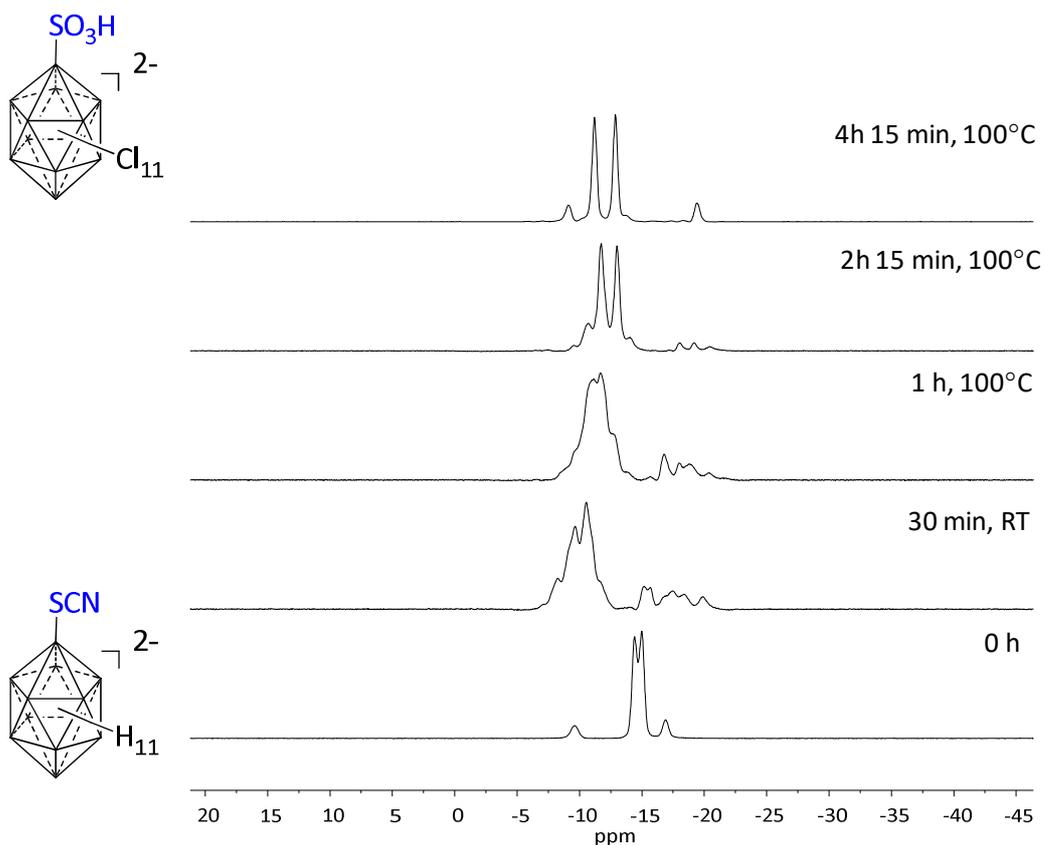


Abbildung 84:  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (192.59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) des Reaktionsverlaufs der Synthese von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  in Wasser.

Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -gekoppelten und -entkoppelten Borspektren zeigt, dass nach ca. vier Stunden nur noch geringe Mengen an B-H-Bindungen vorlagen. Um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten wurde die Reaktionszeit um drei weitere Stunden verlängert. Anschließend konnte das Produkt durch Zugabe von  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$  oder  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  in guter Reinheit isoliert werden.

Kernspinresonanzmessungen bestätigen die Bildung des Sulfo-Derivates. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 85) ist neben den Signalen des Tetraphenylphosphoniumkations im Bereich von 7.97-7.70 ppm ein breites Signal bei  $\delta = 4.61$  mit einem Integral von eins zu beobachten. Dieser Verschiebungsbereich zusammen mit der großen Halbwertsbreite deuten auf ein acides Proton hin, welches an ein Heteroatom gebunden ist. Aufgrund des Integralverhältnisses von 40 (Kation) zu eins kann geschlussfolgert werden, dass das Signal vom Proton der Sulfonsäure in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$  stammt.

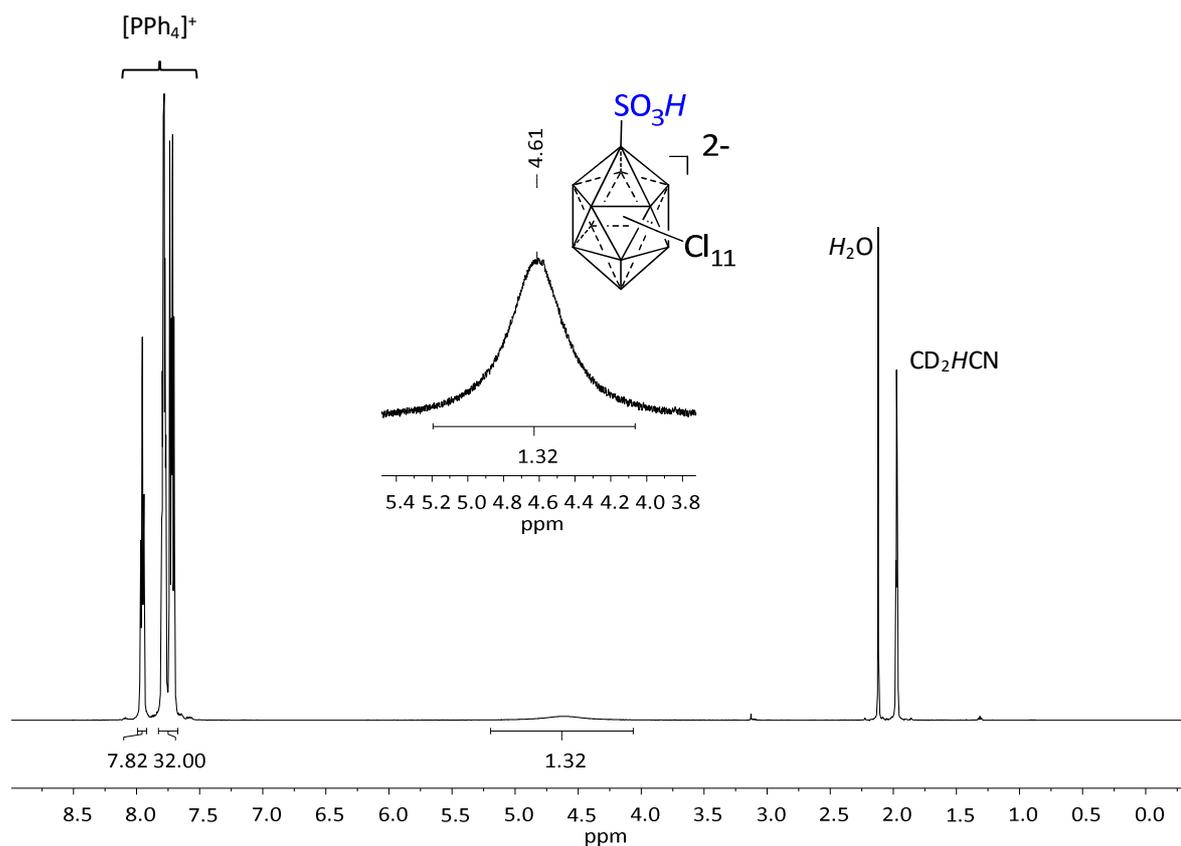
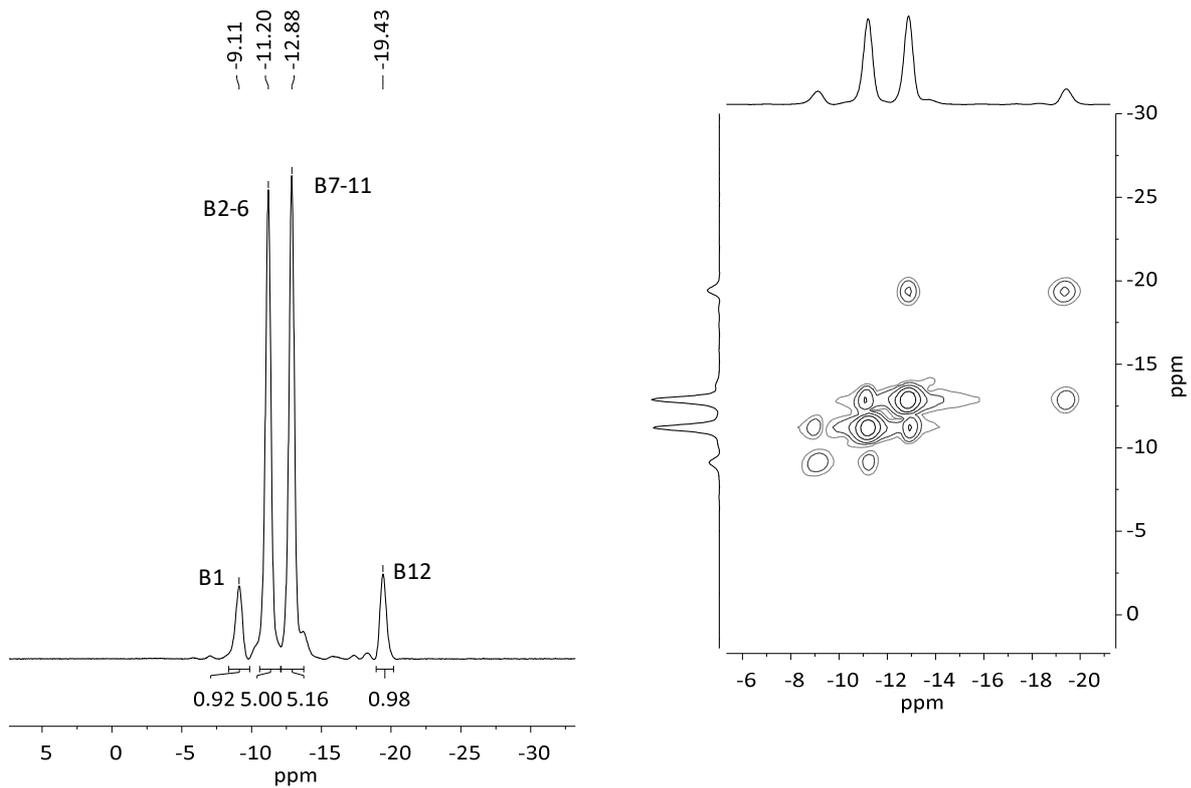


Abbildung 85:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ .

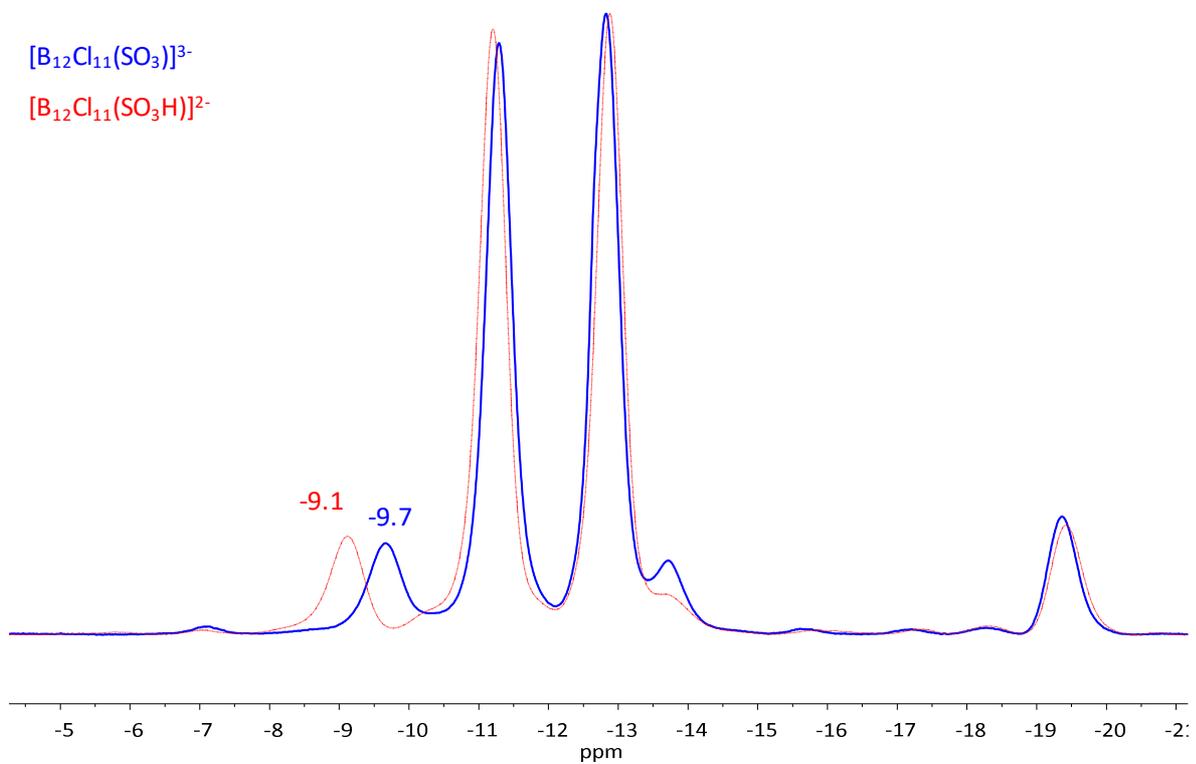
Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 86 zeigt das erwartete Signalmuster mit dem für monosubstituierte Dodecaborate charakteristischen Integralverhältnis von 1 : 5 : 5 : 1. Da Sulfonsäuren für ihren elektronenziehenden Effekt bekannt sind, kann das hochfeldverschobene Signal bei -9.1 ppm möglicherweise dem Boratom B1- $\text{SO}_3\text{H}$  zugeordnet werden. Mit Hilfe zweidimensionaler Spektren konnten die übrigen Signale zugeordnet werden. Anhand der Crosspeaks muss das Signal bei -11.2 ppm dem oberen Fünfring (B2-B6) entsprechen. Diese Boratome koppeln wiederum mit dem unteren Fünfring (B7-B11) bei  $\delta = -12.9$ . Das antipodale Boratom (B12) ist folglich im hochfeldverschobenen Bereich bei -19.4 ppm zu sehen. Um die durchgeführte Zuordnung zu beweisen, wurde der pH-Wert zunächst auf sieben eingestellt und anschließend das Anion aus neutraler Lösung gefällt. Dies lieferte die Sulfonsäure  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  in deprotonierter Form als Sulfonat (für Kristallstruktur siehe Abbildung 89), welche im Vergleich zur protonierten Säure andere  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen zeigte (siehe Abbildung 87).



#### 4 Synthese von *S*-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten



**Abbildung 86:**  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ .



**Abbildung 87:** Vergleich der  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) zwischen protonierter  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  (rot) und deprotonierter Sulfonsäure  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  (blau).

Während die chemischen Verschiebungen der  $^{11}\text{B}$ -Kerne bei der protonierten und der deprotonierten Sulfonsäure in drei Fällen nahezu identisch sind, wird bei dem am weitesten tiefelfverschobenen Signal ein größerer Unterschied beobachtet. Das Signal bei -9.1 ppm verschob sich infolge der Deprotonierung um 0.6 ppm ins hohe Feld. Da sich nur ein Signal veränderte, kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei dieser Resonanz um das Boratom B1 der Sulfonsäure handeln muss, was die bereits beschriebene Zuordnung aller Signale bekräftigt. Die Verschiebung der Resonanz von B1 ins höhere Feld durch die Generierung einer negativen Ladung innerhalb der Sulfonatogruppe ist nicht überraschend, da negative Ladungen dafür bekannt sind, Atomkerne abzuschirmen. Die negative Ladung, die über die Sauerstoffatome delokalisiert ist, besitzt anscheinend einen so weitreichenden Effekt, um eine Verschiebung des Atoms B1 zu verursachen.

Schwingungsspektroskopische Messungen deuten ebenfalls auf die Bildung eines undecachlorierten Sulfoderivates hin. Bei Vergleich mit den berechneten Spektren fallen bezüglich der Schwingungen einer protonierten Sulfonsäure  $-\text{SO}_3\text{H}$  und einer deprotonierten Sulfonsäure (Sulfonat) große Unterschiede auf. Der direkte Vergleich der berechneten Spektren (nur bezogen auf die  $\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3$  Funktion) wird in Tabelle 11 geliefert.

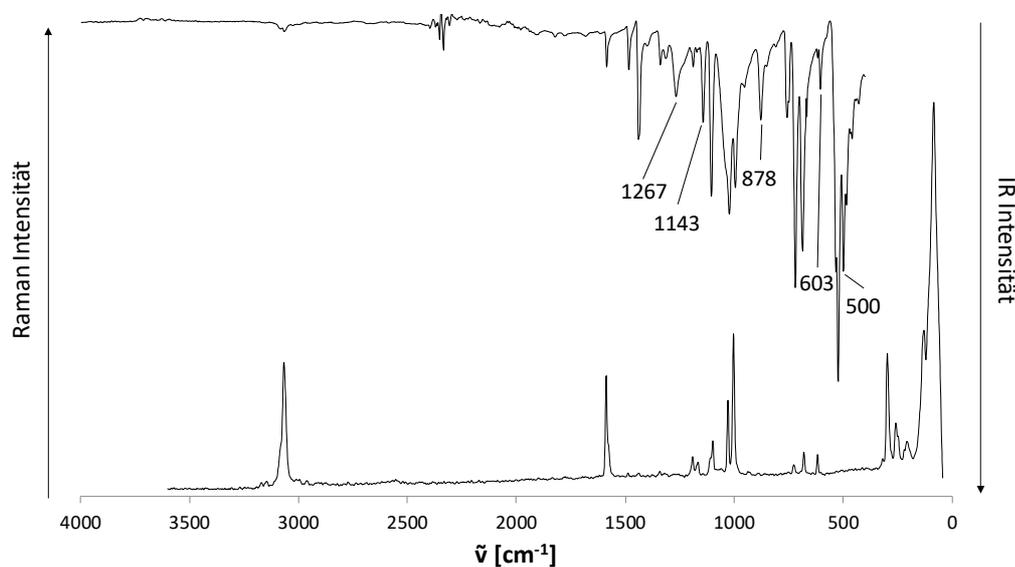


Abbildung 88: IR-Spektrum (oben) und Raman-Spektrum (unten) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ .

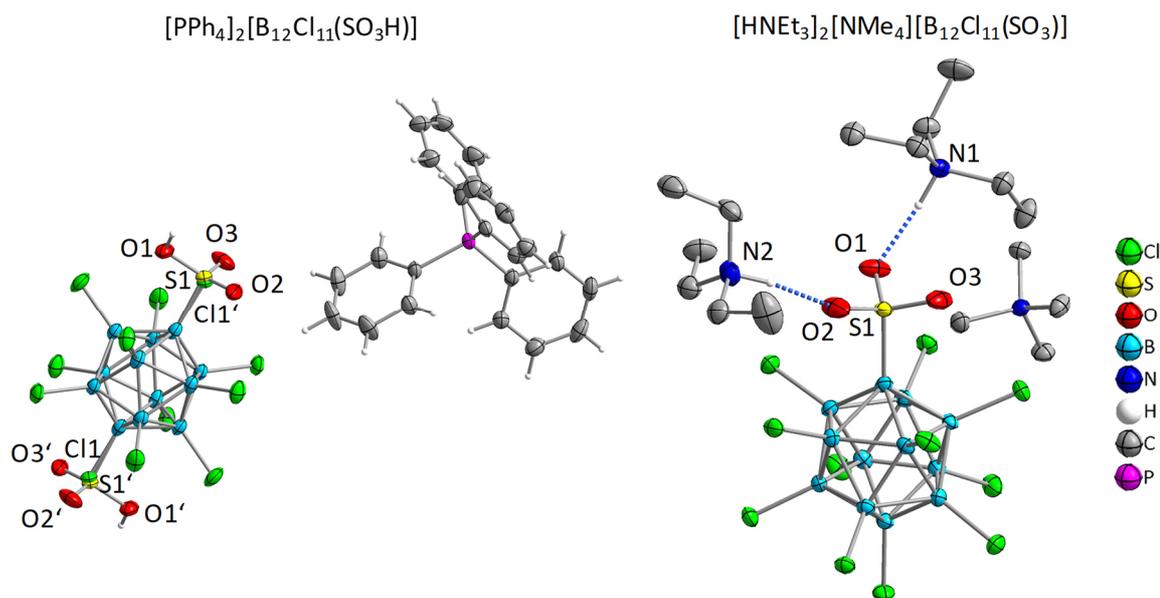
**Tabelle 11:** Vergleich der berechneten IR-Schwingungen (PBE0/def2-TZVPP) der -SO<sub>3</sub>H/SO<sub>3</sub> Funktion in [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>X]<sup>2-/3-</sup> mit den experimentell gemessenen.

IR-Schwingung	[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (SO <sub>3</sub> H)] <sup>2-</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	[B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (SO <sub>3</sub> )] <sup>3-</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	Experimentell [PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (SO <sub>3</sub> H)] [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu_{\text{as}}$ (S-O)	1390	1241	1267
$\nu_{\text{s}}$ (S-O)	1198	1069	1143
$\nu$ (B-S)	952	912	878
$\delta_{\text{s}}$ (S-O)	611	632	603
$\delta_{\text{as}}$ (S-O)	427	518	500
$\nu_{\text{s}}$ (SO-H)	3593	-	-

Im IR-Spektrum ist keine O-H-Valenzschwingungen im Bereich von ca. 3600 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, was darauf hindeuten könnte, dass die deprotonierten Sulfonsäure im Festkörper als [PPh<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>)] vorliegt. Werden zudem die berechneten Schwingungen mit den experimentell gemessenen verglichen, ist sowohl eine Übereinstimmung mit der SO<sub>3</sub> Gruppe, als auch mit der SO<sub>3</sub>H Gruppe zu beobachten. Im Raman Spektrum sind keinerlei S-O-Schwingungen zu beobachten. Durch vorangegangene Tests sowie den nachfolgenden Kristallstrukturen konnte gezeigt werden, dass die Sulfonsäure in [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)] protoniert vorliegt.

Durch Variation des pH-Wertes bei der Fällung der Anionen sowie der Kristallisationsbedingungen ist es gelungen, die Sulfoderivate sowohl in protonierter, als auch in unprotonierter Form zu kristallisieren. Nach erfolgreicher Röntgenstrukturaufklärung wurden zwei Kristallstrukturen erhalten (siehe Abbildung 89).

Durch Fällung aus saurem Mileau (pH < 1) mit [PPh<sub>4</sub>]Cl konnte die protonierte Sulfonsäure [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)]<sup>2-</sup> als Dianion isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*. Das Anionen- zu Kationenverhältnis beträgt eins zu zwei, was belegt, dass es sich bei dem vorliegenden Anion um ein Dianion handeln muss. Aufgrund eines Inversionszentrums im Kristall liegt die Sulfogruppe zusammen mit einem Chloratom in 1/12-Position fehlgeordnet vor. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt bei jeweils 50 %.



**Abbildung 89:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$  (links) und  $[\text{NMe}_4][\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]$  (rechts). Die Sulfogruppe und ein Chloratom in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$  liegen symmetriebedingt fehlgeordnet vor. Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeitshalber werden nicht alle Wasserstoffatome gezeigt.

Da die Struktur des Tetraphenylphosphoniumsalzes eine Fehlordnung aufwies, wurde das Anion unter pH-neutralen Bedingungen durch Zugabe eines Gemisches von  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$  und  $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$  mit unterschiedlichen Kationen gefällt. Durch die Anwesenheit von unterschiedlichen Kationen sollte die Symmetrie reduziert bzw. gebrochen werden, um so zumindest symmetriebedingte Fehlordnungen zu vermeiden. Durch die Isolation im neutralen Milieu konnte die deprotonierte Form der Sulfonsäure, das Sulfonat  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  als dreifach negativ geladenes Ions erhalten werden (Abbildung 89, rechts). Die Verbindung kristallisiert als Mischsalz im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . In dieser Struktur konnte kein sauerstoffgebundenes Wasserstoffatom gefunden werden. Zudem liegen drei Kationen pro Anion im Kristall vor, was die dreifach negative Ladung des Anions aufzeigt.

Da der sulfosubstituierte Cluster sowohl in protonierter, als auch in deprotonierter Form kristallisiert werden konnte, lohnt sich eine nähere Betrachtung der erhaltenen Bindungsparameter der funktionellen Gruppe. Die Werte dazu sind in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungsparameter der S-O-Bindungen in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$  und  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{NMe}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]$ .

Parameter	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{SO}_3\text{H}]^{2-}$	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{SO}_3]^{3-}$
B-S	190(1) pm	190.1(4) pm
S-O	145(2) pm	145.5(3) pm
	141(2) pm	146.0(3) pm
	142(2) pm	145.7(7) pm
B-S-O	103.4(8)°	108.50(17)°
	101.4(8)°	108.03(16)°
	100.1(9)°	106.83(17)°

Auffällig ist, dass sich die S-O-Bindungen des Trianions nur maximal um 0.5 pm unterscheiden. Dies spricht dafür, dass im Falle der deprotonierten Spezies die S-O-Doppelbindung gleichmäßig über alle Bindungen delokalisiert vorliegt. Die protonierte Sulfonsäure hingegen weist zwei kürzere sowie eine um 3 pm verlängerte Bindung auf. Die zwei kürzeren Bindungen liegen zwischen S1 und O2 bzw. O3 vor, während die verlängerte Bindung von 145(2) pm der S-O-H-Bindung zugeordnet werden kann. Da durch das gebundene Wasserstoffatom der partielle Einfachbindungscharakter von S-O-H größer sein muss, als der, der übrigen S-O-Bindungen, entspricht die verlängerte Bindungslänge vollkommen den Erwartungen. Die B-S-Bindung unterscheidet sich in beiden Anionen nicht.

Zudem sind weitere Unterschiede der Bindungsparameter bei Betrachten der B-S-O-Winkel zu erkennen. Innerhalb des Dianions liegen Winkel von durchschnittlich 101.6° vor, während diese in der deprotonierten Form leicht vergrößert bei ca. 107.8° liegen. Dies bedeutet, dass sich die Sauerstoffatome der  $\text{SO}_3\text{H}$  Gruppe durch den kürzeren B-S-O-Winkel näher an dem zweifach negativ geladenen Clusterkern befinden. Die zusätzliche negative Ladung der Sulfonsäure in  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  könnte zu einer Abstoßung mit der bereits vorhandenen negativen Ladung im Clusterkern führen. Diese Coulombabstoßung könnte dazu führen, dass die Sauerstoffatome vom Clusterkern „weggedrückt“ werden, was in der Zunahme bzw. Aufweitung der B-S-O-Winkel resultiert.

Da die Sulfonate aufgrund der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome starke Donoreigenschaften besitzen, ist die Wahrscheinlichkeit von intermolekularen Wechselwirkungen hoch (Abbildung 89). In der Struktur des  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{NMe}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]$  sind klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Anion und den  $[\text{HNEt}_3]^+$  Kationen zu finden. Die elektronenreichen Sauerstoffatome der Sulfonatogruppe wechselwirken hierbei mit den

partiell positiv geladenen Wasserstoffatomen der Triethylammoniumkationen. Die Parameter dieser Wasserstoffbrückenbindungen können aus Tabelle 13 entnommen werden.

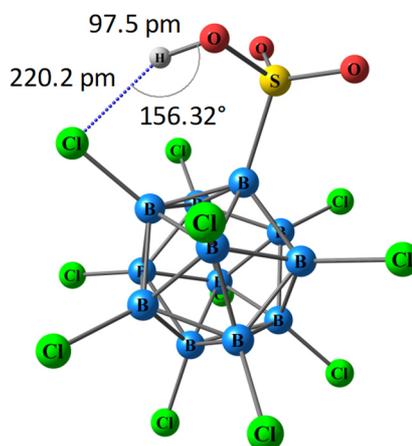
**Tabelle 13:** Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{NMe}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]$ .

$D\cdots H\cdots A$	$D\text{-H}$ [pm] <sup>a</sup>	$H\cdots A$ [pm]	$D\cdots A$ [pm]	$D\text{-H}\cdots A$ [°]
N1-H1 $\cdots$ O1	100	178	277.6(4)	171.8
N2-H2 $\cdots$ O2	100	171	270.4(4)	172.3

<sup>a</sup> Der D-H-Abstand wurde auf 100 pm festgelegt und nicht verfeinert.

Dabei liegen die Kontakte zwischen den Sauerstoffatomen der  $\text{SO}_3$ -Gruppe und den Stickstoffatomen der beiden Kationen im Bereich von 277.6(4) (für N1 $\cdots$ O1) und 270.4(4) pm (für N2 $\cdots$ O2). Diese sind deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von ca. 307 pm.<sup>[114]</sup>

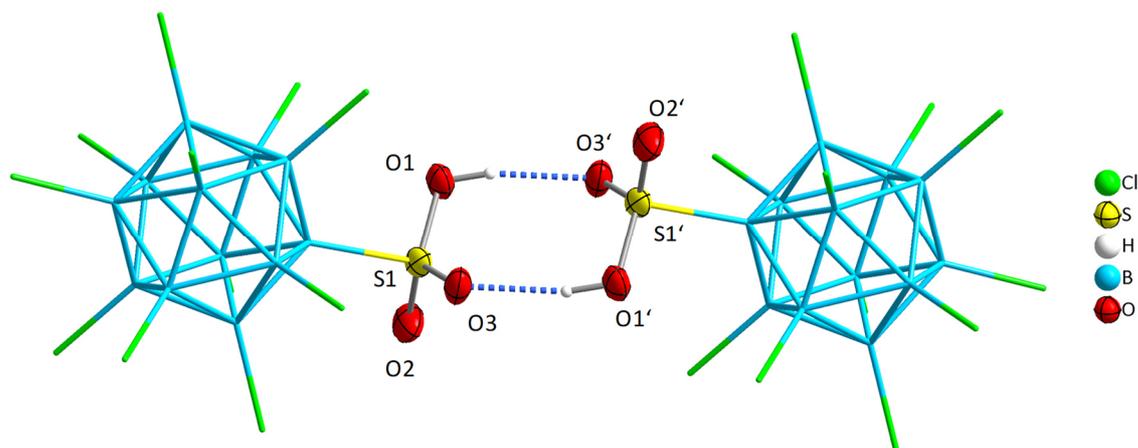
Das Wasserstoffatom der Sulfofunktion in dem protonierten Dianion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  zeigt von dem Clusterkern weg (Abbildung 89). Quantenchemische Berechnungen ergeben allerdings, dass das stabilste Isomer eine H-Brücke zu den Halogensubstituenten aufweist (siehe Abbildung 90).



**Abbildung 90:** Berechnete Struktur (PBE0/def2-TZVPP) von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  in der Gasphase.

In der Gasphase kommt es so zur Bildung eines verzerrten Sechsrings mit einem H-Cl-Kontakt von 220.2 pm, welcher deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Wasserstoff und Chlor von 295 pm ist.<sup>[114]</sup> Was ist also der Grund für die andere Orientierung des Wasserstoffatoms im Festkörper im Vergleich zur Gasphase? Gasphasenberechnungen von isolierten Molekülen berücksichtigen keine intermolekularen Wechselwirkungen. Offensichtlich müssen im Festkörper stärkere Wechselwirkung als der H-Cl-Kontakt vorliegen, um die abweichende Orientierung von  $-\text{SO}_3\text{H}$  zu erklären. Beim Betrachten der

Kristallpackung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$  fällt auf, dass keine Anion-Kation (wie bei  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$ ), sondern Anion-Anion Wechselwirkungen vorhanden sind (siehe Abbildung 91).



**Abbildung 91:** Intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Anionen in der Struktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ . Die Schwingungsellipsoide der Sulfogruppen liegen bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, während die Clusterkerne mit dem Wireframe-Modell abgebildet sind. Die Fehlordnung des Chloratoms wurde übersichtlichkeitshalber nicht dargestellt.

Dabei ordnen die Dianionen sich so an, dass die Sulfogruppen sich gegenüberstehen und intermolekulare Kontakte ausprägen. Dieses Verhalten wurde erst kürzlich beim ähnlichen  $[\text{HSO}_4]^-$  Anion im Festkörper beschrieben.<sup>[132,133]</sup> Die beiden funktionellen Gruppen bilden dabei einen Sechsring (bzw. Achtring bei Berücksichtigung der H-Atome), in welchem sich die beiden Clusterkerne in *anti*-Position zueinander befinden. Der charakteristische Bindungskontakt kann der folgenden Tabelle entnommen werden.

**Tabelle 14:** Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ .

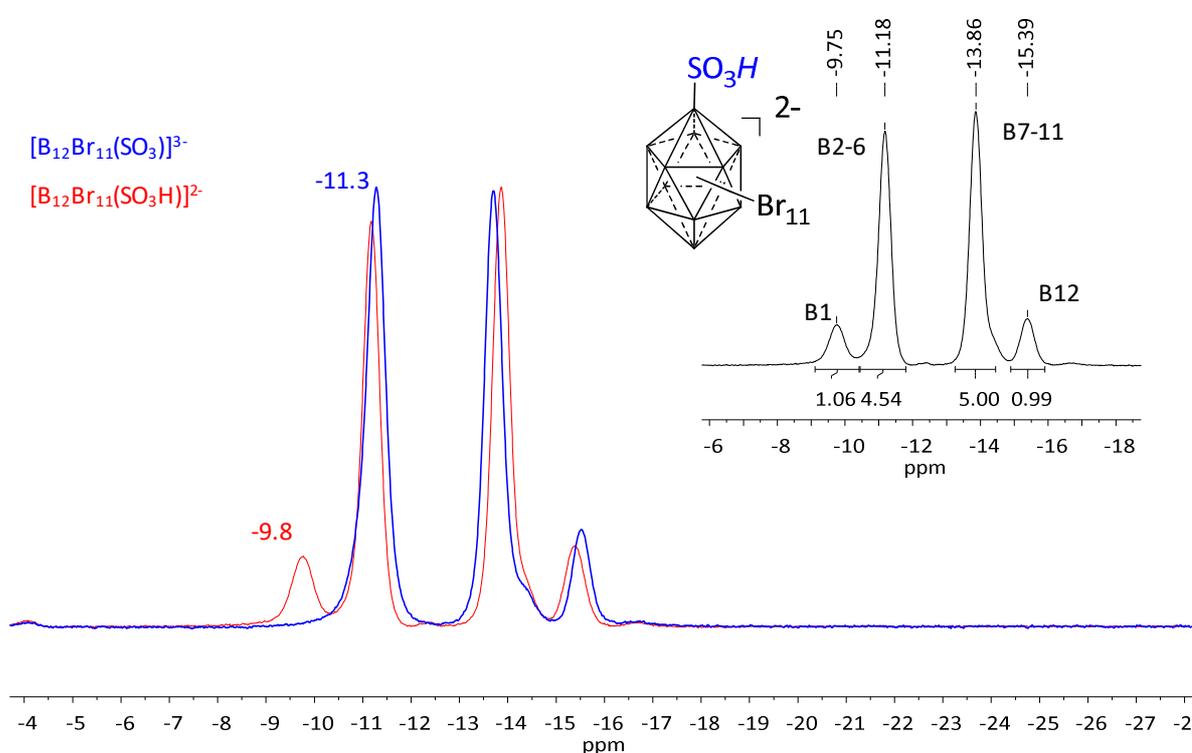
$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-H}$ [pm] <sup>a</sup>	$\text{H}\cdots A$ [pm]	$D\cdots A$ [pm]	$D\text{-H}\cdots A$ [°]
$\text{O1-H1}\cdots\text{O3}'$	82	177	255.5(3)	160.0

<sup>a</sup> Der D-H-Abstand wurde auf 82 pm festgelegt und nicht verfeinert.

Die Atome O1 und O3' bzw. O3 und O1' weisen einen Kontakt von 255.5(3) pm auf (Summe  $r_w = 304$  pm<sup>[114]</sup>) und bilden somit zwei Wasserstoffbrückenbindung bzw. Ring aus. Der Abstand befindet sich im üblichen Bereich der Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[132]</sup>

4.3.2 Synthese und Charakterisierung von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}/[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$ 

Analog zur Synthese des chlorierten Sulfo-Derivates in Abschnitt 4.3.1 wurde ebenfalls das bromierte Dodecaborat  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}/[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  dargestellt. Zielführend war die Halogenierung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  mit Brom in Wasser in einem Hochdruckgefäß bei 180 °C. Bereits nach drei Tagen konnte das Produkt nach der Aufarbeitung als  $[\text{HNEt}_3]^+$  Salz isoliert werden. Analog zur chlorierten Variante (Abbildung 87) konnte die bromierte Sulfonsäure in deprotonierter (Sulfonat) und protonierter Form beobachtet werden (siehe Abbildung 92).



**Abbildung 92:** Vergleich der  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) zwischen protonierter  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  (rot) und deprotonierter Sulfonsäure  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  (blau).

Auch in diesem Fall sind große Unterschiede bezüglich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung des *ipso*-Boratoms B1 zwischen dem Di- und Trianion zu beobachten. Das B1 besitzt in der protonierten Form eine Verschiebung von -9.8 ppm und das gesamte Dianion zeigt vier Resonanzen. Bei Deprotonierung der Sulfonsäure verschiebt sich die Resonanz des Boratoms B1 nach -11.3 ppm und überlagert mit dem oberen Fünfring (B2-6), weshalb das Sulfonato-Trianion im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur drei Resonanzen aufweist. Anhand dieser Beobachtung konnte eine genaue Zuordnung aller  $^{11}\text{B}$ -Signale erfolgen (Abbildung 92). Das Trianion zeigt hingegen nur noch drei Signale bei: -11.3 (6B, B1 + B2-6), -13.7 (5B, B7-11) und -15.5 ppm



(1B, B12). Leider ist es im Vergleich zum  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  Anion nicht gelungen, die analoge protonierte Form von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  zu isolieren, da das bromierte Derivat auch bei Fällung aus einem sauren Medium erneut deprotoniert vorliegt. Aus diesem Grund konnte keine  $^1\text{H-NMR}$  Resonanz des Protons der Sulfonsäure bestimmt werden. In den übrigen Kernspinresonanzmessungen sowie den Schwingungsspektren sind keinerlei besondere Signale der Sulfonsäuren zu sehen. Massenspektrometrische Untersuchungen (Abbildung 93) zeigen aber die Präsenz der Sulfonsäure in protonierter Form. Es ist sowohl das Dianion  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$ , als auch die Ionenpaare mit  $[\text{HNEt}_3]^+$  und  $\text{Na}^+$  zu beobachten. Weiterhin sind auch kleiner Signale zu sehen, die dem monohydroxyliertem Dianion  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$  zugeordnet werden können. Möglicherweise führten die sauren Bedingungen (Entstehung von  $\text{HBr}$  während der Halogenierung des Clusters) zu einer partiellen Abspaltung der Sulfonsäure. Diese Nebenreaktion scheint jedoch nur in geringem Maße zu erfolgen, da dieses Nebenprodukt nur in den MS-Spektren aufzutreten scheint. Eine Abspaltung der Sulfonsäure im Massenspektrometer selbst kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

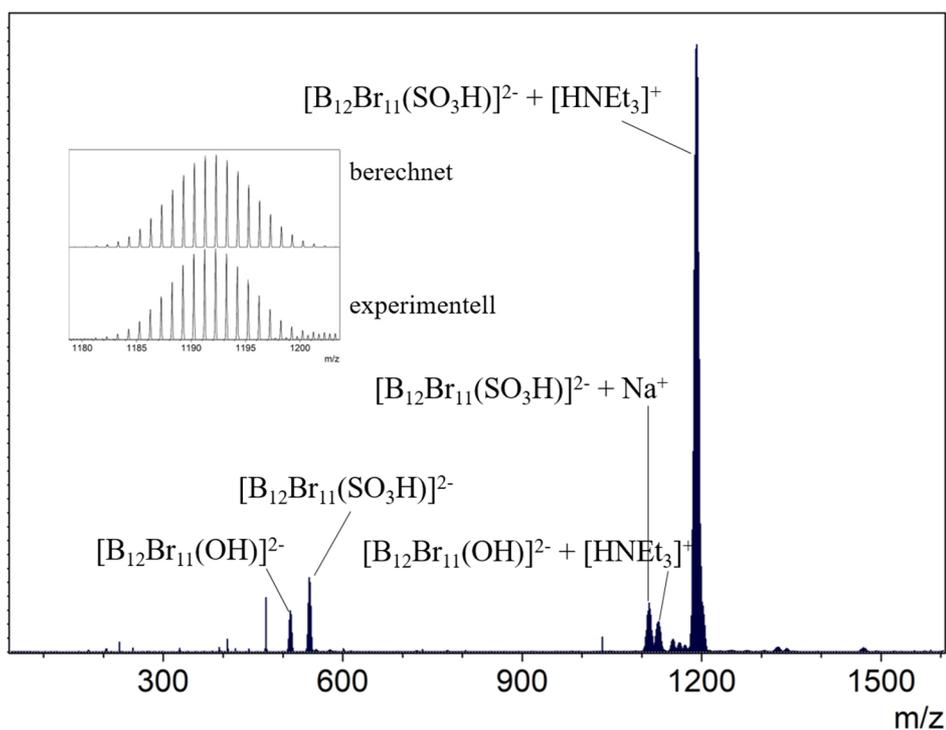
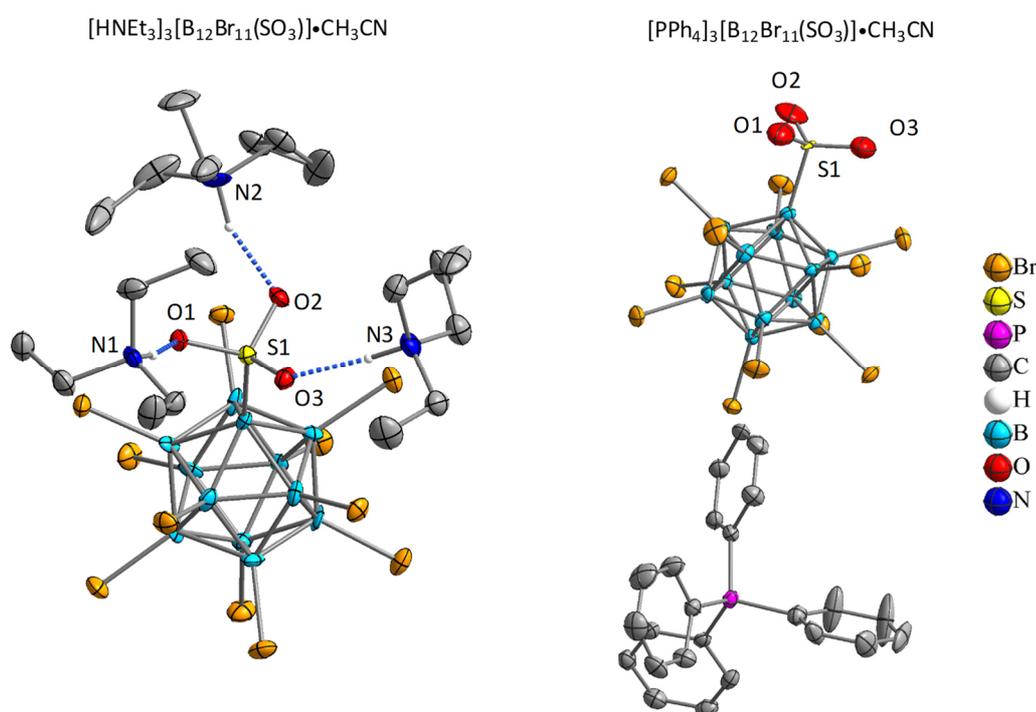


Abbildung 93 ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ .

Insgesamt konnten zwei Kristallstrukturen des deprotonierten Trianions  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  erhalten werden (siehe Abbildung 94). Zur Darstellung des Tetraphenylphosphoniumsalzes wurde das  $[\text{HNEt}_3]^+$  Salz in warmen Wasser gelöst und mit mehr als drei Äquivalenten an  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  versetzt. Diese Prozedur war einfach, da das Trianion durch seine dreifach negative Ladung eine bessere Solvation und somit eine höhere Wasserlöslichkeit besitzt. Geeignete

Einkristalle wurden in beiden Fällen durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril bei Raumtemperatur generiert. Abbildung 94 zeigt die Ausschnitte der beiden Kristallstrukturen von  $[\text{HNEt}_3]_3[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  und  $[\text{PPh}_4]_3[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , welche jeweils mit einem Solvensmolekül kristallisieren.

Das Triethylammoniumsalz kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cc. Da es sich um ein Trianion handelt, beträgt das Anion- zu Kationverhältnis eins zu drei. Das bromierte Dodecaborat bildet über die Sulfonatogruppe analog zur Struktur des  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{NMe}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]$  (Abbildung 89) Wasserstoffbrückenbindungen zu den Protonen der  $[\text{HNEt}_3]^+$  Kationen aus.



**Abbildung 94:** Ausschnitte aus der Kristallstrukturen von  $[\text{HNEt}_3]_3[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (links) und  $[\text{PPh}_4]_3[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (rechts). Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeitshalber werden die Wasserstoffatome der Kohlenstoffatome, Solvensmoleküle und einige Kationen nicht gezeigt.

Da sich in dieser Struktur drei Triethylammoniumkationen befinden (in der chlorierten Variante nur zwei), sind insgesamt drei Wechselwirkungen zu beobachten. Es handelt sich um nicht-lineare N-H $\cdots$ O-Kontakte (Winkel  $< 180^\circ$ ) mit einer Länge von ca. 270 bis 276 pm (siehe Tabelle 16). Diese sind deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von 307 pm (N+O)<sup>[114]</sup> und liegen im gleichen Bereich wie die, in der chlorierten Struktur (270-278 pm, Tabelle 13).

**Tabelle 15:** Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in [HNEt<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>)].

<i>D</i> -H··· <i>A</i>	<i>D</i> -H [pm] <sup>a</sup>	H··· <i>A</i> [pm]	<i>D</i> ··· <i>A</i> [pm]	<i>D</i> -H··· <i>A</i> [°]
N3-H3···O3	100	178	276.3(1.5)	168.9
N1-H1···O1	100	171	269.9(1.4)	170.1
N2-H2···O2	100	178	270.6(1.5)	151.4

<sup>a</sup> Der D-H-Abstand wurde auf 100 pm festgelegt und nicht verfeinert.

Die Verbindung des [PPh<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>)]•CH<sub>3</sub>CN kristallisiert im Vergleich zur Struktur des [HNEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Salzes im höher symmetrischen orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Das Verhältnis der Ionen ist gleich wie bei der vorherigen Struktur, es handelt sich somit um die deprotonierte Sulfonsäure als Trianion. In dieser Struktur kommt es jedoch nicht zur Ausprägung von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen der Sulfonatogruppe mit dem Kation, da in diesem Fall keine Kationen als Protonendonatoren vorliegen. Die Trianionen lassen sich anhand ihrer Strukturparameter miteinander vergleichen (siehe Tabelle 16).

**Tabelle 16:** Wichtige Bindungsparameter in [HNEt<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>)]•CH<sub>3</sub>CN, [PPh<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>)]•CH<sub>3</sub>CN und [HNEt<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[NMe<sub>4</sub>][B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>)].

Parameter	[HNEt <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> (SO <sub>3</sub> )] •CH <sub>3</sub> CN	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> (SO <sub>3</sub> )] •CH <sub>3</sub> CN	[HNEt <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [NMe <sub>4</sub> ] [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ]
B-S	188(1) pm	191.1(5) pm	190.1(4) pm
S-O	145.3(9) pm	141.2(2) pm <sup>a</sup>	145.5(3) pm
	146.5(9) pm	149.4(4) pm <sup>a</sup>	146.0(3) pm
	145.9(9) pm	135.8(5) pm <sup>a</sup>	145.7(7) pm
B-S-O	109.2(6)°	106.2(2)°	108.50(17)°
	107.1(6)°	105.9(2)°	108.03(16)°
	107.5(6)°	105.3(2)°	106.83(17)°

<sup>a</sup> Aufgrund eines kristallographischen Problems wird nur der Mittelwert von 142.1 pm diskutiert.

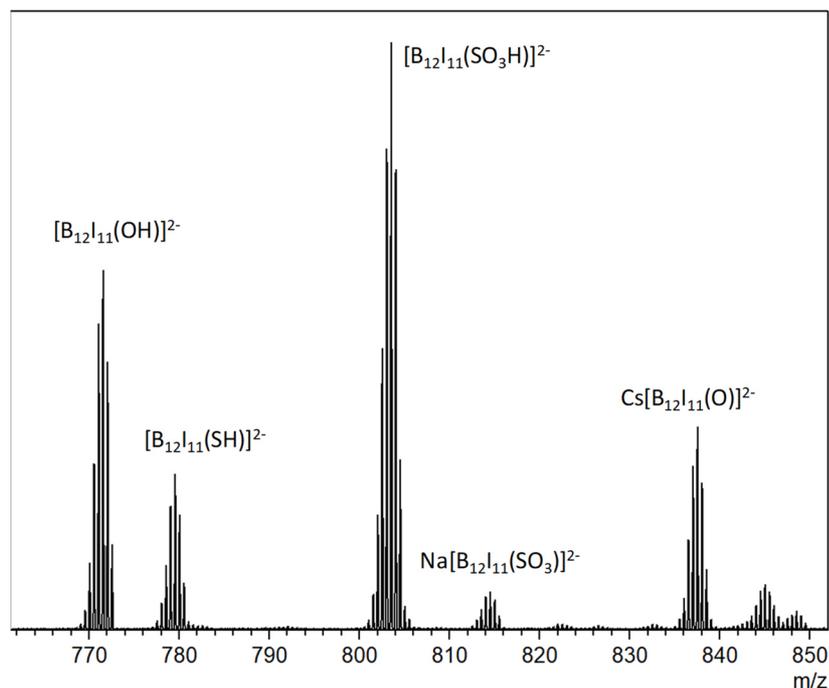
Während das bromierte und chlorierte Sulfonat in ihren Strukturen als Triethylammoniumsalz kaum Unterschiede hinsichtlich ihrer wichtigen Parameter zeigen, scheint die Differenz zum Anion in [PPh<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>)]•CH<sub>3</sub>CN überraschend. Zunächst zeigen die B-S-O-Winkel etwas kleinere Werte als zuvor, was für eine Aufweitung des Sulfonates spricht. Aufgrund von kristallographischen Problemen werden die einzelnen Bindungslängen nicht diskutiert. Die mittlere Schwefel-Sauerstoff-Bindung beträgt ca. 142.1 pm und ist somit kürzer als die S-O-Bindungen in den Ammoniumsalzen (> 145 pm). In der Struktur des Tetra-

phenylphosphoniumsalzes koordinieren die Sauerstoffatome der Sulfonatogruppe im Gegensatz zu den übrigen Strukturen nicht an die Kationen. Die B-S-Bindung wird durch die fehlende Koordination nicht leicht geschwächt und liegt somit etwas kürzer vor.

#### 4.3.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}/[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$

Durch Nutzung von Wasser als Lösungsmittel konnten in den vorangegangenen Abschnitten die unbekanntenen Sulfonate/Sulfonsäuren  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_3/\text{H})]^{3-/2-}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$  erfolgreich dargestellt werden. Die Reaktionen beruhten auf den Eigenschaften von Chlor und Brom als starke Oxidationsmittel in wässrigen Lösungsmitteln, was zur Oxidation der Thiocyanatofunktion in  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  bei gleichzeitiger Halogenierung des Clusterkerns führte. Analoge Reaktion mit Iod ( $\text{I}_2$ ) als Halogen in wässrigen Systemen führte jedoch zur Abspaltung der CN-Funktion und nicht zur Darstellung des Sulfoderivates (siehe Abschnitt 4.2.5). Aus diesem Grund wurden Postfunktionalisierungen des bereits iodierten  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  Anions untersucht.

Brom zeigte bereits in Hochdruckreaktionen die Umwandlung von SCN in  $\text{SO}_3\text{H}$  (siehe Abschnitt 4.3.2). Daher wurde  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$  in einem wässrigen System mit Brom bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Dies lieferte zwar die gewünschte Sulfonsäure  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$ , allerdings zeigten massenspektrometrische Untersuchungen auch die Bildung von Mercapto- ( $-\text{SH}$ ) sowie Hydroxidgruppen ( $-\text{OH}$ ) (siehe Abbildung 95).



**Abbildung 95:** Ausschnitt des ESI-Massenspektrums (negativer Modus) nach Bromierung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$  in Wasser.

Diese Verunreinigungen können ebenfalls in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren beobachtet werden, welche Signale von mindestens drei verschiedenen Dodecaboraten zeigen. Auffällig ist jedoch die Abwesenheit des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$  Anions, welches bei der Synthese des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  anfällt (siehe Abschnitt 4.2.4). Dies deutet darauf hin, dass sich die -SI Funktion unter oxidative Bedingungen zu zersetzen scheint.

Da die Bromierung vermehrt zu unerwünschten Nebenreaktionen führte, wurde im Folgenden Wasserstoffperoxid als starkes Oxidationsmittel genutzt. Dies sollte die Thiocyanatfunktion zur gewünschten Sulfonsäure oxidieren. Dabei wurde  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (35 %) sowohl als Reaktand, als auch als Lösungsmittel genutzt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von  $\text{CsOH}$  leicht basisch eingestellt (pH = 9-10), da dies bei den Synthesen der nitrosubstituierten Dodecaborate in Kapitel 3.2 gute Ergebnisse lieferte. Während des Erhitzens unter Rückfluss konnte durch Probenentnahme der Reaktionsverlauf via  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen verfolgt werden (siehe Abbildung 96).

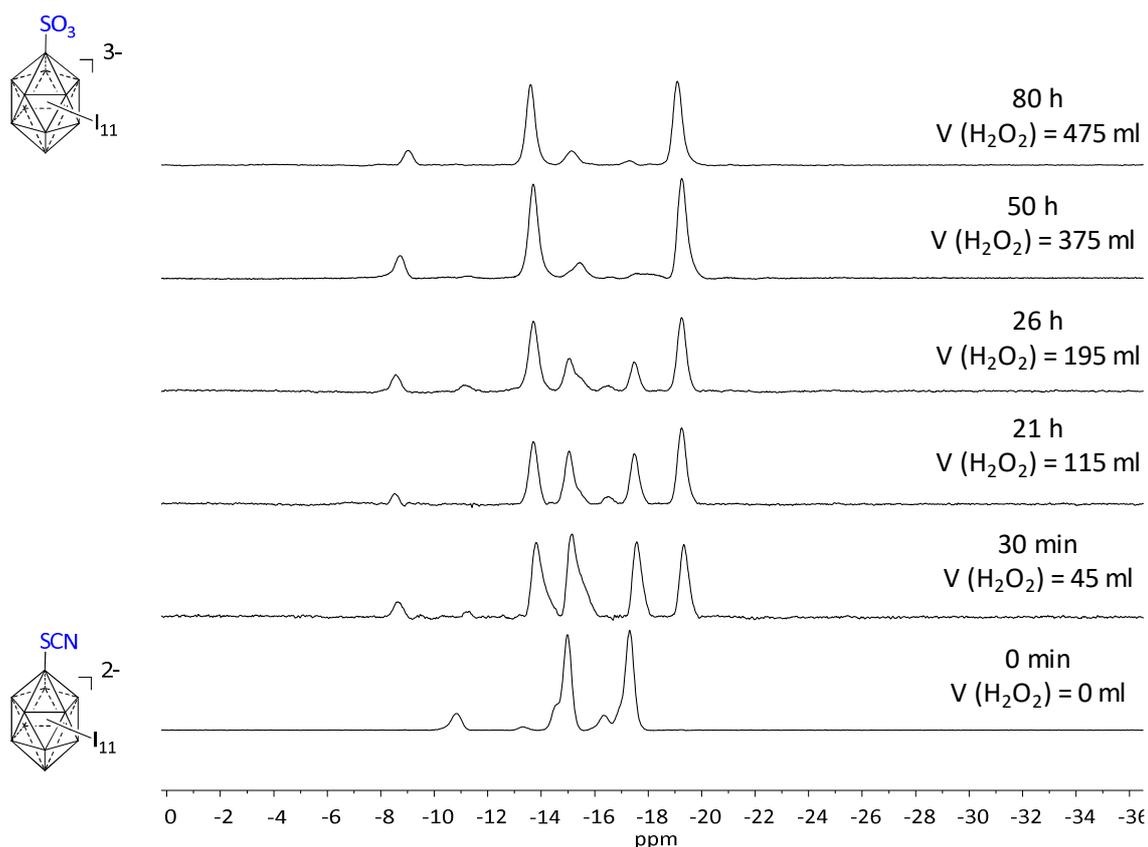
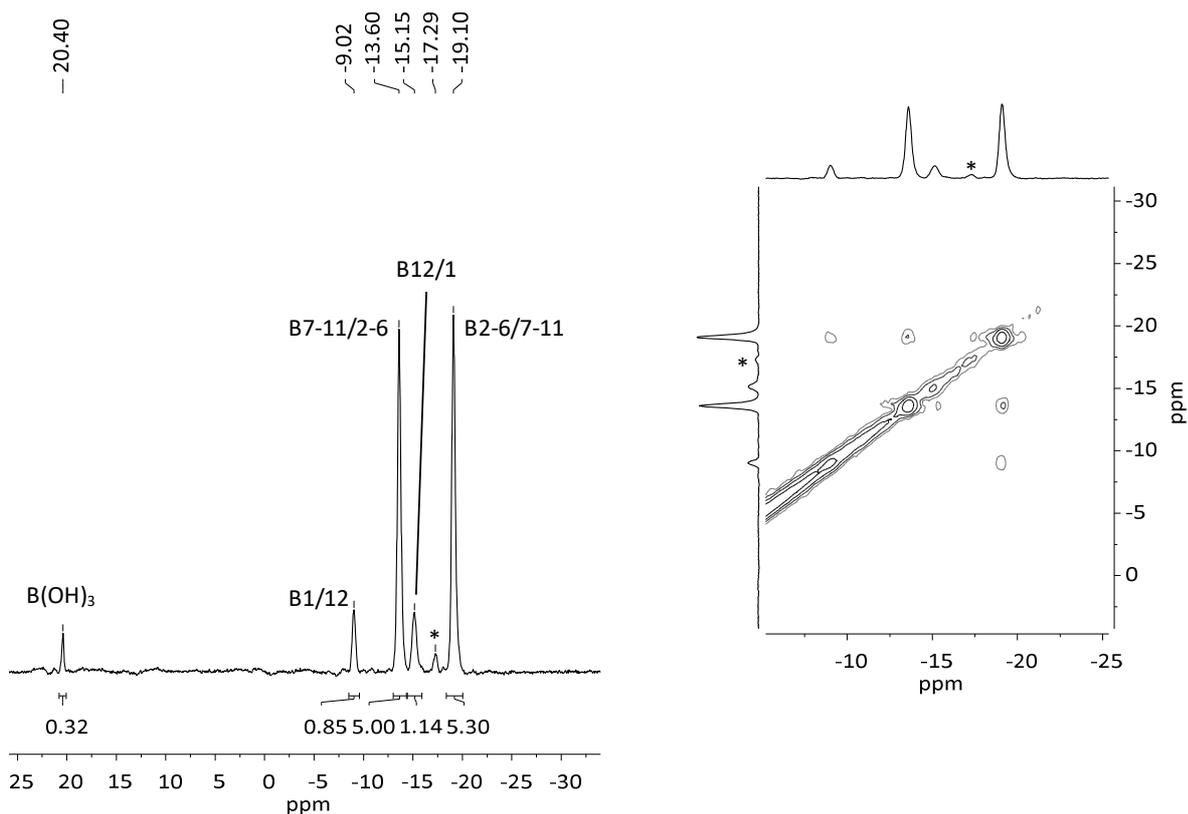


Abbildung 96:  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Oxidationsverlaufs von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$  in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung bei  $\text{pH} = 9$ .

Zu Beginn (0 min) lag das Gemisch von  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$  vor. Bereits nach 30 min konnte bereits ein Reaktionsumsatz von ca. 50 % beobachtet werden. Ab diesem Zeitpunkt schien die Reaktion nur noch verlangsamt stattzufinden. Insgesamt konnte nach 80 Stunden und einer Zugabe von ca. 475 ml Wasserstoffperoxidlösung (35 %) ein vollständiger Reaktionsumsatz erreicht werden und das Anion konnte durch Zugabe von  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$  bei vorheriger Neutralisation gefällt werden.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen lediglich die Signale des  $[\text{HNEt}_3]^+$  Kations, was darauf hindeutet, dass die Sulfonsäure in deprotonierter Form als Sulfonat  $[\text{HNEt}_3]_3[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]$  vorliegt. Die Reaktionsführung im alkalischen Milieu bekräftigt diese Vermutung, da in vorangegangenen Reaktionen die Isolierung der protonierten Dianionen nur unter stark sauren Bedingungen gelang. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 97) zeigt vier Signale mit der üblichen Intensitätsverteilung für ein einfach substituiertes Dodecaborat.



**Abbildung 97:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{HNEt}_3]_3[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]$ . Der Stern (\*) markiert das Signal des Eduktes  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ .

Das  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  Anion zeigt Signale bei  $\delta = -9.0$ ,  $-13.6$ ,  $-15.2$  und  $-19.1$ . Anhand von 2D-Korrelationsspektren (rechts) kann gezeigt werden, dass diese Signale von dem gleichen Anion stammen. Eine genauere Zuordnung der einzelnen Signale zu den verschiedenen Positionen des Dodecaborates kann aufgrund nicht messbarer Korrelationsspektren nicht erfolgen. Zudem ist neben Borsäure bei  $\delta = 20.4$ <sup>[134]</sup> ein kleines Signal bei  $-17.3$  ppm zu sehen, welches gut zu den Signalen des eingesetzten Eduktes  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  (siehe Abbildung 76) passt. Dies legt den Verdacht nahe, dass geringe Mengen des Eduktes nicht umgesetzt wurden.

Die Signale der Massenspektren bei  $m/z = 803.5162$  für  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  (ber. = 803.5171) und 792.0262 für  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  (ber. = 792.0224) bestätigen die Bildung des Produktes sowie die Präsenz von Resten an Edukt. Trotz der kleineren Verunreinigungen eignete sich das Produkt für weitergehende Untersuchungen bezüglich der Bestimmung der Elektronenbindungsenergien (siehe Kapitel 6).

## 4.4 Experimenteller Teil

### 4.4.1 Thiocyanatofunktionalisierte Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ (X = H, Cl-I)

#### $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ (M = $\text{Cs}^+$ , $[\text{PPh}_4]^+$ )

Synthese basierend auf einer Vorschrift von LEPSÍK et al.<sup>[102]</sup>

#### $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$ (M = $\text{Cs}^+$ , $[\text{PPh}_4]^+$ )

0.20 g (0.43 mmol, 1.0 Äq.) wasserfreies  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  wurden in sechs Milliliter  $\text{CH}_3\text{CN}$  suspendiert und mit sechs Milliliter  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Die Lösung wurde für zwei Tage unter Rückfluss erhitzt und zusätzliche drei Milliliter  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  wurden hinzugefügt. Nach weiterem Erhitzen für drei Tage wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in warmem Wasser aufgenommen und 0.66 g (1.76 mmol, 4.1 Äq.)  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  gelöst in wenig Wasser wurden tropfenweise hinzugegeben, was zur Fällung des Produktes führte (Die Fällung mit  $\text{CsCl}$  lieferte das entsprechende Cäsiumsalz). Das Gemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen ( $3 \times 10$  ml) und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.37 g (0.29 mmol, 67 %) des Produktes als farblosen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.70\text{-}7.74$  (m, 16H,  $[\text{PPh}_4]^+$ ),  $7.77\text{-}7.80$  (m, 16H,  $[\text{PPh}_4]^+$ ),  $7.94\text{-}7.97$  (m, 8H,  $[\text{PPh}_4]^+$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -10.6\text{-}(-12.5)$  (m, 11B, B1/12+B2-11),  $-19.6$  (s, 1B, B12/1).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 118.9$  (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 89.1$  Hz,  $C_{\text{ipso}}$ ,  $[\text{PPh}_4]^+$ ),  $131.3$  (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 13.6$  Hz,  $C_{\text{ortho}}$ ,  $[\text{PPh}_4]^+$ ),  $133.5$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 9.1$  Hz,  $C_{\text{meta}}$ ,  $[\text{PPh}_4]^+$ ),  $136.4$  (d,  $^4J_{\text{C-P}} = 3.0$  Hz,  $C_{\text{para}}$ ,  $[\text{PPh}_4]^+$ ).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 288.8843 (ber. = 288.8705;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ ), 916.9044 (ber. = 916.8764;  $[(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN}))+(\text{PPh}_4)]^+$ ).

IR (Diamant ATR) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$  :  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2152 (w,  $\nu(\text{SC}\equiv\text{N})$ ), 1586 (w), 1484 (m), 1440 (s), 1339 (w), 1189 (w), 1107 (s), 1926 (vs), 997 (m), 758 (m), 721 (vs), 687 (vs), 664 (w, sh), 524 (vs), 461 (w).

Raman von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$  :  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3067 (s), 2156 (w,  $\nu(\text{SC}\equiv\text{N})$ ), 1588 (s), 1191 (w), 1168 (w), 1099 (m), 1029 (m), 1003 (s), 727 (vw), 681 (w), 618 (w), 299 (s), 252 (m), 204 (w), 130 (s).



##### **Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SCN)]**

0.30 g (0.65 mmol, 1.0 Äq.) wasserfreies Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(SCN)] wurden in fünf Milliliter 1,2-Dichlorethan in einem 15 ml Hochdruckgefäß suspendiert. Es wurden 0.2 ml (3.90 mmol, 6.0 Äq.) Brom langsam hinzugefügt, das Hochdruckgefäß verschlossen und das Gemisch wurde bei 180 °C für zwei Tage erhitzt. Nach langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gefäß vorsichtig geöffnet und restliches Brom bei 80 °C verdampft. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut in fünf Milliliter 1,2-Dichlorethan gelöst. Es wurden 0.2 ml (3.90 mmol, 6.0 Äq.) zusätzliches Brom hinzugefügt und das Gemisch erneut bei 180 °C für drei Tage erhitzt. Das Gemisch wurde erneut von überschüssigem Brom befreit und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zu diesem Zeitpunkt war die Bromierung unvollständig, was die Anwesenheit von [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>10</sub>(SCN)]<sup>2-</sup> im Massenspektrum zeigte. Daher wurden weitere 0.2 ml (3.90 mmol, 6.0 Äq.) Brom und zusätzlich 0.20 g (0.75 mmol, 1.15 Äq.) AlBr<sub>3</sub> zugegeben und das Gemisch für weitere zwei Tage bei 180 °C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit kaltem Wasser (3 × 5 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.18 g (0.13 mmol, 20%) des Produktes als bräunlichen Feststoff.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -11.2(-13.0) (m, 11B), -16.0 (s, 0.3B).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 494.3370 (ber. = 494.1384; [B<sub>12</sub>Br<sub>10</sub>H(SCN)]<sup>2-</sup>), 521.3002 (ber. = 521.0957; [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SH)]<sup>2-</sup>), 533.8021 (ber. = 533.5933; [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SCN)]<sup>2-</sup>).

IR (Diamant ATR) von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(SCN)] :  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2252 (m), 2162 (m, v (SC≡N)), 1685 (m), 1653 (sh, w), 1405 (w), 1363 (m), 1001 (vs, v (B-Br)), 981 (vs, v (B-Br)), 847 (s), 721 (w), 669 (w), 630 (m), 612 (sh, w), 565 (w), 540 (w), 470 (w), 433 (vs).

Das Raman-Spektrum zeigte keine Signale.

##### **Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(SCN)]**

0.31 g (0.67 mmol, 1.0 Äq.) wasserfreies Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(SCN)] und 0.85 g (3.35 mmol, 5.0 Äq.) Iod wurden in fünf Milliliter 1,2-Dichlorethan in einem 15 ml Hochdruckgefäß gelöst. Das Gefäß wurde verschlossen und für 90 min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gefäß geöffnet und 0.52 ml (9.9 mmol, 14.8 Äq.) ICl wurden hinzugefügt. Das Gefäß wurde erneut verschlossen und für drei Tage auf 180 °C erhitzt. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, der Rückstand mit Hexan auf eine Fritte



überführt und mit Hexan gewaschen ( $3 \times 170$  ml). Dies lieferte 1.13 g des violetten Rohproduktes (verunreinigt mit Iod) als Cäsiumsalz, was durch eine Metathesereaktion mit Tetraphenylphosphoniumchlorid in heißem Wasser in 85 % Ausbeute gereinigt werden konnte. Das Produktgemisch bestand aus dem gewünschten  $[B_{12}I_{11}(SCN)]^{2-}$  Anion sowie dem Nebenprodukt  $[B_{12}I_{11}(SI)]^{2-}$ , was aufgrund gleicher Lösungseigenschaften nicht abgetrennt werden konnte.

$^{11}B\{^1H\}$  NMR (192.59 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = -10.8$  (s, 1B,  $[B_{12}I_{11}(SCN)]^{2-}$ ),  $-13.3$  (s,  $[B_{12}I_{11}(SI)]^{2-}$ ),  $-15.0$  (s, 5B,  $[B_{12}I_{11}(SCN)]^{2-}$ ),  $16.6$  (s,  $[B_{12}I_{11}(SI)]^{2-}$ ),  $-17.3$  (s, 6B,  $[B_{12}I_{11}(SCN)]^{2-}$ ).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 380.7095 (ber. = 380.7134;  $I_3^-$ ), 792.0023 (ber. = 792.0224;  $[B_{12}I_{11}(SCN)]^{2-}$ ), 842.4527 (ber. = 842.4731;  $[B_{12}I_{11}(SI)]^{2-}$ ), 1606.9896 (ber. = 1607.0333;  $Na[B_{12}I_{11}(SCN)]^-$ ), 1716.9010 (ber. = 1716.9490;  $Cs[B_{12}I_{11}(SCN)]^-$ ).

IR (Diamant ATR) von  $Cs_2[B_{12}I_{11}(SCN)]$ :  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2142 (m,  $\nu$  ( $SC\equiv N$ )), 1652 (vw), 1603 (w), 1404 (m), 1205 (w), 1153 (w), 981 (sh, w), 929 (vs,  $\nu$  (B-I)), 855 (sh, w), 799 (sh, w), 462 (w).

Raman von  $[PPh_4]_2[B_{12}I_{11}(SCN)]$ :  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3059 (m), 2147 (w,  $\nu$  ( $SC\equiv N$ )), 1586 (m), 1191 (w), 1167 (w), 1097 (w), 1028 (m), 1001 (s), 725 (w), 680 (w), 616 (w), 338 (w), 283 (w), 257 (m), 243 (m), 205 (w), 144 (vs), 94 (vs), 72 (vs).

### **$Cs_2[B_{12}I_{11}(SI)]$**

0.30 g (0.65 mmol, 1.0 Äq.)  $Cs_2[B_{12}I_{11}(SCN)]$  wurden in fünf Milliliter Wasser im Hochdruckgefäß gelöst und 0.85 g (5.12 mmol, 7.9 Äq.) KI und 4.06 g (16.00 mmol, 24.6 Äq.) Iod wurden hinzugegeben. Das Gefäß wurde verschlossen und das Gemisch für drei Tage auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Gefäß vorsichtig geöffnet, das Gemisch filtriert und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde in fünf Milliliter 1,2-Dichlorethan im Hochdruckgefäß suspendiert und 0.72 g (2.84 mmol, 4.4 Äq.)  $I_2$  und 0.58 g (3.57 mmol, 5.5 Äq.)  $ICl$  wurden hinzugegeben. Das Gefäß wurde verschlossen und das Gemisch für weitere drei Tage auf 180 °C erhitzt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.23 g des Produktgemisches als violetten Feststoff.

$^{11}B\{^1H\}$  NMR (192.59 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 1.0$  (s),  $-3.3$  (s, br),  $-6.3$  (s),  $-8.6$  (s),  $-13.6$  (s),  $-14.5$  (s),  $-15.9$  (s),  $-17.0$  (s),  $-18.0$  (s),  $-19.2$  (s),  $-22.1$  (s).



ESI-MS [m/z]: gefunden = 771.5496 (ber. = 771.5362;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ), 779.5396 (ber. = 779.5248;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SH})]^{2-}$ ), 842.4896 (ber. = 842.4731;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$ ), 1038.3795 (ber. = 1038.3619;  $[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{3-}$ ), 1082.6796 (ber. = 1082.6638;  $\text{Cs}[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{3-}$ ), 1569.5596 (ber. = 1569.5356;  $\text{Na}[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{2-}$ ), 1581.0396 (ber. = 1581.0305;  $\text{Na}_2[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{2-}$ ), 1624.5095 (ber. = 1624.4934;  $\text{Cs}[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{2-}$ ), 1635.9995 (ber. = 1635.9883;  $\text{NaCs}[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{2-}$ ), 1690.9596 (ber. = 1690.9461;  $\text{Cs}_2[\text{B}_{24}\text{I}_{22}\text{S}_2]^{2-}$ ), 1817.8687 (ber. = 1817.8503;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^-$ ).

### 4.4.2 Sulfofunktionalisierte Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_3/\text{H})]^{3-/2-}$ (X = Cl-I)

#### $\text{M}_3[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3)]/\text{A}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ (M = $[\text{HNEt}_3]^+$ , $[\text{NMe}_4]^+$ ; A = $[\text{PPh}_4]^+$ )

0.30 g (0.65 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  wurden in 15 ml Wasser gelöst. Ein kontinuierlicher Fluss von Chlorgas (ca. 120 Blasen pro Minute) wurde für 30 min in die Reaktionslösung bei Raumtemperatur eingeleitet. Anschließend wurde das Gemisch auf 100 °C erhitzt und der Fluss fortgesetzt. Die Reaktion wurde alle zwei Stunden via  $^{11}\text{B}$ -NMR Messungen verfolgt. Nach acht Stunden wurde ein vollständiger Umsatz beobachtet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in einer kleinen Mengen Wasser aufgenommen. 0.98 g (2.61 mmol, 4.0 Äq.)  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  (Nutzung von  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}/[\text{NMe}_4]\text{Cl}$  lieferten die entsprechenden Salze) gelöst in zehn Milliliter Wasser wurde langsam zugetropft, was zur Fällung des Produktes führte. Das Gemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen ( $3 \times 10$  ml) und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.26 g (0.20 mmol, 31%) des Produktes als farblosen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 4.61$  (br s, 1H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$ ) 7.70-7.74 (m, 16H,  $[\text{PPh}_4]^+$ ), 7.77-7.80 (m, 16H,  $[\text{PPh}_4]^+$ ), 7.94-7.97 (m, 8H,  $[\text{PPh}_4]^+$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -9.1$  (s, 1B, B1), -11.2 (s, 5B, B2-6), -12.9 (s, 5B, B7-11), -19.4 (s, 1B, B12).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 118.9$  (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 90.6$  Hz,  $C_{\text{ipso}}$ ,  $[\text{PPh}_4]^+$ ), 131.3 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 13.6$  Hz,  $C_{\text{ortho}}$ ,  $[\text{PPh}_4]^+$ ), 133.5 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 9.1$  Hz,  $C_{\text{meta}}$ ,  $[\text{PPh}_4]^+$ ), 136.4 (d,  $^4J_{\text{C-P}} = 3.0$  Hz,  $C_{\text{para}}$ ,  $[\text{PPh}_4]^+$ ).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 300.3670 (ber. = 300.3676;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$ ), 939.8670 (ber. = 939.8659;  $[(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})) + (\text{PPh}_4)]^-$ ) und weitere Fragmentierungssignale.

IR (Diamant ATR) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ :  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3066 (vw), 1586 (m), 1484 (m), 1440 (s), 1339 (w), 1314 (w), 1267 (m,  $\nu_{\text{as}}$  (S-O)), 1189 (w), 1143 (m,  $\nu_{\text{s}}$  (S-O)), 1105 (s), 1023 (v), 995 (v), 878 (m), 757 (m), 720 (vs), 687 (vs), 605 (w), 523 (vs), 499 (vs), 485 (sh, w), 459 (sh, w), 429 (sh, w).

Raman von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$  :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3067$  (s), 1588 (s), 1191 (w), 1166 (w), 1098 (m), 1029 (m), 1003 (s), 726 (w), 680 (w), 617 (w), 297 (s), 258 (m), 207 (w), 129 (s), 84 (vs).

### $\text{M}_3[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]$ ( $\text{M} = [\text{HNEt}_3]^+$ , $[\text{PPh}_4]^+$ )

0.23 g (0.49 mmol, 1.Ä eq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  wurden in fünf Milliliter Wasser in einem 15 ml Hochdruckgefäß gelöst. Nach Kühlen auf 0 °C wurden 0.5 ml (1.56 g, 9.76 mmol, 19.5 Äq.) Brom tropfenweise hinzugefügt. Das Gefäß wurde verschlossen und für drei Tage auf 180 °C erhitzt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig geöffnet. Überschüssiges Brom wurde durch Erhitzen auf 90 °C für 30 min entfernt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand in warmen Wasser gelöst und filtriert. 0.22 g (1.60 mmol, 3.3 Äq.)  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$  gelöst in wenig Wasser wurde tropfenweise dem Filtrat hinzugefügt. Das Gemisch wurde über Nacht gekühlt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen ( $3 \times 5$  ml) und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.39 g (0.28 mmol, 57%) des  $[\text{HNEt}_3]_3[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]$  als farblosen Feststoff. Ein Überschuss an  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  wurde dem Filtrat hinzugefügt, was zu Isolation von weiteren 0.15 g (0.07 mmol, 14 %) des  $[\text{PPh}_4]_3[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]$  als farblosen Feststoff führte.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.32$  (t, 18H,  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$ ), 3.15 (m, 12H,  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$ ), 8.92 (br s, 2H,  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -11.3$  (s, 6B, B7-11/2-6,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$ ), -13.7 (s, 5B, B2-6/7-11,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$ ), -15.5 (s, 1B, B1/12,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$ ).

ESI-MS  $[\text{m/z}]$ : gefunden = 512.5920 (ber. = 512.6077;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ), 544.5720 (ber. = 544.5886;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$ ), 1113.1120 (ber. = 1113.1647;  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^-$ ), 1127.2920 (ber. = 1127.3427;  $[(\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{OH}) + (\text{HNEt}_3)]^-$ ), 1192.2520 (ber. = 1192.3036;  $[(\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})) + (\text{HNEt}_3)]^-$ ).

IR (Diamant ATR) von  $[\text{PPh}_4]_3[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]$  :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3409$  (br, m), 3063 (w), 1616 (w), 1586 (m), 1483 (m), 1437 (s), 1340 (w), 1317 (w), 1188 (m), 1151 (m), 1106 (vs), 1047 (m,  $\nu_s$  (S-O)), 995 (s), 978 (s,  $\nu_{\text{as}}$  (B-Br)), 760 (s), 720 (vs), 688 (vs), 616 (w), 567 (w), 523 (vs), 445 (m), 422 (m).



Raman von  $[\text{PPh}_4]_3[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3)]$  :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3063 (\text{m}), 1586 (\text{m}), 1485 (\text{vw}), 1439 (\text{vw}), 1190 (\text{w}), 1167 (\text{w}), 1028 (\text{m}), 1001 (\text{s}), 725 (\text{w}), 680 (\text{w}), 617 (\text{w}), 254 (\text{m}), 193 (\text{vs}), 90 (\text{vs})$ .

#### $[\text{HNEt}_3]_3[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]$

0.31 g (0.17 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$  wurden in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (35 %) suspendiert. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von  $\text{CsOH}$  auf ca. 9 eingestellt und das Gemisch wurde auf 120 °C unter intensivem Rühren für 80 Stunden erhitzt. Mehrmals täglich wurden weitere Portionen an  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (35 %) hinzugefügt und der pH-Wert (falls nötig) erneut eingestellt. Der Reaktionsumsatz wurde durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen verfolgt. Nach insgesamt 80 Stunden und einem Gesamtvolumen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 475 ml wurde das Gemisch für einige Zeit bei erhöhter Temperatur gerührt und solange mit Kaliumstärkepapier getestet, bis alle Reste an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zerstört wurden. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Salzsäure neutralisiert und filtriert. Die Reaktionslösung wurde unter reduziertem Druck eingengt und 0.10 g (0.73 mmol, 4.3 Äq.)  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$  gelöst in fünf Milliliter Wasser wurden tropfenweisen hinzugefügt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und filtriert. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser gewaschen ( $3 \times 3$  ml) und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.08 (0.04 mmol, 24 %) des Produktes als farblosen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.32 (\text{t}, 18\text{H}, [\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+)$ ,  $3.09 (\text{m}, 12\text{H}, [\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+)$ ,  $11.15 (\text{br s}, 2\text{H}, [\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+)$ .  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 20.4 (\text{s}, \text{B}(\text{OH})_3)$ ,  $-9.0 (\text{s}, 1\text{B}, \text{B}1/12, [\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-})$ ,  $-13.1 (\text{s}, 5\text{B}, \text{B}2-6/7-12, [\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-})$ ,  $-15.1 (\text{s}, 5\text{B}, \text{B}7-12/2-6, [\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-})$ ,  $-19.1 (\text{s}, 1\text{B}, \text{B}12/1, [\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-})$ .

ESI-MS  $[\text{m}/\text{z}]$ : gefunden = 792.0287 (ber. = 792.0224;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ ), 803.5252 (ber. = 803.5171;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$ ), 1686.1686 (ber. = 1686.1722;  $[(\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})) + (\text{HNEt}_3)]^-$ ), 1709.1695 (ber. = 1709.1617;  $[(\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3\text{H})) + (\text{HNEt}_3)]^-$ ), 1739.9513 (ber. = 1739.9384;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^-$ ).

IR (Diamant ATR) von  $[\text{HNEt}_3]_3[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]$  :  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3631 (\text{vw}, \nu (\text{O-H}), \text{ber.: } 3571)$ ,  $2980 (\text{m}, \nu (\text{C-H}), [\text{HNEt}_3]^+)$ ,  $2688 (\text{br}, \text{m})$ ,  $2492 (\text{w})$ ,  $1446 (\text{m})$ ,  $1396 (\text{m}, \nu (\text{S-O}), \text{ber.: } 1397)$ ,  $1157 (\text{s})$ ,  $1050 (\text{s})$ ,  $924 (\text{s}, \nu (\text{B-I}))$ ,  $836 (\text{m})$ ,  $788 (\text{m})$ ,  $679 (\text{m})$ ,  $606 (\text{s})$ ,  $443 (\text{s})$ .

Das Raman-Spektrum zeigte keine Signale.

## 5. Synthese von C-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

### 5.1 Einleitung

*Closo*-Dodecaborate, welche eine direkte B-C-Bindung aufweisen, sind im Vergleich zu den *N*-substituierten Anionen weniger bekannt. Grundsätzlich ist zwischen den Arten der Kohlenstoffsubstituenten und der generellen Substitution des Dodecaborates zu unterscheiden (siehe Abbildung 98):

Im Gegensatz zu den monoanionischen Carboraten  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  besitzen die  $\text{B}_{12}$ -Cluster kein Kohlenstoffatom, an welchem eine Vielzahl an klassischen, organischen Reaktionen möglich ist. Aus diesem Grund sind die Funktionalisierungsmöglichkeiten des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Clusters relativ begrenzt.

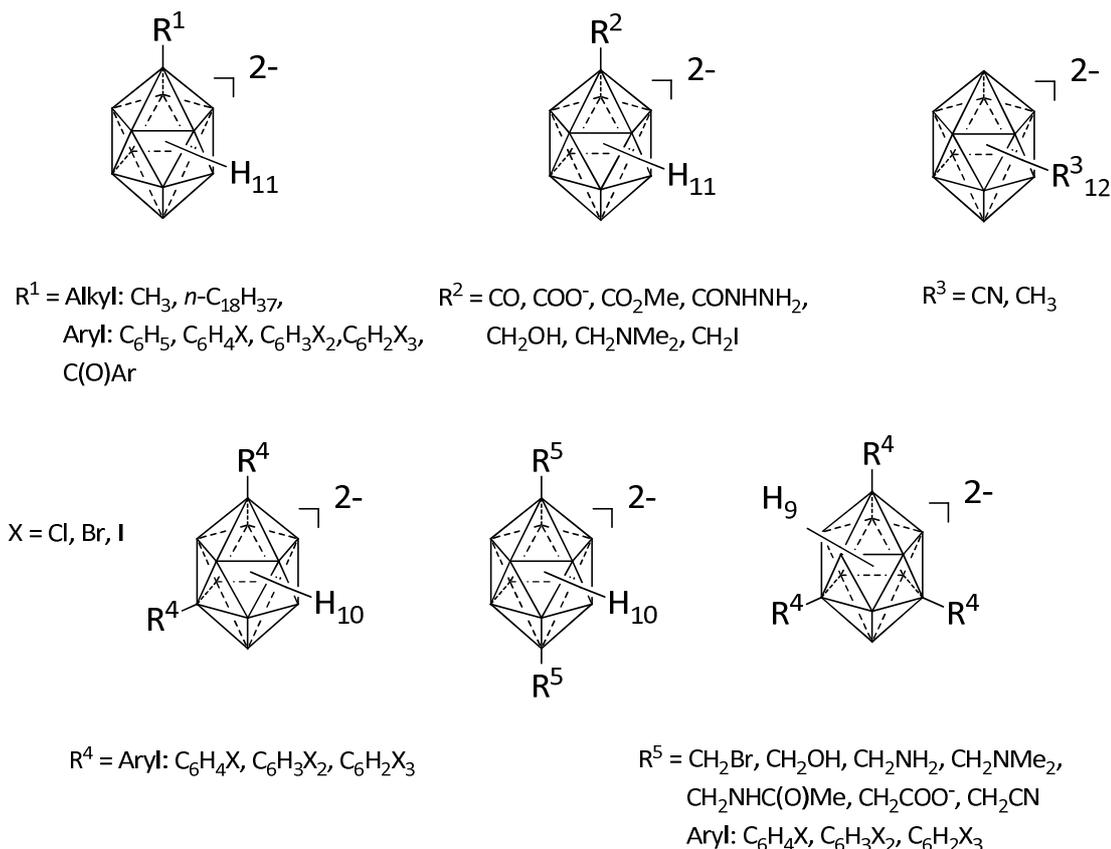


Abbildung 98: Die bekanntesten Vertreter von B-C-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten.<sup>[103–105,135–144]</sup>

Gezielte Monofunktionalisierung konnten mit Alkyl-, Aryl und auch weiter funktionalisierten Kohlenstoffsubstituenten erreicht werden. Durch katalysefreie Reaktionen mit unterschiedlichen Halogenbenzolen (X = Cl, Br, I) oder auch größeren polycyclischen Aromaten



bei sehr hohen Temperatur konnte das Stammanion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  direkt unter Wasserstoffabspaltung funktionalisiert werden.<sup>[103–105,135]</sup> Dieses Verfahren diente ebenfalls zur Mehrfacharylierung und lieferte sowohl 1,7-, 1,12-, als auch 1,7,9- oder höher-arylierte Dodecaborate. Zur Einführung von unsubstituiertem Phenylringen oder unpolaren Alkylketten war das moniodierte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$  als Zwischenstufe unerlässlich. In Gegenwart von Palladiumkatalysatoren in Kombination mit Zinkchloriden oder Magnesium-Grignard-Verbindungen konnte das Iodatome in einigen Fällen gegen kohlenstoffhaltige Gruppen ausgetauscht werden.<sup>[136,137]</sup> Mit Triphenylzinnchlorid konnte auch ohne Zugabe von Katalysatoren das phenylsubstituierte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5)]^{2-}$  synthetisiert werden.<sup>[138]</sup> Reaktionen des Stammanions mit Kohlenstoffmonoxid bei sehr hohen Drücken führten zu den Carbonsäure- bzw. CO-Derivaten des *closo*-Dodecaborates.<sup>[139]</sup> Bei erneuten Reaktionen konnten ebenfalls die disubstituierten Analoga erhalten werden.<sup>[139]</sup> Diese stellten sich als hervorragende Ausgangsmaterialien für weitere Funktionalisierungen heraus, um beispielsweise Carbonsäureester, Carbonylalkyle bzw. -aryle und auch -amide zu generieren.<sup>[139,140]</sup> Die gezielte Einführung von substituierten Methylengruppen wie beispielsweise  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{I}$ ,  $-\text{CH}_2\text{N}_3$  oder auch  $-\text{CH}_2\text{SCN}$  (auch mehrfach) war ebenfalls über das Carbonyl-substituierte Derivat möglich.<sup>[141]</sup>

Vollständig C-funktionalisierte Dodecaborate stellen jedoch immer noch Raritäten dar. Bisher sind nur zwei Verbindungen bekannt, die in guten Reinheiten synthetisierbar sind. Eine vollständige Perfunktionalisierung konnte mit starken Methylierungsmitteln ( $\text{MeI}/\text{AlMe}_3$ ) im Falle des  $[\text{B}_{12}(\text{Me})_{12}]^{2-}$  erreicht werden.<sup>[143]</sup> Dieses bildet aufgrund seiner großen Oberfläche auch das Radikal ( $[\text{B}_{12}(\text{Me})_{12}]^{\bullet}$ ).<sup>[142]</sup> Auf etwas unkonventionellen Wege konnten die halogenierten Dodecaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) durch photoinduzierte Reaktionen erst kürzlich cyanisiert werden.<sup>[77,106]</sup> Eine Palladium-katalysierte Methode in der Mikrowelle erschien zur gleichen Zeit.<sup>[144]</sup> Das daraus entstehende hochreaktive  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}]^-$  Anion kann unter speziellen Bedingungen in der Gasphase mit Edelgasen umgesetzt werden, was zur Bildung von Bor-Edelgas-Bindungen mit kovalenten Bindungsanteilen führte.<sup>[77,78]</sup>

Auf Basis dieser vorangegangenen Reaktionen, sollten bekannte, arylierte *closo*-Dodecaborate erstmals halogeniert und Synthesen für neue Aryl-substituierte Anionen entwickelt werden. Mithilfe von photoinduzierten Reaktionen sollten aufbauend auf den Ergebnissen von V. VAN LESSEN<sup>[106]</sup> Cyanisierungsreaktionen mit weiteren Dodecaboraten durchgeführt werden.

## 5.2 Katalysefreie Arylierungen von *closo*-Dodecaboraten mit anschließenden Halogenierungsreaktionen zur Darstellung von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$ (Ar = Aryl)

Teile dieser Arbeit wurden von KATARINA KLIMOVÁ<sup>[145]</sup> im Rahmen ihrer Masterthesis unter meiner Anleitung durchgeführt.

### 5.2.1 Synthesen der bekannten $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$ Anionen als Startmaterialien



Als Startmaterialien für nachfolgende Halogenierungsreaktionen (Abschnitt 5.3) wurden zunächst die hydrierten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$  Anionen mit drei unterschiedlichen Arylsubstituenten (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, *m,p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> und *m,p,m*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) angelehnt an die Methoden von PREETZ<sup>[103-105]</sup> synthetisiert. Abbildung 99 zeigt eine Übersicht der dargestellten Ausgangsverbindungen.

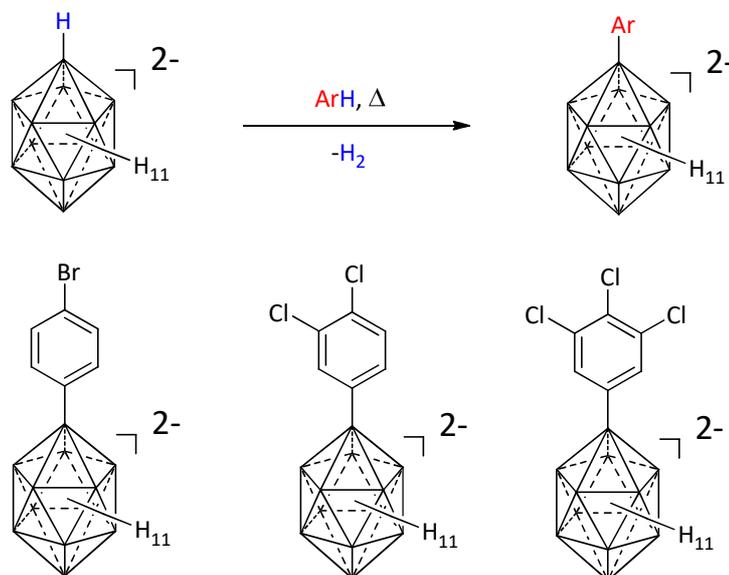
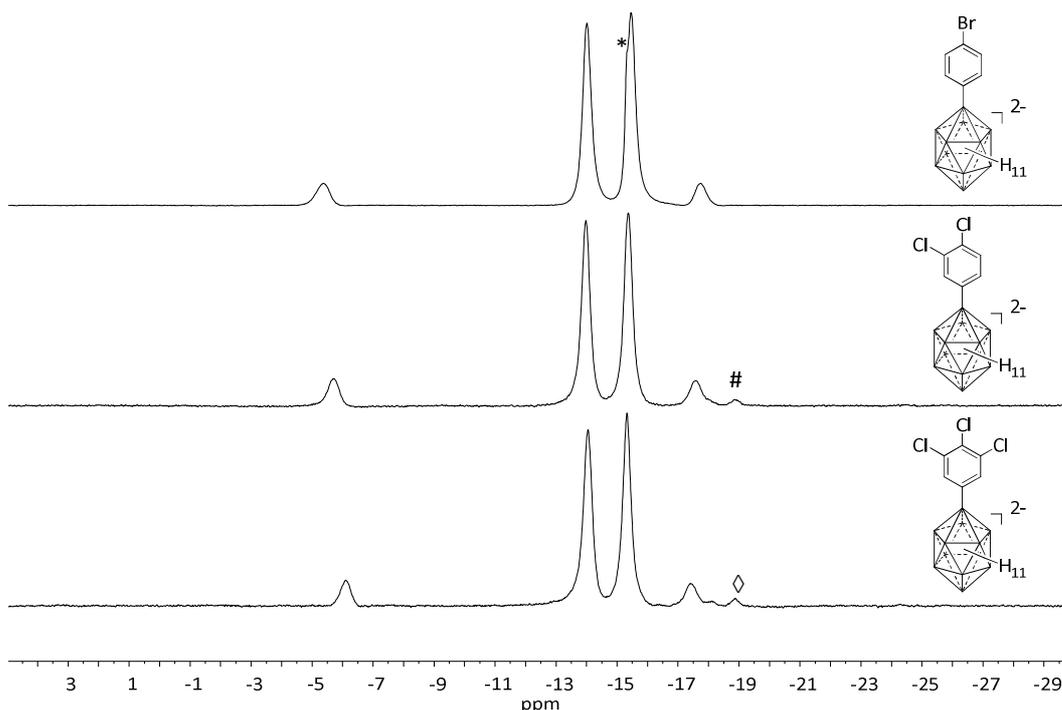


Abbildung 99: Dargestellte monosubstituierte *closo*-Dodecaborate nach PREETZ.<sup>[103-105]</sup>

Die Anionen wurden durch katalysefreie Arylierungen des Stammanions  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  bei Temperaturen über 160 °C erhalten. Dabei wurde die Arylquelle sowohl als Reaktand, als auch als Lösungsmittel genutzt. Da die dargestellten Verbindungen literaturbekannt sind,<sup>[103-105]</sup> wird auf eine ausführliche Diskussion der Synthesen verzichtet. Im Folgenden sind die relevanten <sup>11</sup>B-NMR-Spektren (Abbildung 100) und ihre jeweiligen Verschiebungen (Tabelle 17) gezeigt. Dabei ist zu beobachten, dass die Verschiebung des *ipso*-Boratoms B1 von der



Anzahl der Halogene der Arylringe abhängt. Von *p*-Bromphenyl über *m,p*-Dichlorphenyl nach *m,p,m*-Trichlorphenyl verschiebt sich das Boratom stärker ins Hochfeld (-5.4 über -5.7 nach -6.1 ppm, siehe Tabelle 17). Eine Hochfeldverschiebung des gebundenen Boratoms spricht für eine größere werdende Elektronendichte bzw. Abschirmung dieses Kerns. Daher tritt die Vermutung auf, dass der mesomere Effekt der Halogensubstituenten in diesem Fall stärker überwiegt, als ihr elektronenziehender Effekt. Bei stärkerem Elektronenzug des Substituentens würde eine Tieffeldverschiebung infolge der Entschirmung erwartet werden.

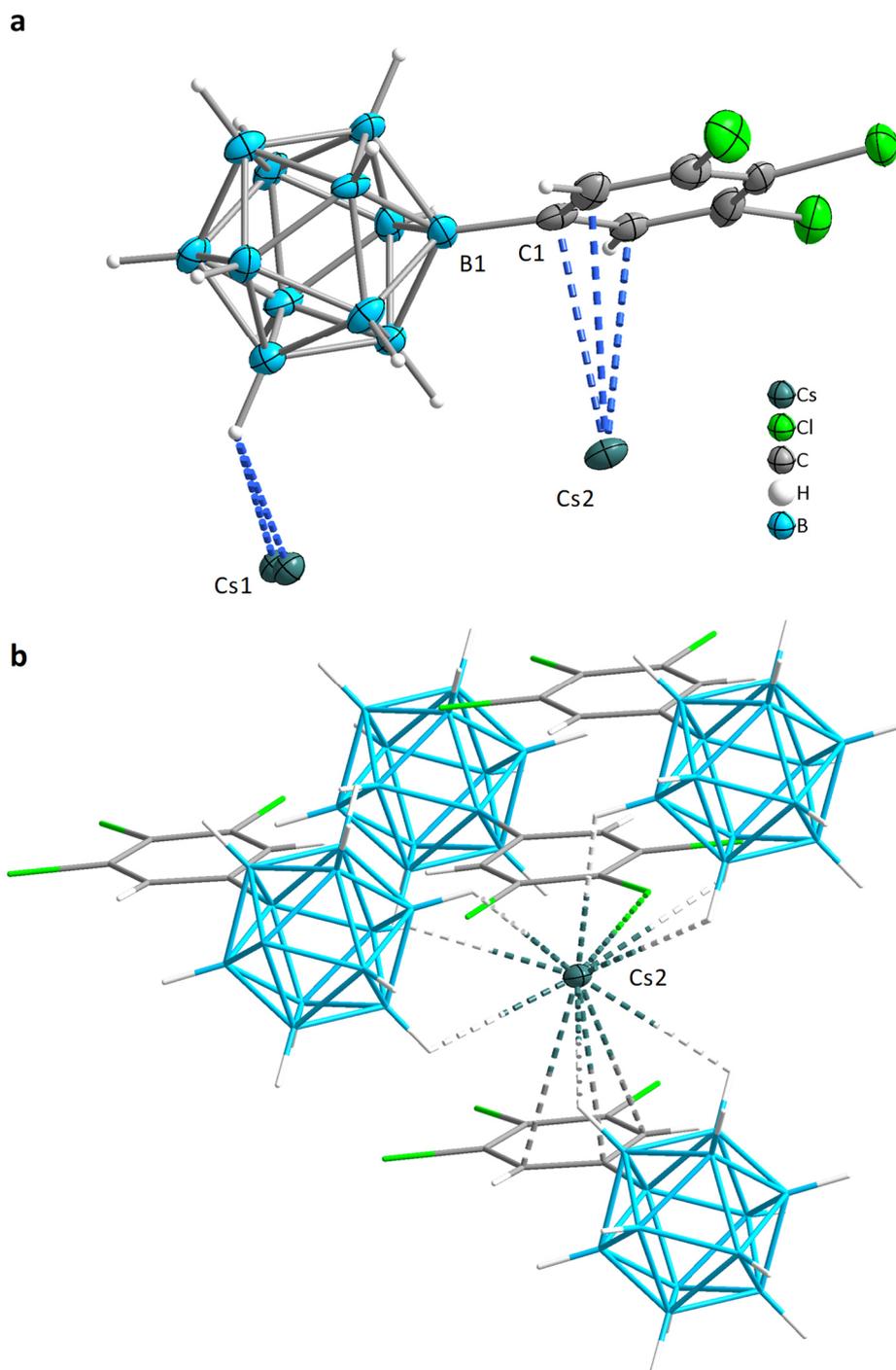


**Abbildung 100:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (192.59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) der synthetisierten Startmaterialien. Der Stern markiert Spuren von verbleibendem  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Das Doppelkreuz (#) und die Raute (◊) weisen auf unbekannte Verunreinigungen hin.

**Tabelle 17:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anionen in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Anion	$B_1$ [ppm]	$B_{2-6}$ [ppm]	$B_{7-11}$ [ppm]	$B_{12}$ [ppm]
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$	-5.4	-14.0	-15.5	-17.1
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$	-5.7	-14.0	-15.4	-17.6
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$	-6.1	-14.1	-15.3	-17.4

Im Falle des *m,p,m*-trichlorarylierten  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anions lag bisher noch keine Struktur im Festkörper vor. Für spätere Vergleiche mit den halogenierten  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$  Anionen wurden Einkristalle des Cäsiumsalzes durch langsames Entfernen des Lösungsmittels aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur gezüchtet. Röntgenographische Untersuchungen lieferte die Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  (Abbildung 101).



**Abbildung 101:** (a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  mit *trihapto*-Koordination des Cäsiumkations durch den Arylsubstituenten des Dodecaborates. Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (b) Koordinationsumgebung des Cäsiumkations in der Kristallstruktur. Die Anionen wurden mit dem Wires/Sticks-Modell visualisiert.

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Kation-zu Anionenverhältnis beträgt zwei zu eins. Die B1-C1-Bindung ist 159(1) pm lang und somit im Bereich einer Einfachbindung. Bei Halogenierungsreaktionen des Clusterkerns sollte diese Bindung aufgrund des sterischen Raumbedarfs der Halogensubstituenten zunehmen. Neben Wechselwirkungen einiger Hydride und Chloratome zu dem Cäsiumkation Cs2



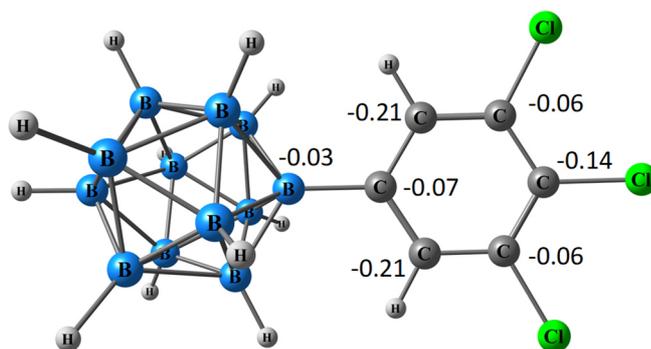
scheint dieses zudem mit dem Arylsubstituenten zu interagieren (siehe Abbildung 101b). Es kommt bei Kontakten von 339.7(9) bis 362.5(9) pm zur Bildung einer  $\eta^3$ -Koordination des  $\text{Cs}^+$  mit dem Arylring. Die Cs-C-Kontakte sind deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien beider Elemente (465 pm<sup>[146]</sup>) und liegen an der Grenze aus der Summe des Ionenradius von  $\text{Cs}^+$  und dem van der Waals-Radius von C (358 pm<sup>[114,116]</sup>). Derartige aromatische  $\eta$ -Koordinationen des Cäsiums von Aromaten sind nicht häufig, jedoch schon beispielsweise bei Calixarenen beobachtet worden.<sup>[147–150]</sup> Für *closo*-Dodecaborate mit direkten Arylsubstituenten war dieses Phänomen jedoch bisher noch unbekannt. Alle weiteren Kontakte zum Cäsium können aus Tabelle 18 entnommen werden.

**Tabelle 18:** Cs-X-Abstände in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  und die Summe des Ionenradius von  $\text{Cs}^+$  und den van der Waals-Radien der Substituenten X.

Kontakt Cs-X	Abstand [pm]	Summe Ionenradius von $\text{Cs}^+$ und vdW-Radius von X [pm] <sup>[114,116]</sup>
Cs-C	362.5(9)	358
	360(1)	
	339.7(9)	
Cs-Cl	361.5(3)	363
Cs-H	314	308
	307	
	304	
	301	

Der Ionenradius von  $\text{Cs}^+$  beträgt 188 pm<sup>[116]</sup>.

Das  $\text{Cs}^+$  Kation wird nur von den ersten drei Kohlenstoffatomen des Arylrings, die keine Halogensubstituenten besitzen, koordiniert. Dies könnte durch die höhere Elektronendichte dieser drei C-Atome begründet sein, welche einerseits durch die zweifach negative Ladung des Clusterkerns und/oder andererseits durch den mesomeren Effekt der Chloratome hervorgerufen werden könnte. Anhand der höheren Elektronendichte ist die Coulomb-Anziehung der C-Atome durch das Cäsiumkation im Vergleich zu den übrigen Kohlenstoffatomen deutlich stärker. Dies würde sich auch gut mit dem zuvor beschriebenen Trend der <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen decken. Quantenchemische Berechnungen der NBO-Ladungen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  bestätigen diese Aussage (siehe Abbildung 102).



**Abbildung 102:** Berechnete Struktur (PBE0/def2-TZVPP) von  $[B_{12}H_{11}(C_6H_2Cl_3)]^{2-}$  mit entsprechenden NBO-Ladungen des Arylrings.

Das untere Dreierglied, welches näher an dem Clusterkern liegt, trägt eine Gesamtladung von -0.49 ( $-0.21 + (-0.21) + (-0.07)$ ), das obere Dreierglied mit den Cl-Substituenten jedoch nur eine von -0.26. Daher erscheint die  $\eta^3$ -Koordination durch die drei dem Cluster näheren C-Atome begünstigt zu sein.

Quantenchemische Berechnungen wurden durchgeführt, um den Mechanismus zur Bildung dieser Produkte nachzuvollziehen. Als Beispiel wurde die Reaktion von  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  mit Trichlorbenzol gewählt. Dabei ist bekannt, dass die Reaktion unter Abspaltung von elementarem Wasserstoff stattfindet.<sup>[104]</sup> Zunächst nähert sich das mittlere unsubstituierte Kohlenstoffatom einem Boratom des  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  (siehe Abbildung 103). Im anschließenden Übergangszustand kommt es zur Ausbildung eines verzerrten Dreirings zwischen  $B \cdots H \cdots C$ . Dabei ist die B-C-Bindungslänge mit ca. 168.9 pm im Gegensatz zur Kristallstruktur (Abbildung 101) noch deutlich verlängert. Die beiden Wasserstoffatome (das partiell negativ geladene des Anions und das partiell positiv geladene des Trichlorbenzols) stehen im Übergangszustand in *syn*-Anordnung zueinander, was für die Abspaltung von  $H_2$  unabdingbar ist. Es erfolgt in einem konzertierten Reaktionsschritt eine  $H_2$ -Eliminierung, wobei die B-C-Bindung letztendlich ausgebildet wird.

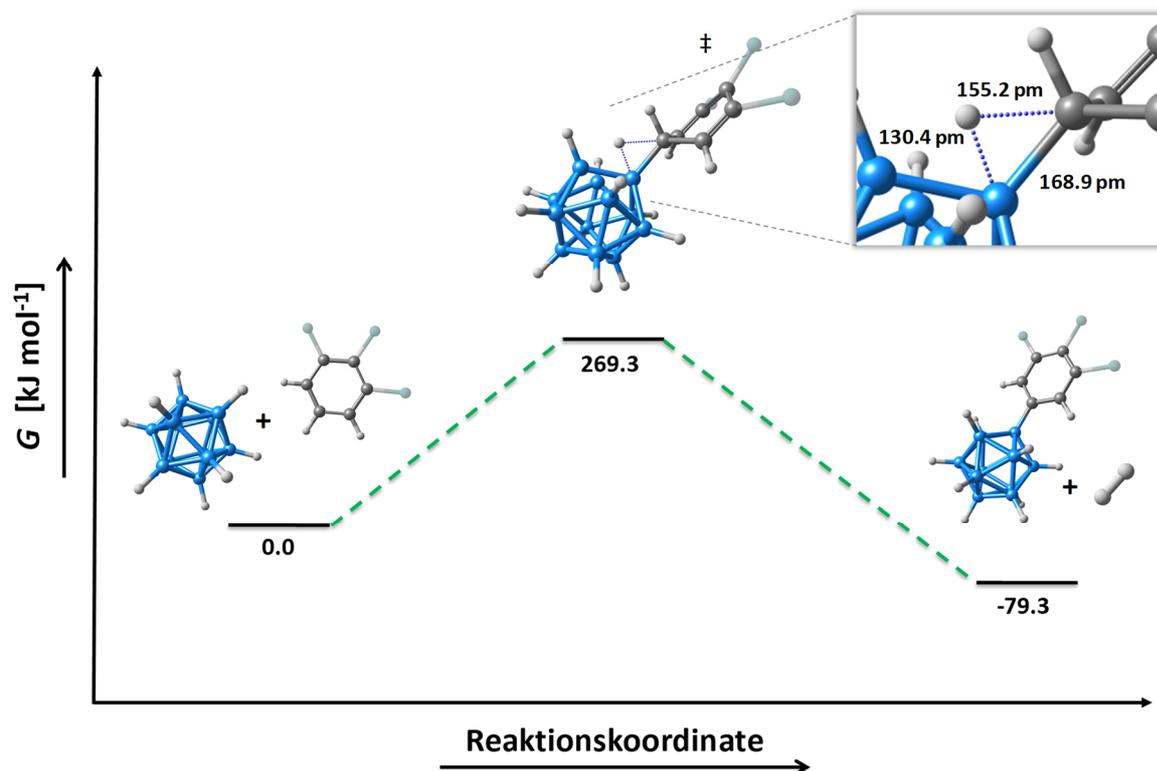


Abbildung 103: Berechneter Reaktionsmechanismus (PBE0/def2-TZVPP) zur Reaktion von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  mit 1,2,3-Trichlorbenzol.

Die Substitutionsreaktion ist mit einer freien Enthalpie von  $\Delta G_{\text{R}} = -79.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  exergonisch. Die Aktivierungsenergie beträgt ca.  $269.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies erklärt möglicherweise auch die hohen Temperaturen von ca.  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , die bei dieser Reaktion benötigt werden, um einen Umsatz zu beobachten.

### 5.3 Halogenierung der $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$ Anionen zur Darstellung von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$ ( $\text{X} = \text{Cl-I}$ )

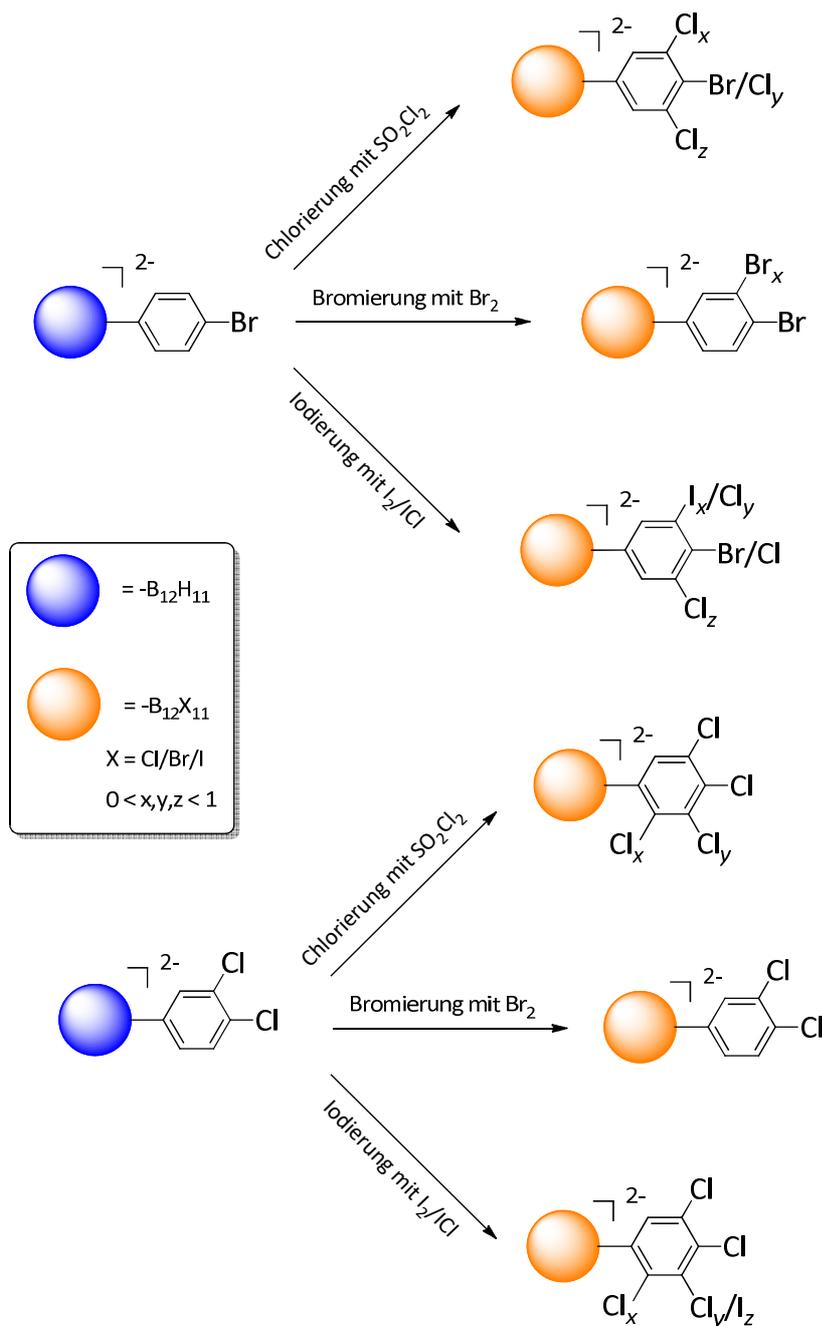
Nach der erfolgreichen Synthese der bekannten Startmaterialien in Abschnitt 5.2.1 wurden weitere Derivatisierungen an den Clustergerüsten durchgeführt, um den Zugang zu neuen und stabileren monoarylierten *closo*-Dodecaboraten zu untersuchen. Durch den Austausch der B-H-Einheiten des Clusters gegen B-X-Einheiten ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sollte die Reaktivität der Anionen deutlich verringert und so die Beständigkeit gegenüber reaktiven Teilchen gesteigert werden. Die Halogenierungsreaktionen wurden analog zu den Synthesen der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  Dianionen in Kapitel 4.2 durchgeführt. Die Chlorierung erfolgte in einem eins zu eins Gemisch aus Sulfurylchlorid und wasserfreiem Acetonitril, die Bromierung in

1,2-Dichlorethan mit elementarem Brom und die Iodierung in 1,2-Dichlorethan mit Iod und Iodmonochlorid.

### 5.3.1 Halogenierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$

Bei zwei der eingesetzten Anionen,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$ , wurden nach der Halogenierung keine reinen Produkte erhalten (siehe Schema 6). NMR- und insbesondere massenspektrometrische Untersuchungen zeigten unerwünschte Nebenreaktionen, die zu Produktgemischen führten. Es wurden nicht nur die Clustergerüste halogeniert, sondern ebenfalls die C-H-Bindungen der Arylsubstituenten durch die Halogenierungsmittel angegriffen. Teilweise konnte sogar ein Austausch des Halogensubstituenten des Arylrings (im Falle des *p*-Bromphenyl) gegen ein anderes Halogen (beispielsweise Chlor) beobachtet werden.

Die Neigung zu unerwünschten Nebenreaktionen war beim arylierten Dodecaborat  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$ , in welchem sich neben dem Borcluster nur noch ein weiterer Substituent am Phenylring befindet, im Vergleich zu den anderen Anionen am stärksten. Nach Chlorierung mit Sulfurylchlorid in wasserfreiem Acetonitril war der *p*-Bromphenylsubstituent nicht mehr in der ursprünglichen Form vorhanden. Stattdessen bildete sich ein Gemisch aus den verschiedenen Arylsubstituenten: *p,m*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ , *p,m*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCl}$  und *m,p,m*- $\text{C}_6\text{H}_2\text{ClBrCl}$  (Schema 6). Die Tatsache, dass es sogar zur Spaltung der C-Br-Bindung des Phenylrings kam, lässt sich durch die Eigenschaft des Broms als funktionelle Gruppe erklären. Brom stellt eine deutlich bessere Abgangsgruppe dar, weshalb sich diese unter den richtigen Bedingungen durch ein Chloratom substituieren lässt. Auch bei der Bromierung unter Hochdruck in wasserfreiem Dichlorethan wurde die *meta*-Position des Phenylrings angegriffen und teilweise bromiert. Es bildete sich neben dem angestrebten  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$  auch teilweise  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)]^{2-}$ . Zudem war in diesem Fall die Bromierung nicht ganz vollständig, da noch Reste an  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}_1(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$  beobachtet werden konnten.



**Schema 6:** Halogenierungsreaktionen der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$  Anionen, bei welchen unerwünschte Reaktionen an dem Arylring auftraten.

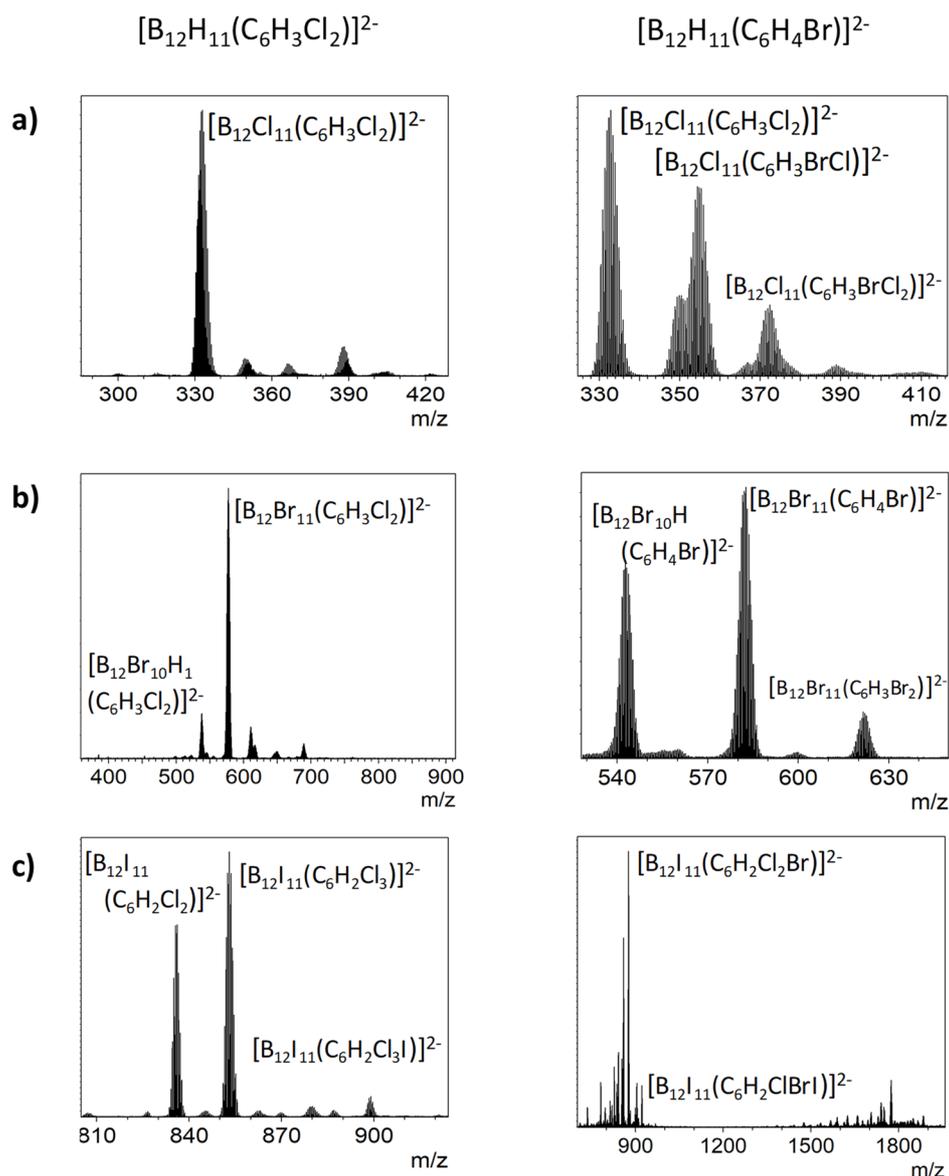
Im Falle der Iodierung mit einer Kombination von  $\text{I}_2$  und  $\text{ICl}$  trat neben Chlorierungsreaktionen, wie sie schon bei der Chlorierung beobachtet wurden, auch die partielle Iodierung des Phenylrings auf. Dies bedeutet, dass sogar Iod in der Lage war, ein H-Atom in *meta*-Position zum Dodecaborat zu substituieren. Es bildeten sich mehrere Derivate mit den Arylsubstituenten:  $p,m\text{-C}_6\text{H}_3\text{BrCl}$ ,  $m,p,m\text{-C}_6\text{H}_2\text{ClBrCl}$ ,  $p,m\text{-C}_6\text{H}_3\text{BrI}$  und  $m,p,m\text{-C}_6\text{H}_2\text{ClBrI}$ . Obwohl dies eine Iodierungsreaktion war, kam es dennoch auch zur Chlorierung des Arylringes. Der Grund dafür liegt möglicherweise in der Verwendung von Iodmonochlorid als Zusatz. In dieser Verbindung besitzt das Chlor eine höhere Elektronegativität als das Iodatome, wodurch

das Iod partiell positiv polarisiert wird. Positiv polarisierte Iodverbindungen sind nötig, um einen vollständigen Austausch der B-H-Einheiten zu gewährleisten.<sup>[109]</sup> Das ICl oder die Bildung von HCl nach Iodierung des Borclusters könnten unter den Bedingungen im Hochdruckgefäß anschließend zu einer Chlorierung des Arylrings geführt haben.

Auch im Falle des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$  Anions traten während der Halogenierungen Folgereaktionen am Arylring auf. Während bei der Bromierung keinerlei Veränderung des aromatischen Rings beobachtet wurde, wurde bei Reaktionen mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{I}_2/\text{ICl}$  dort erneut chloriert bzw. iodiert. Es bildeten sich Produktgemische der Formel  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$  ( $\text{Ar} = p,m\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ,  $m,p,m\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  und  $o,m,p,m\text{-C}_6\text{H}_1\text{Cl}_4$ ) und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$  ( $\text{Ar} = p,m\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ,  $m,p,m\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  und  $o,m,p,m\text{-C}_6\text{H}_1\text{Cl}_4$ ). Alle zugehörigen Massenspektren inklusive Zuordnungen sind in Abbildung 104 dargestellt.

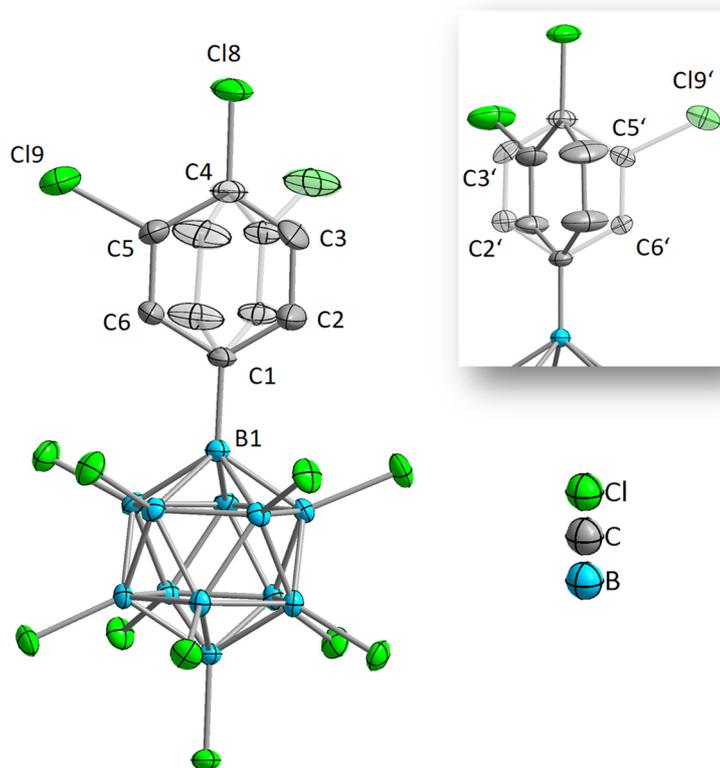
Der Grund für weitere Halogenierungsreaktionen am Arylsubstituenten scheint das Vorhandensein von freien H-Atomen in *m*-Position zu sein. Bei den hier genutzten Dodecaboraten mit den Arylsubstituenten *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und *m,p*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$  befindet sich jeweils mindestens ein Wasserstoffatom in *m*-Position zum Cluster. Dies scheint sterisch so wenig gehindert zu sein, dass weitere Halogenierungen an dieser Stelle möglich sind. Aus diesem Grund wurde anschließend das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Dianion, in welchem die *m,p,m*-Positionen des Arylrings durch Chlorsubstituenten blockiert sind, für weitere Halogenierungsreaktionen genutzt. Ziel führend sollte die Synthese von Produkten in höheren Reinheiten sein, was auch erfolgreich war (siehe Abschnitt 5.3.2).

Obwohl die Reaktionen der ersten beiden Ausgangsmaterialien nicht zu sehr reinen Produkten führten, stellen die dargestellten Anionen dennoch eine bisher unbekannte Substanzklasse dar. Auf die Diskussion der NMR-Spektren wird aufgrund der großen Ähnlichkeit zu den Produkten in Abschnitt 5.3.2 sowie der geringen Reinheit verzichtet.



**Abbildung 104:** Ausschnitte der ESI-Massenspektren (negativer Modus) von  $[B_{12}H_{11}(C_6H_3Cl_2)]^{2-}$  (links) und  $[B_{12}H_{11}(C_6H_4Br)]^{2-}$  (rechts) nach a) Chlorierung mit  $SO_2Cl_2$ , b) Bromierung mit  $Br_2$  und c) Iodierung mit  $I_2$  und  $ICl$ .

Das Produkt mit der höchsten Reinheit  $[B_{12}Cl_{11}(C_6H_3Cl_2)]^{2-}$  (siehe Abbildung 104a) wurde gezielt ausgewählt und als Cäsiumsalz durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril kristallisiert. Trotz der geringen Präsenz von  $[B_{12}Cl_{11}(C_6H_2Cl_3)]^{2-}$  und  $[B_{12}Cl_{11}(C_6H_1Cl_4)]^{2-}$  zeigten Untersuchungen der Einkristallröntgendiffraktometrie die Struktur des gewünschten  $Cs_2[B_{12}Cl_{11}(C_6H_3Cl_2)] \cdot (CH_3CN)_2$  (siehe Abbildung 105). Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/m$ . Das Anionen- zu Kationenverhältnis beträgt eins zu zwei. Die B1-C1-Bindung mit 159.6(9) pm ist im Vergleich zur Struktur des  $Cs_2[B_{12}H_{11}(C_6H_2Cl_3)]$  in Abbildung 101 nur unwesentlich länger (Vergleich: 159(1) pm). Dies deutet darauf hin, dass die sterische Abstoßung des Phenylrestes durch die Chlorsubstituenten des Borclusters nicht besonders stark ist.



**Abbildung 105:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das leicht fehlgeordnete  $\text{Cs}^+$  Kation, die Solvensmoleküle und Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht abgebildet. Die beiden Positionen des Arylrings sind durch transparente Darstellung geteilt.

Der *m,p*-Dichlorphenylrest liegt in dieser Kristallstruktur entlang einer Spiegelebene fehlgeordnet vor. Dabei besetzt der Ring zu jeweils 50 % zwei verschiedene Positionen im Kristall. Die beiden Sechsringe überschneiden sich so, dass die beiden Flächen in dem kleinen Winkel  $58.5(8)^\circ$  ( $\text{C}2'-\text{C}1-\text{C}6'$ ) und dem großen Winkel  $84.2(1.3)^\circ$  ( $\text{C}2'-\text{C}1-\text{C}2$ ) zueinander stehen. Durch die Besetzung zweier Positionen ist ebenfalls das Cl9 bzw. Cl9' nur zu 50 % besetzt, während beide Phenylringe sich das Cl8 teilen und dieses somit zu 100 % besetzt ist. Anscheinend konnte auch die Koordination der Chlorsubstituenten des Arylrings zu den Cäsiumkationen die Fehlordnung nicht verhindern. Die Messungen von weiteren Kristallen der anderen Produktgemische führten nicht zu auswertbaren Ergebnissen.

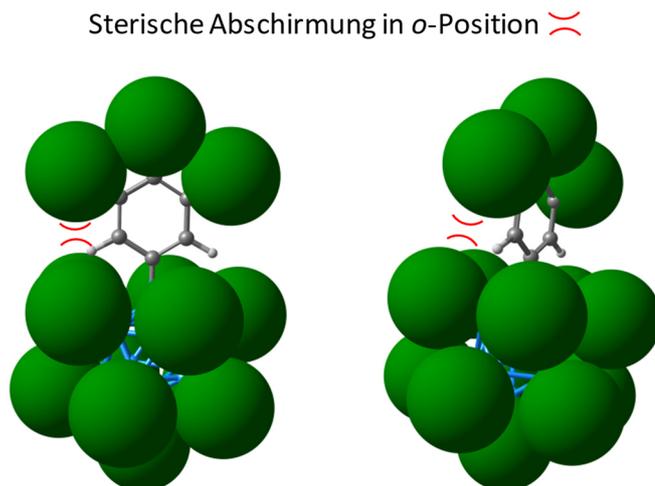
### 5.3.2 Halogenierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ zur Darstellung von



Vorangegangene Versuche zur Halogenierung von mono- und dihalogenphenyl-substituierten Dodecaboraten in Abschnitt 5.3.1 zeigten unerwünschte Nebenreaktionen. Teilweise



wurden auch die Wasserstoffatome des Phenylrings gegen andere Halogensubstituenten ausgetauscht, was zur Bildung von Produktgemischen führte. Dabei fiel auf, dass die *ortho*-Position des Phenylrings eher schlecht für weitere Folgereaktionen zugänglich ist. Der wahrscheinlichste Grund für diese Beobachtung ist, dass der Angriff von weiteren Halogenen in dieser Position bei bereits vollständig halogeniertem Clustergrundgerüst sterisch stark gehindert ist. Daran anschließend wurde die Struktur des  $m,p,m$ - $[B_{12}Cl_{11}(C_6H_2Cl_3)]^{2-}$  berechnet und der räumliche Bedarf der äußerlichen Sphäre des Anions betrachtet (Abbildung 106).

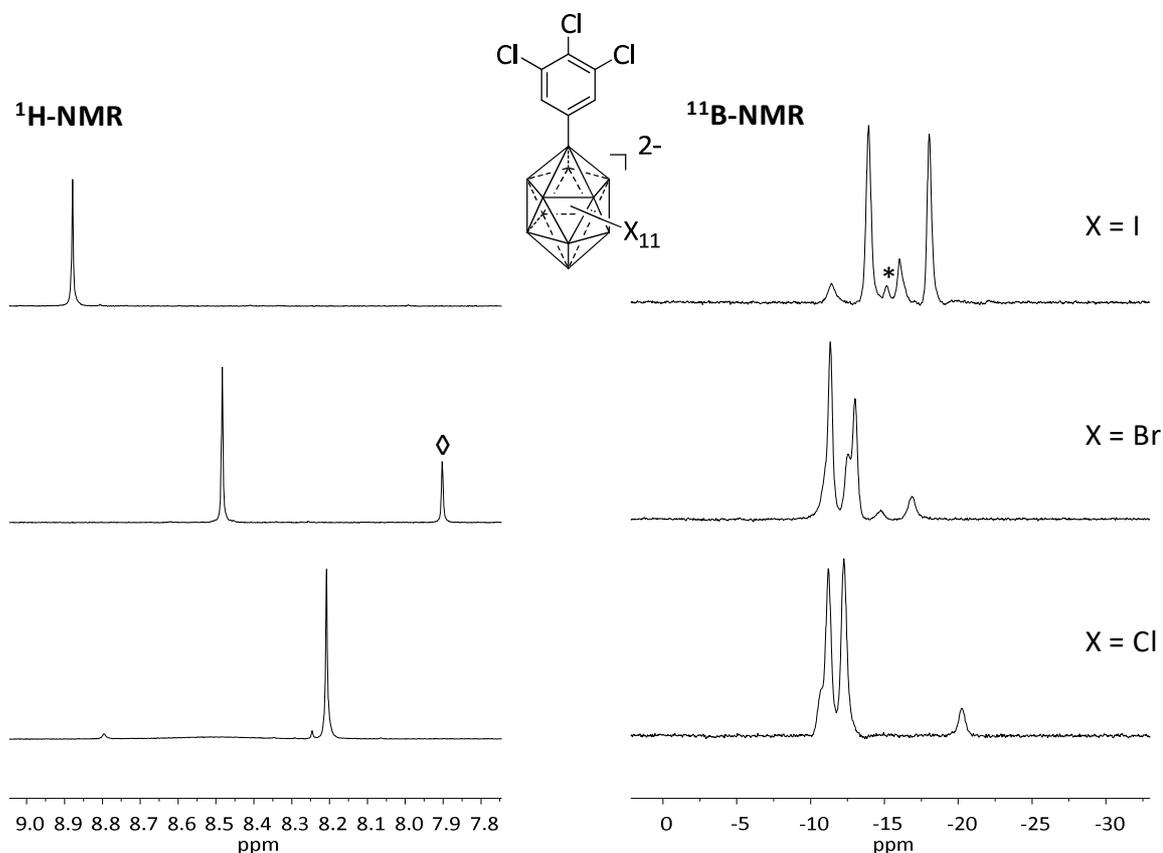


**Abbildung 106:** Berechnete Struktur (PBE0/def2-TZVPP) von  $[B_{12}Cl_{11}(C_6H_2Cl_3)]^{2-}$ . Chloratome werden mit ihren van der Waals-Radien visualisiert.

Wenn die van der Waals-Sphären der chlorierten Oberfläche betrachtet werden, ist tatsächlich ein nur sehr kleiner Raum für einen möglichen Angriff in *o*-Position des Arylrings zu beobachten. Sowohl die Chlorsubstituenten des Clusters, als auch die des aromatischen Rings, scheinen somit diese Position räumlich abzuschirmen. Aus diesem Grund wurde im Folgenden das Trichlorphenyl-funktionalisierte Dodecaborat  $[B_{12}H_{11}(C_6H_2Cl_3)]^{2-}$  für weitere Halogenierungsreaktionen genutzt, um das Auftreten von unerwünschten Nebenreaktionen zu minimieren. Auf Basis dieser Überlegungen ist es gelungen, die halogenierten  $[B_{12}X_{11}(C_6H_2Cl_3)]^{2-}$  Dianionen ( $X = Cl, Br, I$ ) in guten Reinheiten zu erhalten.

Die Bedingungen der Halogenierungen mit Chlor, Brom und Iod wurden analog zu den vorherigen Reaktionen gehalten (siehe Schema 6). Alle Produkte konnten mittels Kernspinresonanzspektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert werden. Dabei konnte beobachtet werden, dass die  $^1H$ -NMR-Verschiebung der aromatischen Protonen des Arylrings in *o*-Positionen sehr stark von den Halogensubstituenten

des Clustergerüsts abzuhängen scheint (siehe Abbildung 107). Beide Protonen sind aufgrund der Symmetrie des Anions sowohl chemisch, als auch magnetisch, äquivalent und liefern ein Signal in Form eines Singulett.



**Abbildung 107:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) Spektren der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Der Stern (\*) kennzeichnet eine unbekannte Verunreinigung, der Rhombus (◊) das Signal von Resten an  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}_1(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ .

Die chemische Verschiebung dieser Protonen vergrößert sich von 8.21 ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) über 8.48 ( $\text{X} = \text{Br}$ ) nach 8.88 ppm ( $\text{X} = \text{I}$ ) (siehe Tabelle 19). Zum Vergleich liegt die Verschiebung der Protonen des unhalogenierten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anions bei 7.55 ppm.<sup>[104]</sup> Die Signale verschieben sich somit bei größer werdenden Halogenen verstärkt ins tiefe Feld. Aufgrund des abnehmenden I-Effektes der Halogene von Cl nach I wurde zunächst jedoch eher eine Hochfeldverschiebung erwartet, da die Elektronendichte der H-Atome erhöht werden sollte. Dies lässt den Verdacht aufkommen, dass die elektronenziehenden Eigenschaften der Halogensubstituenten durch den Cluster und den Arylring bis hin zu den Wasserstoffatomen über mindestens fünf Bindungen in diesem Fall keine großen Auswirkungen besitzen. Viel wahrscheinlicher sind direkte intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den *o*-Protonen mit den Halogensubstituenten des oberen Fünfringes des Clusters. Die Kontakte der Halogene zu den aromatischen Protonen verlängern sich in den berechneten Gasphasenstrukturen ( $\text{X} = \text{Cl}$ : 244.1 über  $\text{X} = \text{Br}$ : 251.1 von nach  $\text{X} = \text{I}$ : 261.6 pm; PBE0/def2-TZVPP) aufgrund



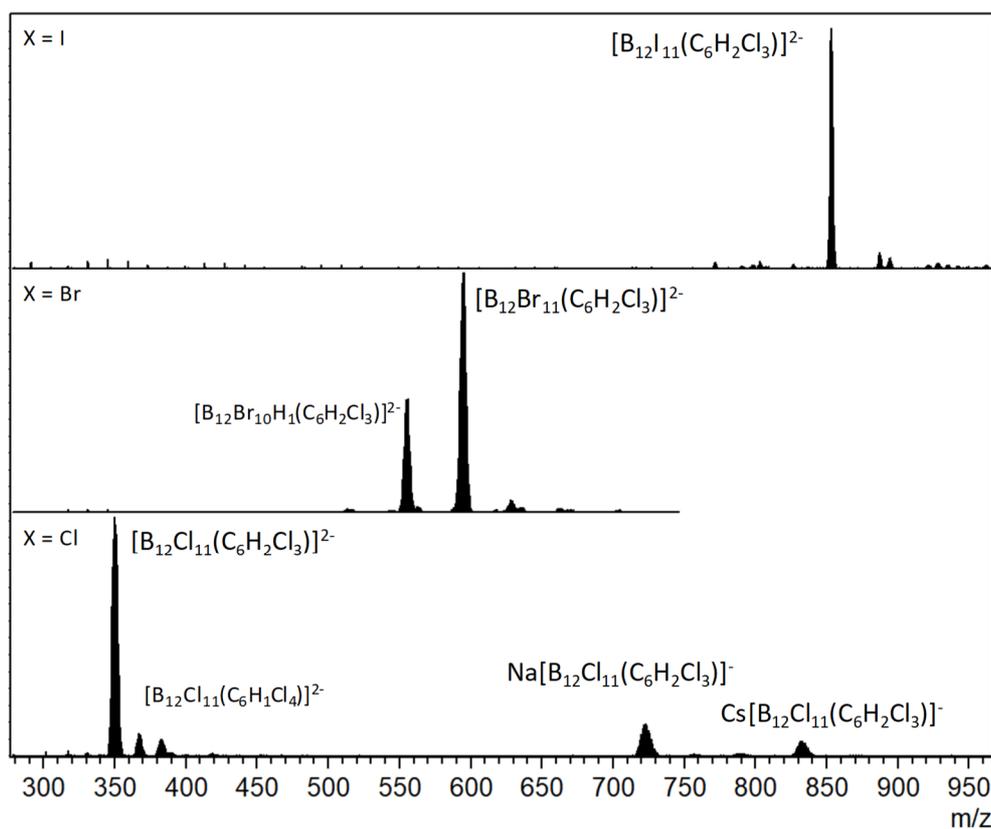
der zunehmenden B-X-Bindung, sie sind jedoch stets deutlich kleiner als die Summe ihrer van der Waals-Radien.<sup>[114]</sup> So kommt es möglicherweise durch die direkten H···X-Kontakte zu einer stärkeren Entschirmung der Protonen, welche bei größeren Halogenen stärker ausgeprägt zu sein scheint. Für diese These spricht auch das Signal des unvollständig bromierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}_1(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  im Spektrum des bromierten Derivates (Abbildung 107, ca. 30 % Anteil laut NMR). Die Bromierung lieferte als einzige Derivatisierungsreaktion eine teilweise unvollständige Halogenierung des Clustergerüsts (auch in Abbildung 108 zu sehen). Dabei ist es aufgrund des sterischen Raumbedarfs der einzelnen Positionen sehr wahrscheinlich, dass sich die letzte B-H-Einheit im oberen Fünfring (B2-6) in direkter Nähe zum Arylring befindet. Schließlich tritt in diesem Anion das Signal der beiden äquivalenten Protonen bei 7.90 ppm auf und befindet sich deutlich weiter im hohen Feld. Diese starke Differenz der Signale von ca. 0.6 ppm aufgrund eines einzigen fehlenden Bromsubstituenten sollte bei dem induktiven Effekt über die fünf Bindungen nicht so stark ausgeprägt sein, da sich trotzdem weitere vier Br-Atome an diesem Fünfring befinden. Umso wahrscheinlicher ist die Theorie der intramolekularen Wechselwirkungen, da dort das fehlende Br-Atom an der richtigen Stelle aufgrund dann fehlender Wechselwirkungen einen solch starken Unterschied verursachen könnte. Die weiteren Verschiebungen der  $^{11}\text{B}$ -Kerne sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Genauere Zuordnungen konnten aufgrund nicht messbarer  $^1\text{H}$ - $^{11}\text{B}$ -HMBC-Spektren nicht getroffen werden.

Tabelle 19:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anionen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Anion	$\delta$ $^1\text{H}$ -NMR	$\delta$ $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$	8.21	-10.8 (B1/12), -11.20 (B2-6/7-11), -12.3 (B7-11/2-6), -20.3 (B12/1)
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$	8.48	-11.3 (B1/12+2-6/7-11), -13.0 (B7-11/2-6), -16.9 (B12/1)
$[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$	8.88	-11.4 (B1/12), -13.9 (B2-6/7-11), -16.1 (B12/1), -18.0 (B7-11/2-6)

Auch aufgenommene Massenspektren zeigen in jedem Fall die Bildung der gewünschten Produkte (siehe Abbildung 108). Nach beendeter Chlorierungsreaktion konnten die meisten Signale dem undecachlorierten  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  und dessen Ionenpaaren zugeordnet werden. Zudem konnte das Signal bei 366.83 m/z (ber.: 366.83) dem Anion zugeordnet werden, in welchem die *o*-Position des Arylringes teilweise chloriert wurde. Dies führte zur Präsenz des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{HCl}_4)]^{2-}$  Dianions, welches auch schon in Abschnitt 5.3.1 beobachtet

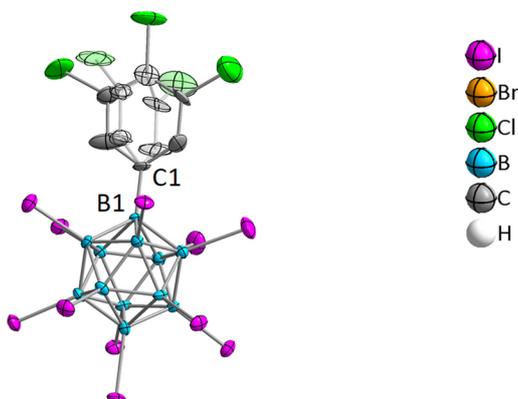
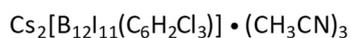
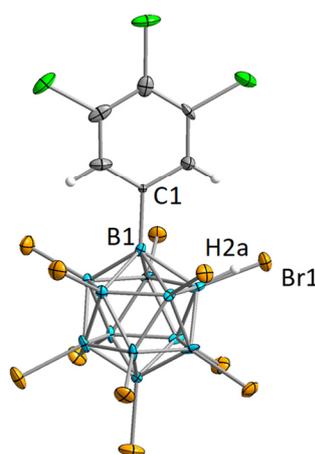
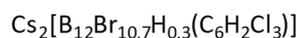
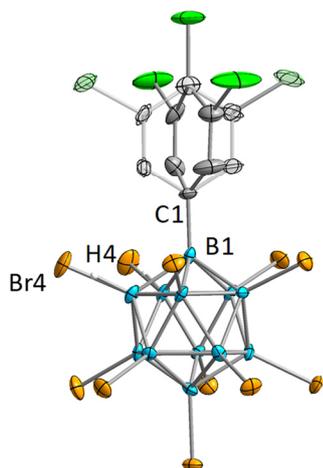
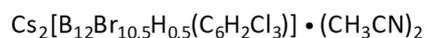
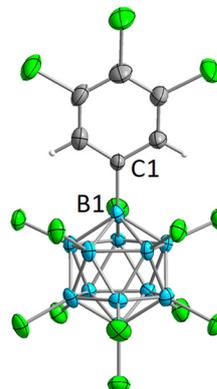
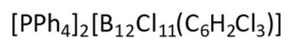
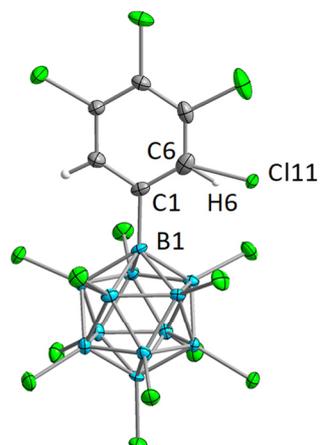
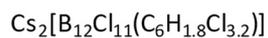
wurde. Die Bromierung des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  zeigte trotz Zugabe von Aluminiumtribromid als Bromierungskatalysator neben dem gewünschten  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  noch Reste des nur zehnfach bromierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}_1(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ . Auch durch Verlängern der Reaktionszeit oder Erhöhen der Menge an Brom konnte kein vollständiger Umsatz erzielt werden, weshalb das Produkt schließlich in einem ca. 70/30 % Verhältnis (laut NMR) der beiden Anionen besteht. Nichtsdestotrotz konnten keine unerwünschten Nebenreaktionen des Arylrings festgestellt werden.



**Abbildung 108:** Ausschnitte der ESI-Massenspektren (negativer Modus) von  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  (X = Cl, Br, I).

Die Iodierung des Startmaterials mit  $\text{I}_2$  und  $\text{ICl}$  lieferte das undecaiodierte Anion in hoher Reinheit. Vergleichend mit der Reaktion des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$  (Abschnitt 5.3.1) wurde in diesem Fall keine Chlorierung bzw. Iodierung des Arylsubstituenten beobachtet, was den Vorteil der Nutzung des gut abgeschirmten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anions sehr gut aufzeigt.

Da die Halogenierungsreaktionen des *m,p,m*-Trichlorphenyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborates nur zu geringen bzw. keinen Nebenreaktionen führten, wurde ein besonderer Fokus auf die Kristallisation der erhaltenen Produkte gelegt.



**Abbildung 109:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{1.8}\text{Cl}_{3.2})]$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.5}\text{H}_{0.5}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ ,  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.7}\text{H}_{0.3}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$ . Die Fehlordnung der Arylringe einiger Strukturen wurde mit abgebildet. Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kationen, Solvensmoleküle und einige Wasserstoffatome sind übersichtlichkeithalber nicht abgebildet. Verschiedene Positionen der Arylringe aufgrund von Fehlordnungen sind durch transparente Darstellung geteilt.

Zur Generierung von Einkristallen wurde Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril bei Raumtemperatur diffundiert oder die Verbindungen in heißem Wasser gelöst und das Wasser bei Raumtemperatur langsam verdampft. In Abbildung 109 sind die Anionen der fünf erhaltenen Kristallstrukturen gezeigt.

Das chlorierte Derivat konnte sowohl als  $\text{Cs}^+$ , als auch als  $[\text{PPh}_4]^+$  Salz kristallisiert werden. Das Cäsiumsalz kristallisiert solvensfrei im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pnma$ . In dieser Kristallstruktur co-kristallisiert das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anion mit dem bereits in den Massenspektren (Abbildung 108) beobachteten  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_1\text{Cl}_4)]^{2-}$ , in welchem infolge der Chlorierung teilweise die *o*-Position chloriert wurde. Obwohl diese Position sterisch stark abgeschirmt sein sollte, scheint der Chlorsubstituent dennoch klein genug zu sein, um diese Position zu besetzen. Die Kristallstruktur konnte mit einem 80/20-Verhältnis (H6/Cl11) verfeinert werden, sodass das Chloratom Cl11 nur zu 20 % besetzt vorliegt. Bemerkenswert ist der Bindungswinkel, in welchem das Cl11 an dem Arylring gebunden ist. Normalerweise beträgt der ideale Winkel für einen  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff in einem aromatischen System genau  $120^\circ$ . Aufgrund des sterisch sehr geringen Platzes der *o*-Position scheint sich der Chlorsubstituent (Cl11) stark von den Chloratomen des Clustergrundgerüsts abzustößen. Dies führt unweigerlich zu einer starken Winkelaufweitung, die der C1-C6-Cl11 Winkel mit  $136.9(5)^\circ$  bestätigt. Trotz der daraus resultierenden Spannung des Moleküls scheint die Verbindung dennoch stabil zu sein. Wird das Kation durch Fällung mit  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  aus heißem Wasser ausgetauscht, kann scheinbar das reine  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anion kristallisiert werden. Das Tetraphenylphosphoniumsalz kristallisiert im weniger symmetrischen, triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Während die  $[\text{PPh}_4]^+$  Kationen einige Fehlorderungen zeigen, liegt das Anion definiert und frei vom  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_1\text{Cl}_4)]^{2-}$  Anion vor.

Für das bromierte Analogon konnten zwei Strukturen des Cäsiumsalzes erhalten werden (Abbildung 109). Durch Kristallisation aus Acetonitril wurde die Struktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.5}\text{H}_{0.5}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  erhalten, während das langsame Verdampfen einer wässrigen Lösung die solvensfreie Struktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.7}\text{H}_{0.3}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  lieferte. Der Einbau von Acetonitril innerhalb der Kristallstruktur führte zu einem monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/m$ . Ohne Solvensmoleküle ist das System höher symmetrisch und kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pnma$ . Beide Strukturen zeigen ein nicht vollständig bromiertes Anion, was mit den Befunden der Kernspinresonanzmessungen (Abbildung 107) und Massenspektrometrie (Abbildung 108) übereinstimmt. Die Struktur mit Solvensmolekülen zeigt noch ein partielles Wasserstoffatom



(H4) mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von ca. 50 % im oberen Fünfring. Die solvensfreie Struktur zeigt hingegen ein 70 zu 30 Verhältnis von Br1 und H2a. Dadurch konnte erneut gezeigt werden, dass die Bromierung des letzten Wasserstoffatoms des Clusters nur sehr schwer und langsam erreicht werden kann. Zudem besetzt der Arylring in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.5}\text{H}_{0.5}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  erneut zwei verschiedene Positionen zu je 50 %, was bereits in vorangegangenen Strukturen beobachtet wurde (siehe Abbildung 105).

Die Iodierung mit  $\text{I}_2$  und  $\text{ICl}$  liefert das vollständige iodierte Anion, welches ebenfalls als  $\text{Cs}^+$  Salz als  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$  kristallisiert werden konnte. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/m$ . Analog zu der bromierten Struktur liegt der Arylring auch in diesem Fall fehlgeordnet vor. Zu jeweils 50 % Wahrscheinlichkeit besetzt dieser zwei Positionen bzw. besitzt zwei Ausrichtungen.

Die unterschiedlichen Halogenierungen der Clusterkerne sollte aufgrund des variierenden Raumbedarfes der B-X Substituenten ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) auch einen Einfluss auf die B-Ar-Bindung ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ) besitzen. Aus diesem Grund wurden die B-C-Bindungslängen in den verschiedenen Kristallstrukturen in Tabelle 20 vergleichend aufgelistet.

**Tabelle 20:** B-C-Bindungslängen der Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{1.8}\text{Cl}_{3.2})]$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.5}\text{H}_{0.5}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ ,  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.7}\text{H}_{0.3}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$ .

Struktur	d (B-C) [pm]
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$	159(1)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{1.8}\text{Cl}_{3.2})]$	160.3(8)
$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$	158.6(7)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.5}\text{H}_{0.5}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$	160(2)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.7}\text{H}_{0.3}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$	163(2)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$	160(2)

Es wurde erwartet, dass größere Halogene, wie beispielsweise Iod und Brom, den Arylsubstituenten sterisch abstoßen und somit weiter von dem Clusterkern „weg drücken“. Allerdings ist entgegen den Erwartungen kein klarer Trend der betrachteten Bindung zu beobachten. Insgesamt scheint zwar die B-C-Bindung der halogenierten Dodecaborate mit meist über 160 pm etwas größer als die, des hydrierten Anions (159(1) pm, Abbildung 101) zu sein, jedoch liegen die Parameter der halogenierten Cluster innerhalb ihrer Fehlergrenzen und zeigen nur geringe Unterschiede.

5.3.3 Versuch der Synthese zu Pentahalogenogenaryl-substituierten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$ Anionen ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5$ )

In Abschnitt 5.3.2 wurde das Trihalogenphenyl-substituierte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anion für Halogenierungsuntersuchungen genutzt, um Nebenreaktionen am Arylring zu minimieren. Durch die sterische Abschirmung der *o*-Position durch die drei Chlorsubstituenten in *m*- und *p*-Position konnten nur noch bei der Chlorierung geringe Mengen des Nebenproduktes  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_1\text{Cl}_4)]^{2-}$  sowohl im Massenspektrum (Abbildung 104), als auch in der Kristallstruktur (Abbildung 105), beobachtet werden. Darauf aufbauend sollte überprüft werden, ob die Synthese von *closo*-Dodecaboraten mit Pentahalogenphenyl-Substituenten, welche keine potentiell angreifbaren H-Atome besitzen, möglich ist. Zu diesem Zweck wurden analoge Versuche zur Arylierung mit den Aromaten Pentafluor- und Pentachlorbenzol durchgeführt (siehe Abbildung 110). Anschließende Halogenierungsreaktionen sollten den Zugang zu Anionen legen, welche eine vollständig perhalogenierte Oberfläche besitzen.

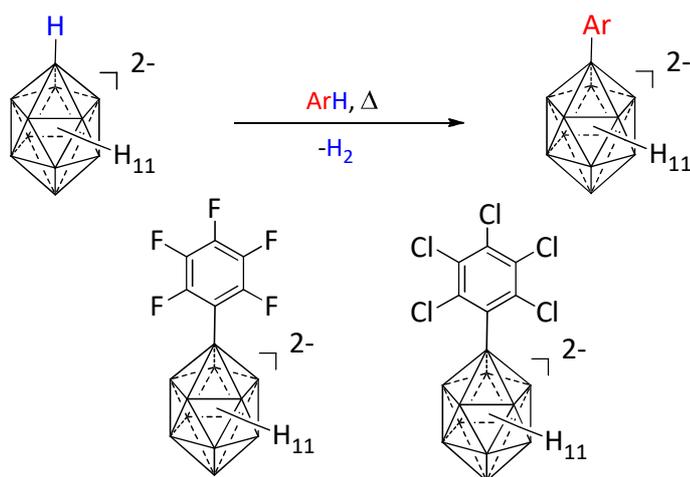
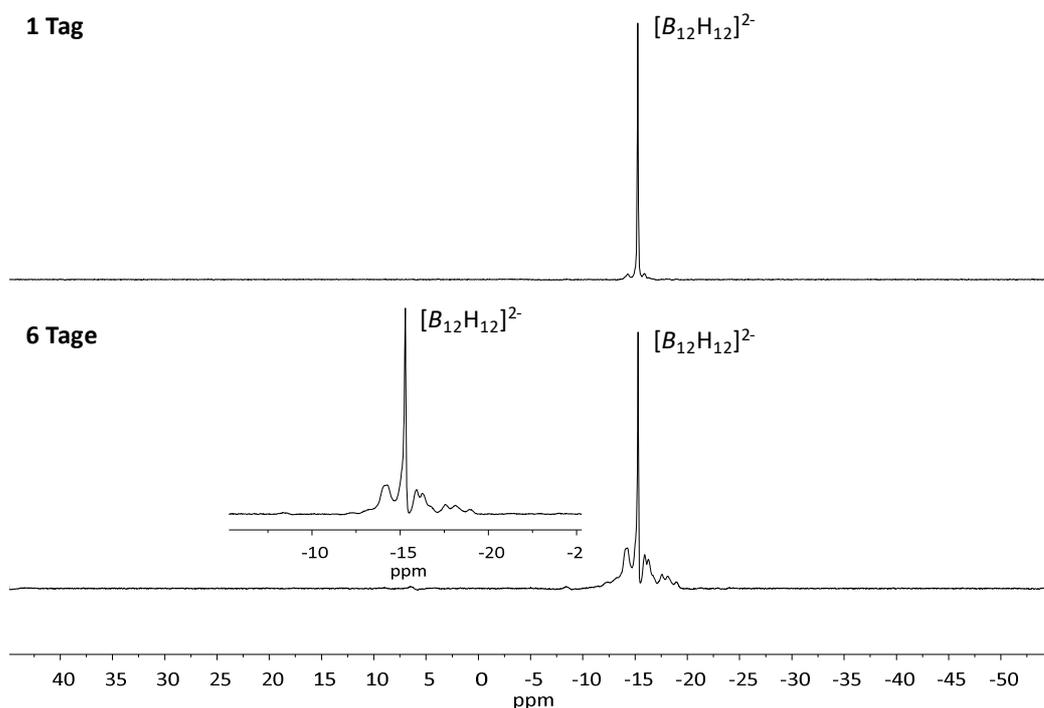


Abbildung 110: Versuch der Synthese zu Darstellung der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{X}_5)]^{2-}$  Anionen ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ).

Die Reaktion von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  mit Pentachlorbenzol lieferte keinen Umsatz. Das  $[\text{TBA}]^+$  Salz von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  wurde sowohl im Rundhalskolben, als auch im Hochdruckgefäß, mit  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}$  für mehrere Stunden bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Analyse der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigte auch nach sechs Stunden nur Signale des Eduktes und keine Hinweise auf eine Reaktion des Startmaterials. Das Ausbleiben einer Reaktion könnte mehrere Gründe besitzen: Im Gegensatz zu den bisher genutzten Aromaten war das  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  nicht in dem Lösungsmittel Pentachlorbenzol löslich. Die geringe bzw. nicht vorhandene Löslichkeit könnte eine Reaktion verhindert haben. Zudem könnte die sterische Abstoßung der Chloratome in *o*-Position zum Cluster im Produkt die Reaktion ungünstig beeinflussen. Außerdem sind elektronische Effekte nicht auszuschließen.



Da die Reaktion mit Pentachlorbenzol nicht zum Erfolg führte, wurde dazu übergegangen einen halogenierten Aromaten mit kleineren Substituenten zu nutzen. Reaktionen mit dem fluorierten Derivat (Pentafluorbenzol) konnten ausschließlich in einem Hochdruckgefäß durchgeführt werden. Die vorangegangenen Reaktionen (Abschnitt 5.2.1) zeigten, dass Temperaturen von ca. 180 °C für eine erfolgreiche Reaktion unabdingbar waren. Pentafluorbenzol siedet jedoch schon bei ca. 85 °C,<sup>[151]</sup> weshalb in einem offenen System keine Reaktion zu erwarten wäre. Auch in diesem Fall löste sich das eingesetzte  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  nicht in Pentafluorbenzol als Lösungsmittel. Möglicherweise besitzen  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  kein ausreichend starkes Dipolmoment und sind somit für die Solvation der Ionen nicht polar genug. Das bestimmte Dipolmoment von Pentachlorbenzol liegt bei 0.87 D<sup>[152]</sup>, während das von 1,2,3-Trichlorbenzol 2.31 D<sup>[152]</sup> (D = Debye) beträgt. Dieser große Unterschied ist wahrscheinlich der Grund für die geringe Löslichkeit des  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  in den Pentahalogenbenzolen. Insgesamt wurde die Suspension für sechs Tage bei 180 °C erhitzt. Nach einem Tag konnte nur ein sehr geringer Umsatz beobachtet werden (siehe Abbildung 111).



**Abbildung 111:** <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN) der Reaktion von  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit Pentafluorbenzol nach einem und sechs Tagen.

Nach insgesamt sechs Tagen wurde die Reaktion beendet. Das <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, dass das Startmaterial  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  ( $\delta = -15.3$ ) noch die Hauptkomponente darstellt. Zudem deutet die Vielzahl der übrigen Signale bei -14.1, -14.3, -15.9, -16.3, -17.6 und -

18.1 ppm auf die Bildung von unterschiedlichen Produkten hin. Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen diese Beobachtung (Abbildung 112).

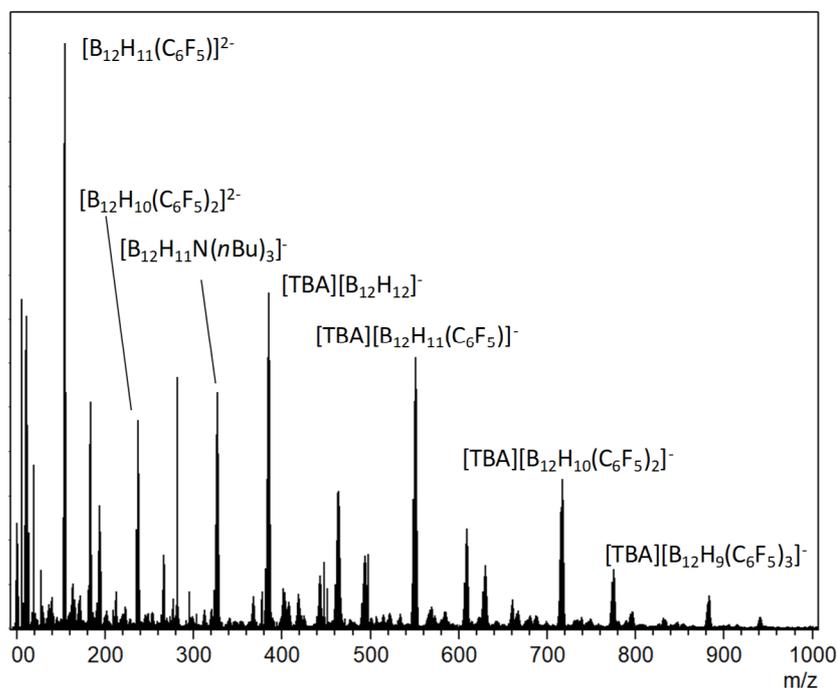
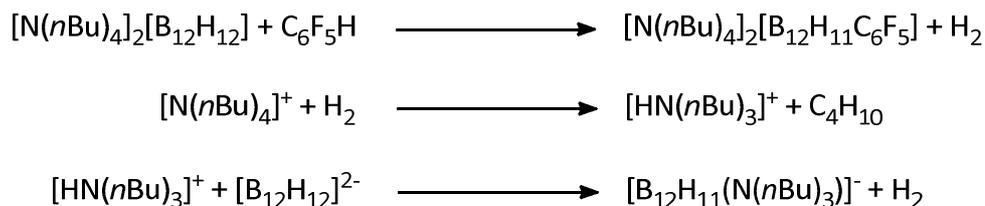


Abbildung 112: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Reaktion von  $[\text{TBA}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit Pentafluorbenzol.

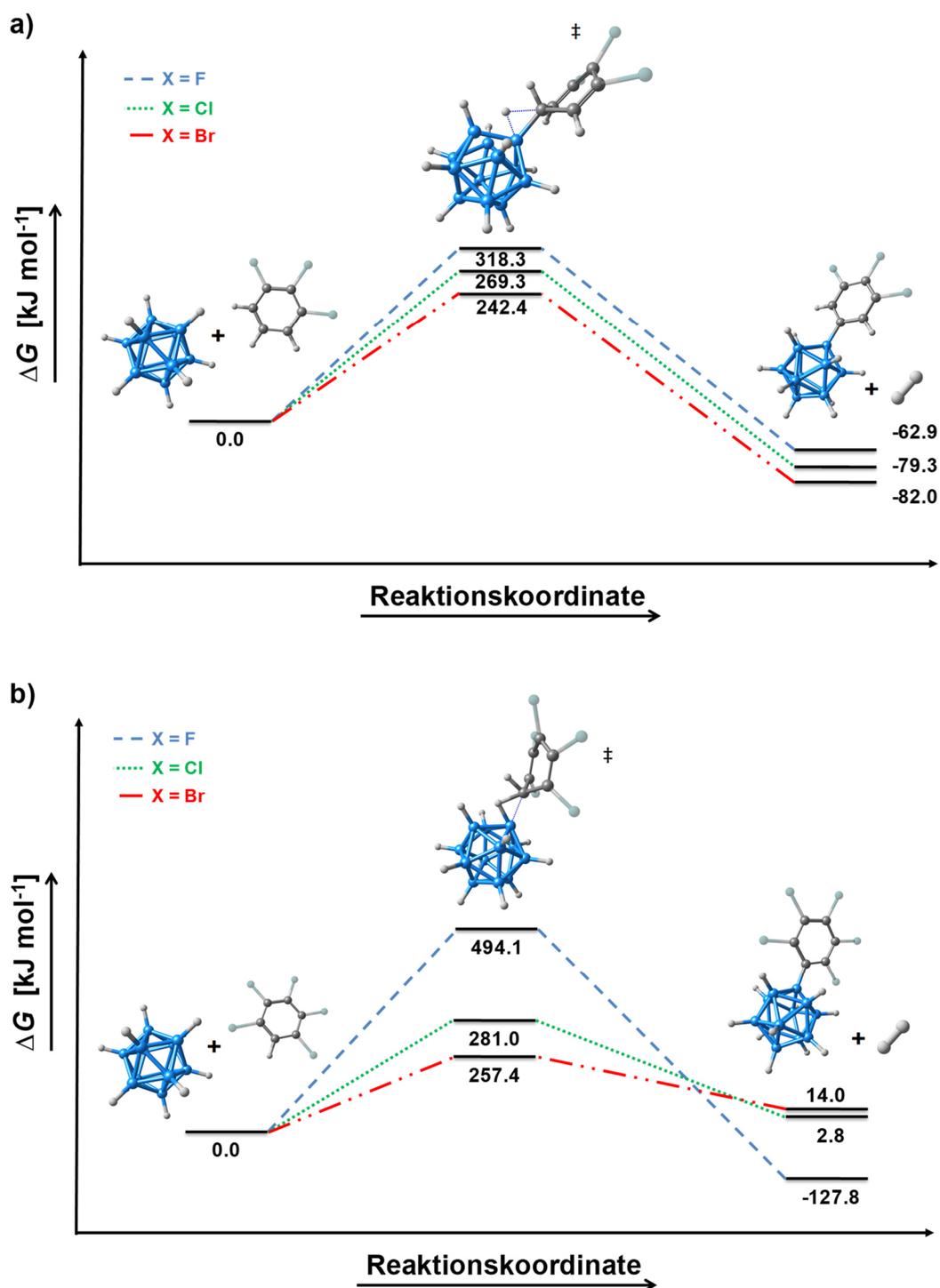
Neben dem Edukt  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  konnte sowohl das gewünschte Produkt  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{F}_5)]^{2-}$ , das zweifach arylierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^{2-}$  und das Pyrolyseprodukt  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{N}(\text{nBu})_3)]^{-}$  identifiziert werden. Demnach scheint die zweite Arylierung aufzutreten, noch bevor nennenswerte Mengen des Mutteranions umgesetzt worden sind. Dies erschwert die Isolierung eines reinen Produktes deutlich. Des Weiteren tritt ein  $\text{N}(\text{nBu})_3$ -substituiertes Anion auf, welches schon bei eigenen, vergeblichen Arylierungsversuchen mit unpolaren Xylolen beobachtet werden konnte. Dies deutet darauf hin, dass das  $[\text{TBA}]^+$  bzw.  $[\text{N}(\text{nBu})_4]^+$  Kation bei verlängerten Reaktionszeiten auch mit dem  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anion zu reagieren scheint. Jedoch befindet sich im Produkt eine Butylgruppe weniger, was die Annahme einer vorherigen Spaltung des Kations aufkommen lässt (siehe Schema 7). Möglicherweise reagierte der entstehende Wasserstoff aus der Reaktion von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  und Pentafluorbenzol mit dem Tetrabutylammoniumkation und bildete Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) und  $[\text{HN}(\text{nBu})_3]^+$ . Dieses *in situ* gebildete Tributylammoniumkation besitzt ein positiv polarisiertes Proton am Stickstoff, was zur weiteren Reaktion mit dem  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  unter erneuter Wasserstoffabspaltung geführt haben könnte. Weitere Reaktionen in verdünnter Lösung in Acetonitril mit geringeren Mengen an Pentafluorbenzol führten neben der geringen Bildung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{N}(\text{nBu})_3)]^{-}$  ausschließlich zur Reisolierung des Eduktes.



Schema 7: Reaktionsgleichungen zur Bildung des beobachteten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{N}(\text{nBu})_3)]^-$  Anions.

Insgesamt scheint die Reaktion mit Pentahalogenbenzolen im Vergleich zu den Trihalogenbenzolen in Kapitel 5.3 deutlich erschwert zu sein. Während das Pentachlorbenzol nicht mit dem  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  reagiert, reagiert das Pentafluorbenzol zwar, liefert jedoch schnell eine Mehrfachsubstitution und das unerwünschte Nebenprodukt  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{N}(\text{nBu})_3)]^-$ . Um dies näher zu erklären, wurde auch der Mechanismus der Arylierung mit Pentahalogenbenzolen durch DFT-Rechnungen berechnet und mit dem der Trihalogenbenzolen verglichen (siehe Abbildung 113).

Die Arylierung mit Trihalogenbenzolen (Abbildung 113a) zeigt einen klaren Trend auf. Der Übergangszustand, in welchem sich der Arylring und der Borcluster annähern, wird mit größer werdenden Halogenen günstiger. Dabei gibt es einen Unterschied in der B-C-Bindungslänge zwischen den halogenierten Derivaten. Die Bindungslänge nimmt von 167.1 (X = F) über 168.9 (X = Cl) nach 169.9 pm (X = Br) zu. Dadurch wird möglicherweise die Abstoßung des verzerrten Sechsrings von dem Cluster durch die *o*-Wasserstoffatome geringer, was in der niedrigeren Aktivierungsenergie resultiert. Anschließend ist die Reaktion unter Wasserstoffabspaltung zu dem  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{X}_3)]^{2-}$  Anion in allen Fällen exergonisch. Die freie Gibbs-Reaktionsenergie wird ebenfalls bei größer werdenden Halogenen größer (stärker negativ). Es wird somit mehr Energie bei X = Br (-82.0 kJ mol<sup>-1</sup>) frei, als bei X = F (-62.9 kJ mol<sup>-1</sup>).



**Abbildung 113:** Berechneter Reaktionsmechanismus (PBE0/def2-TZVPP) zur Reaktion von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  mit 1,2,3-Trihalogenbenzol (a) und mit 1,2,3,4,5-Pentahalogenbenzol (b) ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Dieser klare Trend wird im Fall der Reaktionen mit den Pentahalogenbenzolen anscheinend invertiert (Abbildung 113b). Analog zu den Trihalogenbenzolen sinkt die Energie der Übergangszustände von Fluor nach Brom. Diese Beobachtung lässt sich erneut durch den steigenden B-C-Bindungsabstand begründen. Da in diesem Fall die *o*-Position nicht mit Wasserstoff- (wie bei  $\text{C}_6\text{H}_2\text{X}_3$ ), sondern mit großen Halogenatomen besetzt ist, nimmt der Abstand aufgrund der starken Abstoßung der Halogensubstituenten mit dem Borcluster deutlich



um bis zu 11 pm zu ( $d(\text{B-C})$ : 172.6 für F, 177.2 für Cl, 181.0 pm für Br). Durch verlängerte B-C-Abstände im Übergangszustand wird die Abstoßung minimiert und die Aktivierungsenergien nehmen ab. In den Produkten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{X}_5)]^{2-}$  sind durch die B-C-Einfachbindung solch lange Bindungslängen nicht mehr gegeben, wodurch nun die Abstoßung bei größeren Halogenen deutlich stärker ist. Dies führt dazu, dass die Produkte mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  thermodynamisch deutlich ungünstiger werden und der Trend der Gesamtreaktion nun umgekehrt zu den Reaktionen mit den Trihalogenbenzolen ist. Die Reaktion mit Pentafluorbenzol besitzt eine sehr hohe Aktivierungsenergie von ca.  $494.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was die nur sehr langsame Reaktion (siehe Abbildung 111) erklärt. Trotzdem ist diese Arylierung stark exergonisch ( $\Delta G_{\text{R}} = -127.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), was ein möglicher Grund dafür sein könnte, dass die experimentelle Reaktion die teilweise erfolgreiche Arylierung zeigte. Die Reaktionen mit den anderen Pentahalogenen sind hingegen nicht mehr exergonisch, sondern endergonisch ( $\Delta G_{\text{R}} = 2.8$  für Cl,  $14.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Br). Dies könnte eine plausible Erklärung dafür sein, dass für die Reaktion mit Pentachlorbenzol kein Umsatz erreicht werden konnte. Zusammenfassend scheint das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  nur mit dem Pentafluorbenzol mit den kleinsten Halogensubstituenten zu reagieren. Die Reaktion besitzt jedoch sehr lange Reaktionszeiten, verläuft unvollständig und führt vermehrt zu Nebenprodukten, was die reine Isolation des gewünschten Produktes verhinderte.

## 5.4 Weitere Arylierungen zur Darstellung von unbekanntem

### $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Ar})]^{2-}$ Anionen (Ar = $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ , $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ , $\text{SC}_6\text{H}_5$ )

Die Arylierungsreaktionen in Abschnitt 5.2.1 zur Darstellung der bekannten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$  [105],  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$  [103] und  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  [104] konnten gut reproduziert werden. Aufgrund der relativ simplen Reaktionsführung wurde dazu übergegangen fluorhaltige Aromaten wie 1,2-Difluorbenzol, 1,2,3-Trifluorbenzol oder auch Thiophenol zu nutzen, um den Zugang zu neuen arylierten *closo*-Dodecaboraten zu legen. Weitere Reaktionen mit unpolaren Aromaten wie Benzol (kein Umsatz), 1,3-Xylol (Produktgemische + Zersetzung), Benzylchlorid (Chlorierung des Clusters), Benzylcyanid (unbekanntes Produkt) und Triphenylmethan (schnelle Merfacharylierung vor vollständigem Umsatz des Eduktes) führten nicht zur gezielten Isolation der monoarylierten Produkte.

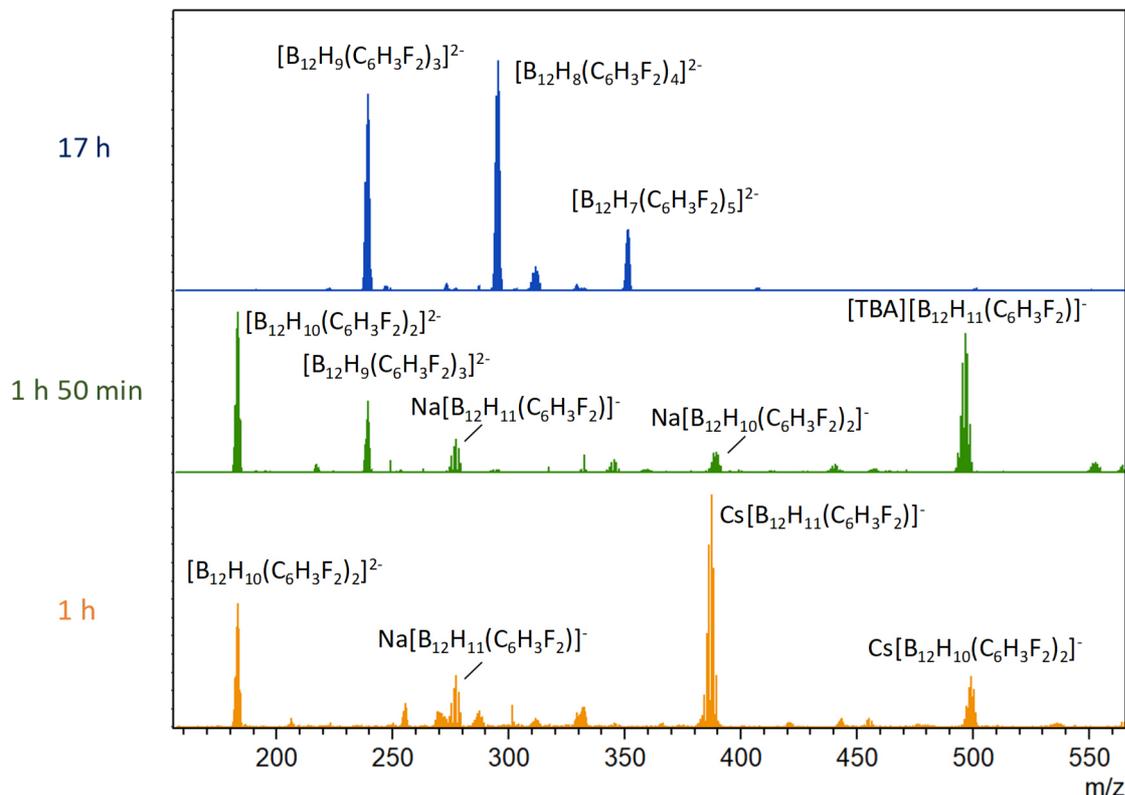
#### 5.4.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]^{2-}$

Als erster fluorsubstituierter Aromat wurde 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$  gewählt. Der Unterschied der fluorhaltigen zu den chlor-, brom- oder iodhaltigen Aromaten liegt in den deutlich niedrigeren Siedetemperaturen (wie auch schon bei Pentafluorbenzol, Abschnitt 5.3.3). Da aufgrund dessen im normalen Rundhalskolben in einem offenen System keine ausreichend hohe Temperatur erreicht werden kann, wurden die Reaktionen in Hochdruckgefäßen durchgeführt. Dadurch war es möglich, die Reaktionsgemische auf ca. 180 °C zu erhitzen. Es wurde angenommen, dass die Reaktionen analog zu dem vorgeschlagenen Mechanismus in Abbildung 103 verlaufen.

Mehrere Versuche zeigten, dass die Reaktion von  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit 1,2-Difluorbenzol kürzere Reaktionszeiten benötigt als die, mit den chlorierten bzw. bromierten Aromaten. Bereits nach einer Stunde konnte durch massenspektrometrische Reaktionverfolgung ein vollständiger Umsatz des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions beobachtet werden (siehe Abbildung 114). Zu diesem Zeitpunkt liegt ein Gemisch aus dem angestrebten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]^{2-}$  Anion und dem zweifach arylierten Nebenprodukt  $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2]^{2-}$  vor. Offensichtlich wird ein Teil des einfach arylierten Produktes ein weiteres Mal aryliert, bevor das gesamte Edukt umgesetzt wurde, was bei Reaktionen von Dodecaboraten oft beobachtet wird. Die geringe Verlängerung der Reaktionszeit auf eine Stunde und 50 Minuten führt wie erwartet zu einer Steigerung der Menge des zweifach arylierten Nebenproduktes. Wird die Reaktion über



Nacht fortgesetzt (insgesamt 17 Stunden), sind ausschließlich höher substituierte Dodecaborate der Summenformel  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12-x}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_x]^{2-}$  mit  $x = 3-5$  zu beobachten (Abbildung 114). Dies zeigt, dass eine Mehrfachsubstitution bis zur fünften Stufe stattfinden kann.



**Abbildung 114:** Ausschnitte der ESI-MS Spektren (neg. Modus) der Reaktion von  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$  nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Da die Bildung von Nebenprodukten mit voranschreitender Reaktionszeit zunimmt, wurde die Reaktion nur eine Stunde bei  $180^\circ\text{C}$  gehalten. Anschließend wurde das Lösungsmittel mit Diethylether entfernt und der Rückstand aus Methanol als Cäsiumsalz gefällt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 115) zeigt die Signale der hydridischen Wasserstoffatome des Clusters im Bereich von 0.81-1.74 ppm. Signifikant für das monoarylierte Anion sind die Signale im aromatischen Bereich. Durch die Substitution mit 1,2-Difluorbenzol besitzt das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]^{2-}$  Dianion drei chemisch und magnetisch nicht äquivalente Protonen im aromatischen Bereich, welche die drei Multipletts bei 7.04, 7.31 und 7.39 ppm hervorrufen. Aufgrund zusätzlicher Kopplungen zu den  $^{19}\text{F}$ -Kernen des Arylrings spalten die Signale in Signalmuster höherer Ordnung auf. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte mittels mehrerer zweidimensionaler Korrelationsmessungen ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC). Neben Resten von Lösungsmitteln bei 2.21 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ) und 3.34 ppm ( $\text{MeOH}$ )<sup>[153]</sup> sind im aromatischen Bereich noch kleinere Signale zu beobachten, welche

möglicherweise von Resten des zweifach arylierten Nebenproduktes  $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2]^{2-}$  stammen.

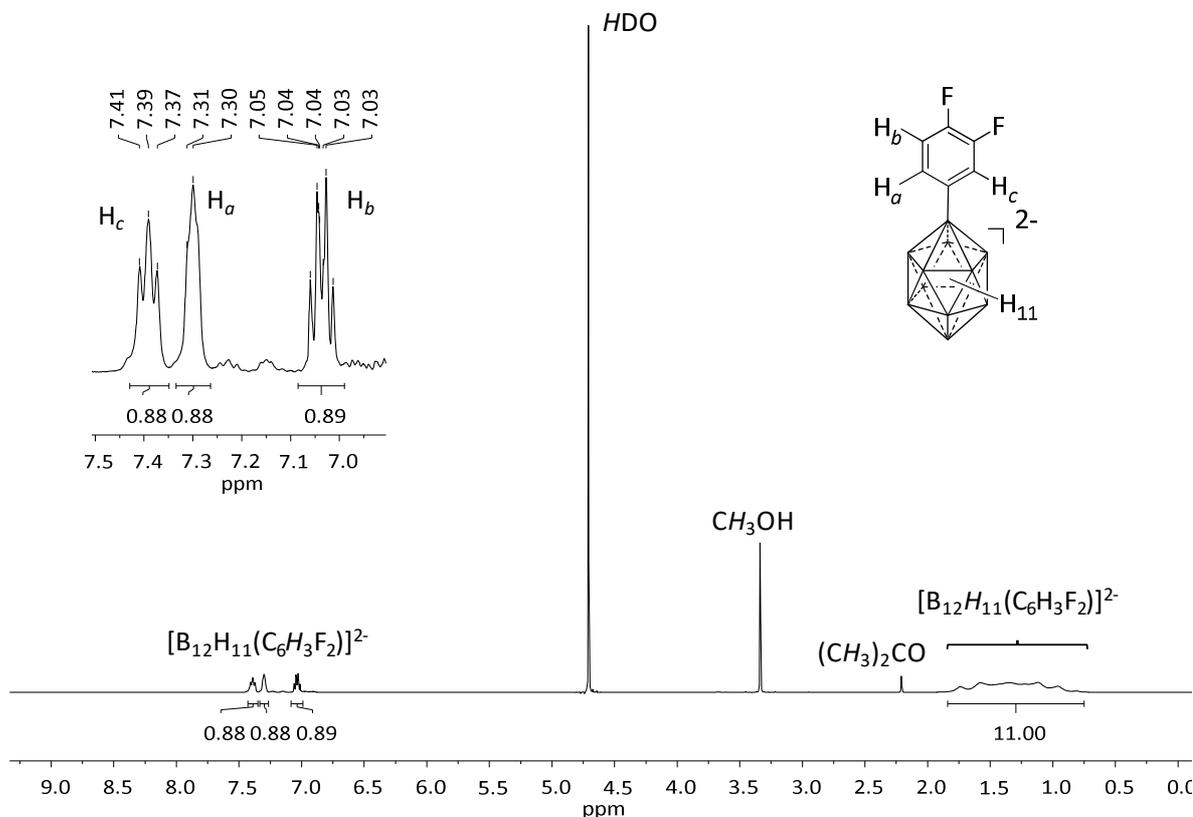
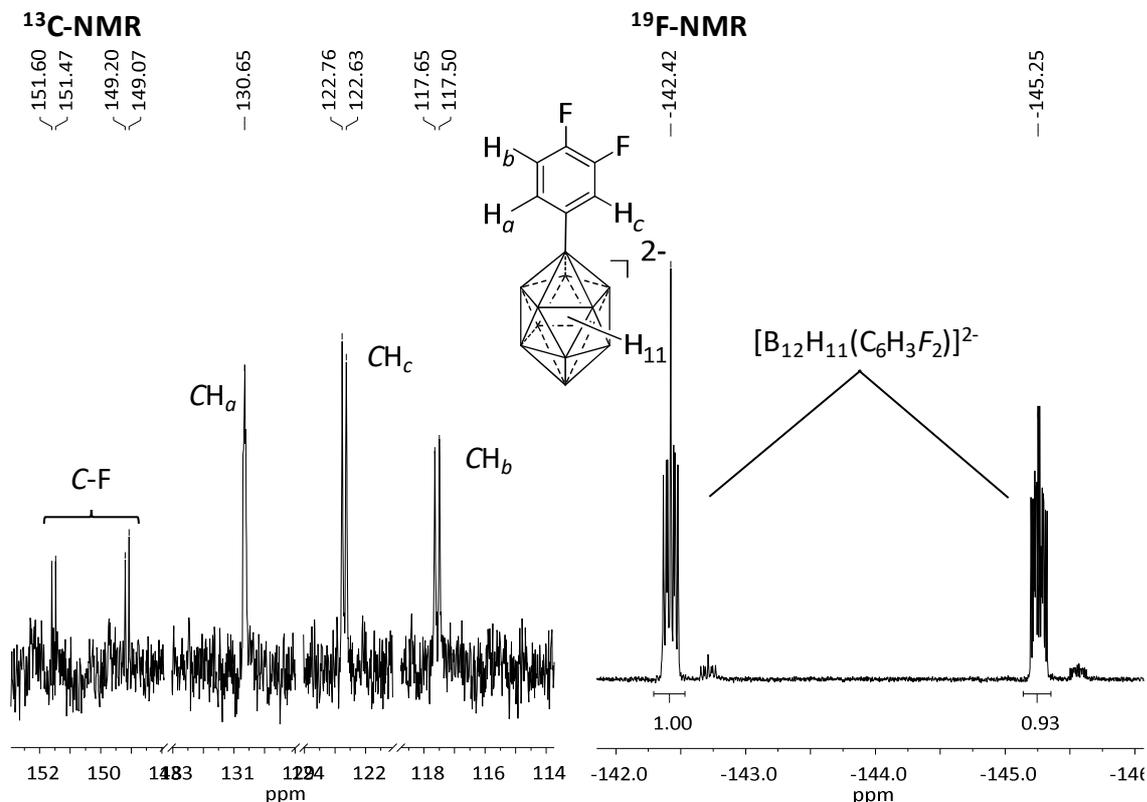


Abbildung 115:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600.27 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]$ .

Auch die Signale der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Abbildung 116) werden aufgrund der Fluorsubstituenten komplizierter. Zunächst konnten die Signale bei 117.6 ( $\text{CH}_b$ ), 122.7 ( $\text{CH}_c$ ) und 130.7 ppm ( $\text{CH}_a$ ) mittels  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC Messungen den Wasserstoff-substituierten Kohlenstoffkernen zugeordnet werden. Alle drei Signale stellen keine Singulets dar, sondern besitzen aufgrund der Kopplungen zu den  $^{19}\text{F}$ -Kernen des aromatischen Substituentens eine andere Aufspaltung. Die Signale der beiden C-Atome  $\text{CH}_b$  und  $\text{CH}_c$  spalten wegen der Kopplung zu den benachbarten Fluoratomen über zwei Bindungen jeweils in ein Dublett auf. Die Kopplungskonstanten betragen für  $\text{CH}_b$   $^2J_{\text{C,F}} = 15.1$  Hz und für  $\text{CH}_c$   $^2J_{\text{C,F}} = 13.1$  Hz. Vergleichend mit den  $^2J_{\text{C,F}}$ -Kopplungskonstanten im ebenfalls aromatischen Fluorbenzol (21.0 Hz<sup>[154]</sup>) weisen die Signale der Kohlenstoffatome des *closo*-Dodecaborats niedrigere Kopplungskonstanten auf, was möglicherweise durch den zweiten Fluorsubstituenten sowie den zweifach negativ geladenen Clusterkern hervorgerufen wird. Bei erweitertem Vergleich mit einem größeren aromatischen System wie 1,2-Difluornaphthalin ( $^2J_{\text{C,F}} = 12.1$  Hz<sup>[154]</sup>) mit zwei benachbarten Fluorsubstituenten, wie im Dodecaboratanion, liegen die Kopplungskonstanten im ähnlichen Bereich. Der  $\text{CH}_a$ -Kern spaltet in ein Multiplet mit sehr kleinen



Kopplungskonstanten auf. Die Kopplung dieses Kohlenstoffkerns zu den  $^{19}\text{F}$ -Kernen über drei bzw. vier Bindungen ist zu klein, um sie bei dieser Auflösung bestimmen zu können.

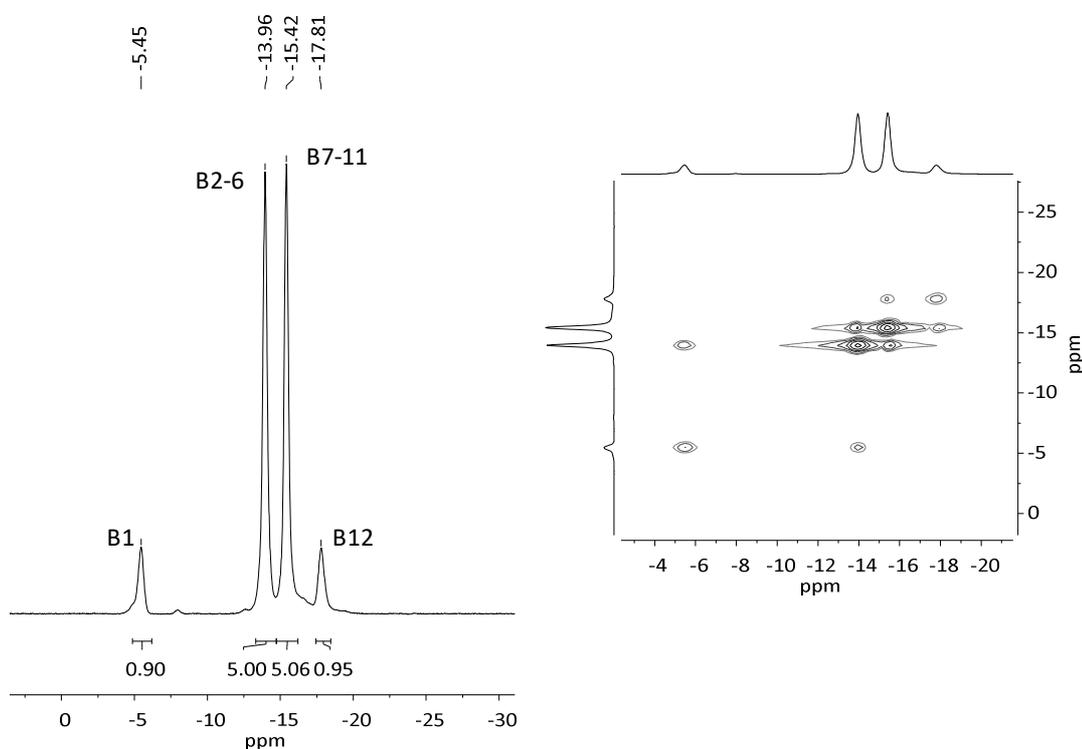


**Abbildung 116:** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , links) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (376.41 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]$ .

Die beiden Fluor-substituierten C-Kerne des aromatischen Rings können bei 150.3 ppm beobachtet werden. Dieses Signal zeigt keine Korrelation mit den Signalen des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums und entspricht somit keinen H-gebundenen Kohlenstoffatomen. Diese weisen jeweils ein direkt gebundenes ( $^1J$ -Kopplung) sowie ein benachbart gebundenes Fluoratom ( $^2J$ -Kopplung) auf. Aus diesem Grund spalten die beiden anscheinend magnetisch äquivalenten Kohlenstoffkerne in ein Dublett von Dublett auf. Die große  $^1J_{\text{C,F}}$ -Kopplung von 241.5 Hz führt zur Aufspaltung in das erste Dublett. Zum Vergleich liegt die gängige  $^1J$ -Kopplung von anderen fluorhaltigen Aromaten im gleichen Bereich (245.6 Hz für Fluorbenzol; 252.2 Hz für 1,2-Difluornaphthalin).<sup>[154]</sup> Innerhalb des großen Dubletts spaltet das Signal mit einer  $^2J_{\text{C,F}}$ -Kopplung von erneut 13.1 Hz in ein weiteres, kleineres Dublett auf. Die C-F-Signale besitzen zudem erwartungsgemäß deutlich geringere Intensitäten als die restlichen Signale, was durch die zweifache Kopplung sowie dem weniger stark ausgeprägtem Kern-Overhauser-Effekt (NOE) (im Vergleich zu den H-gebundenen C-Kernen) begründet werden kann. Das *ipso*-C-Atom, welches an den Borcluster gebunden ist, ist nicht im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu beobachten. Auch in diesem Fall liegt kein gebundenes Proton vor, weshalb das Signal

dieses Kerns durch den NOE ebenfalls nicht sonderlich an Intensität gewinnt. Zudem ist vermutlich die Relaxationszeit dieses Kohlenstoffkerns durch den Einfluss der Quadrupolkerne ( $^{11}\text{B}$  und  $^{10}\text{B}$ ) des Borclusters stark verlängert, was zusätzlich zu einer geringen Intensität führt. In den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren sind die beiden Fluoratome in *m*- und *p*-Position zum Clusterkern bei -142.3 und -145.3 ppm zu sehen. Aufgrund zahlreicher Kopplungen der  $^{19}\text{F}$ -Kerne spalten beide in Multipletts auf. Eine genauere Zuordnung der beiden Signale zu den einzelnen Fluoratomen kann nicht getroffen werden. Zudem sind noch kleinere Signale bei -142.7 und -145.6 ppm zu erkennen, welche erneut auf Spuren von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2]^{2-}$  hinweisen könnten.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Abbildung 117) zeigen das erwartete Signalmuster für ein monosubstituiertes *closo*-Dodecaborat von 1 : 5 : 5 : 1. Unter Zuhilfenahme der  $^{11}\text{B}$ - $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektren konnte das Signal bei -5.5 ppm dem Boratom B1, welches mit dem Arylring substituiert ist, zugeordnet werden, da dieses durch die fehlende B-H-Kopplung nicht in ein Dublett aufspaltet. Anhand von  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY Messungen wurden die übrigen Signale den beiden Fünfringen des Clusters (-14.0 ppm : B2-6; -15.4 ppm : B7-11) und dem antipodalen Boratom B12 ( $\delta = -17.8$ ) zugeordnet (siehe Abbildung 117).



**Abbildung 117:**  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR- (192.59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , links) und  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektren (192.59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , rechts) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]$ .



Gezüchtete Einkristalle durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril oder langsames Verdampfen eines Methanol/Wasser Gemisches waren für röntgenographische Messungen nicht geeignet.

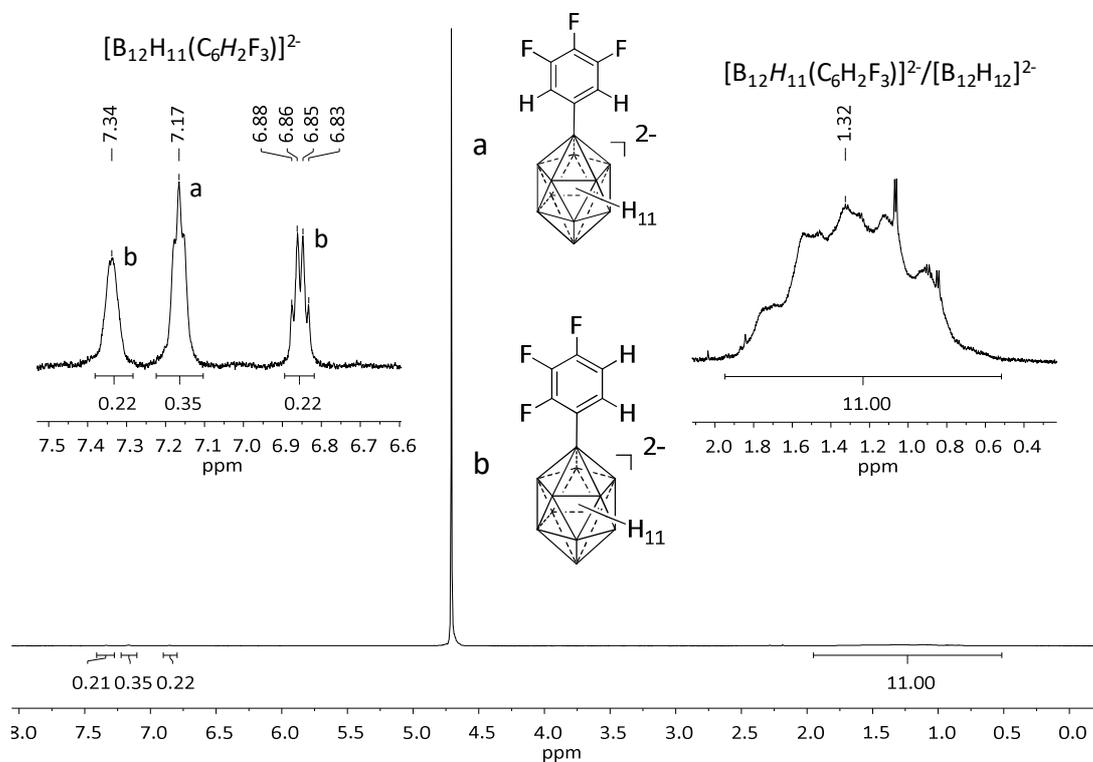
### 5.4.2 Versuch der Synthese von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^{2-}$

Da die Reaktionsführung zur Darstellung des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]^{2-}$  (Abschnitt 5.4.1) relativ einfach war und das Produkt in guter Reinheit isoliert werden konnte, wurde eine analoge Reaktion mit 1,2,3-Trifluorbenzol durchgeführt. Es sollte hierbei das unbekannte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^{2-}$  Dianion erhalten werden, was das fluoriierte Analogon zum  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  (Abschnitt 5.3.2) darstellt. Die Substitution des Arylrings in *m,p,m*-Position zum Borcluster sollte erneut bei zukünftigen Halogenierungen eine Abschirmung der *o*-Position bewirken.

Analog zur Reaktion in Abschnitt 5.4.2 wurde die Reaktion in einem Hochdruckgefäß durchgeführt. Die massenspektrometrische Reaktionsverfolgung zeigt zwar die Bildung des gewünschten Produktes, allerdings konnte auch bei mehrfacher Wiederholung der Reaktion das Produkt lediglich als Gemisch isoliert werden. Außerdem scheint die Reaktion mit dem 1,2,3-Trifluorbenzol erheblich langsamer abzulaufen, als die Reaktion mit Difluorbenzol (Abschnitt 5.4.2). Während das Difluorbenzol lediglich eine Stunde für eine vollständige Reaktion benötigte, war der Umsatz mit Trifluorbenzol nach 81 Stunden immer noch nicht vollständig.

Während das Massenspektrum (Abbildung 119) neben Verunreinigungen, die nicht einem *closo*-Dodecaborat zugeordnet werden können, ausschließlich das gewünschte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^{2-}$  Anion zeigt, stellen NMR-Untersuchungen heraus, dass es sich um ein Produktgemisch handelt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 118) kann zunächst beobachtet werden, dass die Integralverhältnisse der hydridischen Wasserstoffatome des Clusters und der aromatischen Protonen nicht zusammenpassen. Es wurde geschlussfolgert, dass noch Reste des Eduktes  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  vorhanden sein müssen, was die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren auch zeigen ( $\delta = -15.3$ , Abbildung 119). Zusätzlich sind mehrere Signale im aromatischen Protonenbereich bei 7.34, 7.17 und 6.86 ppm zu beobachten. Für die Reinverbindung würde analog zum  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  <sup>[104]</sup> lediglich ein Signal für die zwei chemisch und magnetisch äquivalenten Protonen des Arylrings erwartet werden. Bei einer Mehrfacharylierung sollten

ebenfalls alle Protonen nahezu äquivalent sein. Aus diesem Grund kann eine Mehrfacharylierung nicht für das Auftreten mehrerer Signale verantwortlich sein. Dies deutet darauf hin, dass möglicherweise unterschiedliche Isomere des Produktes gebildet wurden.



**Abbildung 118:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600.27 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]$ .

Das erste Isomer (a) stellt das gewünschte Produkt mit 3,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$  bezogen auf den Borcluster dar. In diesem Fall erzeugen die Protonen nur ein Signal und es wird angenommen, dass dieses dem Signal bei 7.17 ppm entspricht. Die übrigen beiden Signale besitzen die gleichen Integrale und stammen somit vermutlich von einer Verbindung. Eine 2,3,4-Substitution des Arylrings (Isomer b) würde zwei unterschiedliche Protonenresonanzen hervorrufen. Eine solche Substitution wurde bei der Reaktion von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  mit Trichlorbenzol (Abschnitt 5.2.1) zwar nicht beobachtet, jedoch zeigten anschließende Chlorierungen (Abschnitt 5.3.2), dass durchaus ein Halogen die *o*-Position des Arylrings besetzen kann. Da Fluor zudem deutlich kleiner ist als Chlor und somit einen geringeren sterischen Anspruch besitzt, wäre die Besetzung eines Fluorsubstituenten in *o*-Position wie im Isomer b durchaus denkbar. Das Vorhandensein von unterschiedlichen Isomeren würde zudem die einzige Präsenz des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^{2-}$  im Massenspektrometer erklären, da Isomere die gleiche Masse bzw. das gleiche  $m/z$ -Verhältnis besitzen. Anhand der Integralverhältnisse scheint das 2,3,4-Isomer in einer leicht höheren Konzentration vorzuliegen.

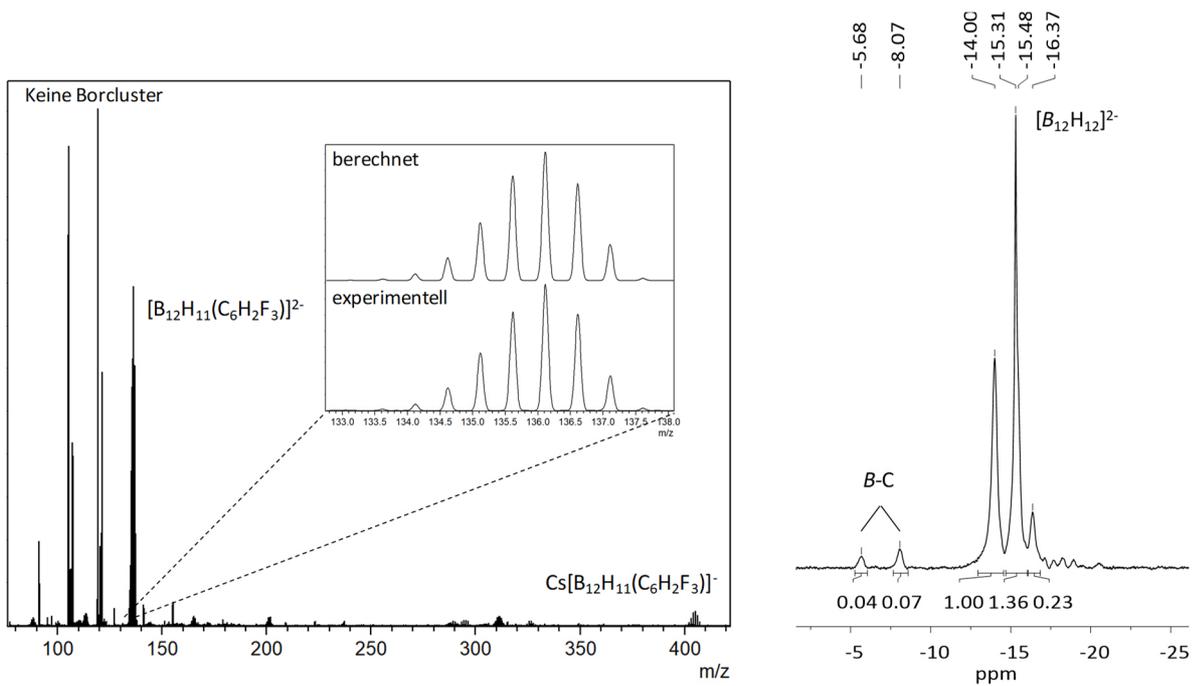


Abbildung 119: ESI-MS (neg. Modus, links) und  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (192.59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , rechts) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^-$ .

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt wie bereits erwähnt noch unverbrauchtes Startmaterial bei -15.3 ppm. Dieses Signal scheint mit dem Signal des Produktes bei -15.5 ppm zu überlagern. Des Weiteren sind zwei Signale bei  $\delta = -5.7$  und  $-8.1$  zu erkennen, dessen Borkerne keine Wasserstoffatome tragen. Hier wird erneut deutlich, dass es sich um zwei Isomere des Produktes  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^{2-}$  handeln könnte.

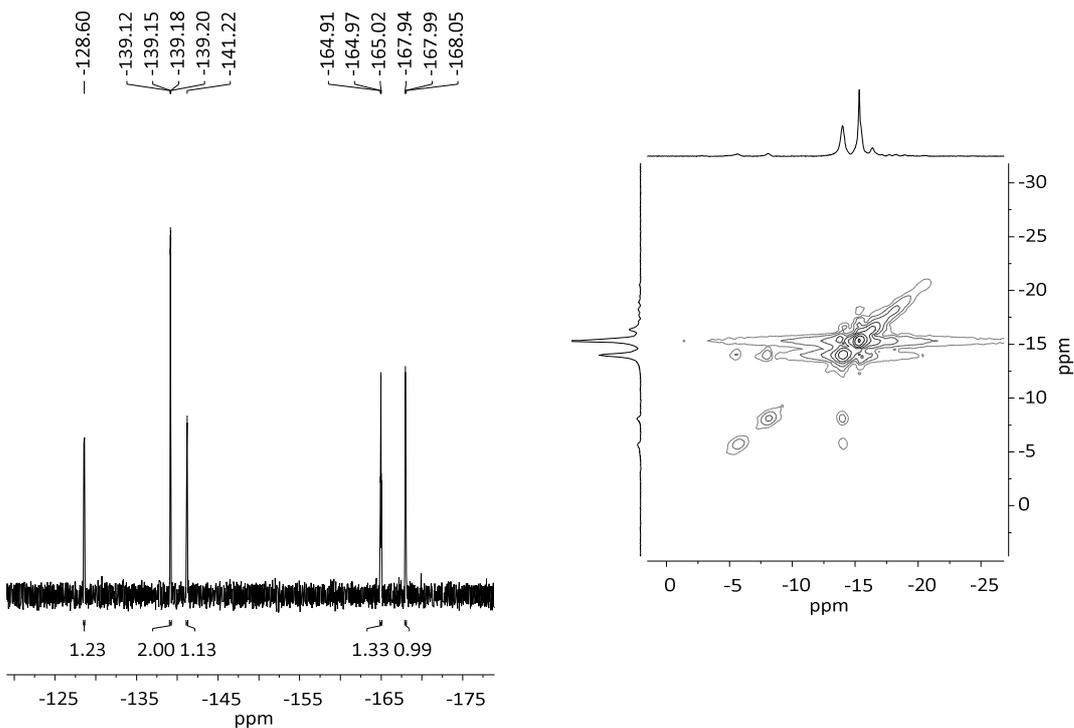


Abbildung 120:  $^{19}\text{F}$ -NMR- (376.46 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , links) und  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektren (192.59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , rechts) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^-$ .

Beide besitzen zwar die gleiche Masse, jedoch zudem andere chemische Verschiebungen, wie auch schon im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 118) beobachtet. Aufgrund der Nähe des Signals bei  $-5.7$  ppm zu der Resonanz des B1 in  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  ( $\delta = -6.1$ , Tabelle 17) könnte angenommen werden, dass dies dem 3,4,3-Isomer a entspricht. Das andere Signal ist weiter ins Hochfeld verschoben und könnte möglicherweise von dem 2,3,4-Isomer b hervorgerufen werden. Die beiden Signale koppeln im  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 120) nicht zueinander und stammen somit von unterschiedlichen Verbindungen. Eine exakte Zuordnung kann jedoch nicht getroffen werden. Die Konzentration des Isomer b scheint auch im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum leicht höher zu sein, was sich mit den Befunden des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums deckt. Auch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 120) zeigt mehr Resonanzen als für die Reinverbindung (Isomer a) erwartet wurden. Insgesamt entsprechen alle Signale sechs Fluorkernen, was gut mit der Theorie der Bildung der beiden Isomere a und b übereinstimmt. Die beiden Fluoratome des Isomers a in 3- und 5-Position sind symmetriebedingt äquivalent und sollten die gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Aus diesem Grund wird angenommen, dass das Signal mit dem Integral von zwei bei  $-139.2$  ppm diesen beiden Fluoratomen entspricht. Das Isomer b sollte aufgrund seiner Symmetrie drei verschiedene Signale zeigen. Wird das Verhältnis des Produktgemisches zu gunsten von Isomer b, welches bereits bei den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren beobachtet wurde, berücksichtigt, können die Signale bei  $\delta = -128.6$ ,  $-141.2$  und  $-165.0$  wegen ihres leicht erhöhten Integrals möglicherweise dem Isomer b zugeordnet werden. Dadurch würde die Resonanz bei  $-168.1$  ppm durch den Fluorkern in 4-Position des Isomers a hervorgerufen werden.

Insgesamt konnte das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^{2-}$  nicht in hoher Reinheit, sondern nur als Gemisch dargestellt werden. Dies macht es für weitere Folgereaktion bisher eher uninteressant.

#### 5.4.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^{2-}$

Aufbauend auf den Arylierungsreaktionen aus Kapitel 5.2 bis 5.4 entstand die Idee, das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anion weiterhin mit Aromaten reagieren zu lassen. In diesem Fall sollte jedoch getestet werden, ob Aromaten, die außerhalb des Rings mit einem Heteroatom funktionalisiert sind, auf ähnliche Weise wie die halogensubstituierten Aromaten reagieren. Es sollte untersucht werden, ob eher eine B-C- an dem Arylring oder eine B-Y-Bindung (Y = Heteroatom) außerhalb des aromatischen Rings geknüpft wird. Dabei ist zu bemerken, dass in der Literatur bereits solche Reaktionen mit Anilinderivaten und Methoxyphenol durchgeführt worden sind.<sup>[105,155]</sup> In beiden Fällen wurde eine Reaktion mit dem Heteroatom (Stickstoff



oder Sauerstoff) berichtet, wobei ein Anilin- bzw. Phenolsubstituent an das Dodecaborat gebunden werden konnte.<sup>[105,155]</sup> Aus diesem Grund war es von großem Interesse, eine Reaktion mit Thiophenol durchzuführen, um den Zugang zum neuen Anion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^{2-}$  zu legen.

Analog zu den vorherigen Reaktionen wurde das  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit Thiophenol als Reaktand und Lösungsmittel bei 180 °C für mehrere Stunden erhitzt. Der Reaktionsverlauf konnte gut mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen verfolgt werden. Nach 44 Stunden war das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  komplett verbraucht und die Reaktion wurde beendet. Durch anschließendes Fällens des Produktes aus Methanol mit CsCl wurden alle Verunreinigungen abgetrennt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass die Bindung zum Borcluster über den Schwefel erfolgt (siehe Abbildung 121). Dies resultiert aus der Anzahl der Signale sowie deren Aufspaltungsmuster im aromatischen Bereich. Insgesamt sind drei Signale zu beobachten, die fünf Wasserstoffatomen entsprechen. Bei einer Substitution des Arylrings würden zwei für eine *para*-, vier für eine *meta*- und vier Signale für eine *ortho*-Substitution (bezogen auf das Thiol) erwartet werden. Das Auftreten von drei Signalen kann folglich ausschließlich für eine Reaktion der Mercaptogruppe mit dem *closo*-Dodecaborat sprechen. Das einzelne *para*-Wasserstoffatom spaltet durch seine zwei benachbarten H-Atome in ein Triplett auf ( $\delta = 6.97$ ). Gleiches gilt für  $\text{H}_{meta}$  bei einer Verschiebung von 7.10 ppm. Das H-Atom in *ortho*-Position spaltet (durch  $\text{H}_{meta}$  und  $\text{H}_{para}$ ) in ein Dublett von Dublett auf ( $\delta = 7.61$ ).

Die  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen das typische Muster für ein monosubstituiertes Dodecaborat (siehe Abbildung 122). Es sind vier Signale mit einer Intensitätsverteilung von 1 : 5 : 5 : 1 zu beobachten. Da nur ein Boratom mit einem Heteroatom substituiert ist, spalten die anderen Boratome im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum in Dubletts auf.

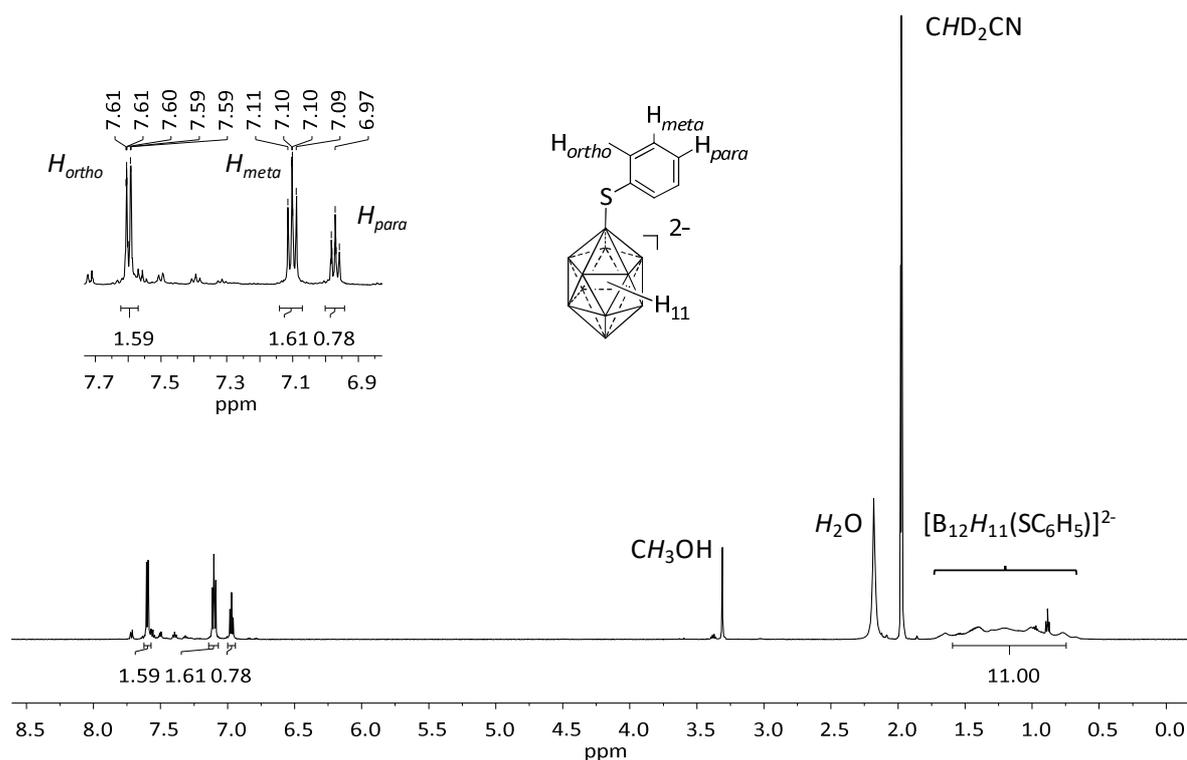


Abbildung 121:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$ .

Daher konnte das Signal bei -7.1 ppm dem Atom B1 zugeordnet werden. Anhand von erweiterten Bor-Bor-Korrelationsmessungen konnten die übrigen Signale in Abhängigkeit von B1 ebenfalls zugeordnet werden (siehe Abbildung 122). Vergleichend mit den C-arylierten Dodecaboraten in Kapitel 5.2 scheint der Schwefelsubstituent zu einer leichten Hochfeldverschiebung des Signals von B1 zu führen (vgl. Tabelle 17).

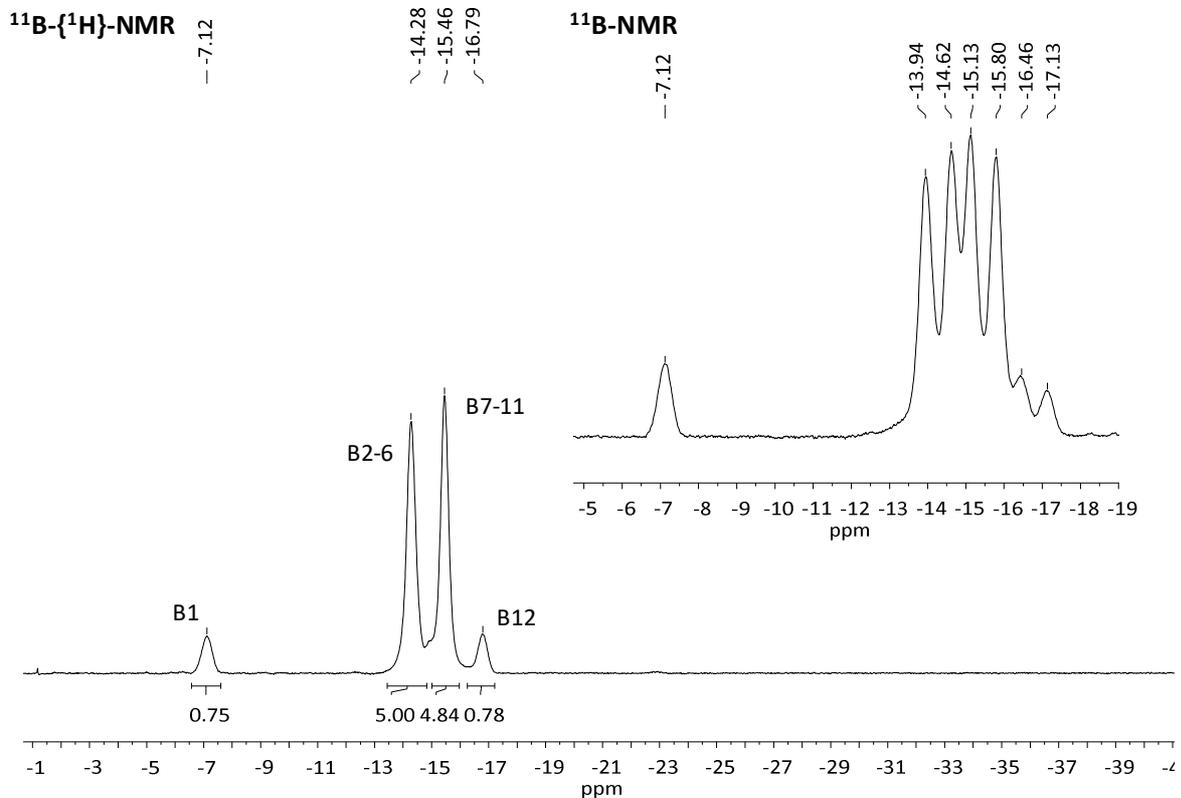
Obwohl die NMR-Untersuchungen eine relativ hohe Reinheit des Produktes zeigen, tritt im Massenspektrum neben den Signalen des Produktes (273.2041,  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^-$ ; 383.1224,  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^-$ ) das Signal des Thiols  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^-$  mit höchster Intensität bei  $m/z = 307.2856$  (ber. = 307.0906) auf. Dies könnte darauf hindeuten, dass die S-C-Bindung, also die Bindung des Phenylrings, nur sehr schwach ist und leicht durch die Bedingungen innerhalb des Massenspektrometers gespalten wird.

Langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril führte nicht zu geeigneten Einkristallen. Daher wurde  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$  in einem Acetonitril/Wasser Gemisch gelöst und das Lösungsmittel langsam bei Raumtemperatur verdampft. Die erhaltenen Einkristalle wurden röntgenographisch vermessen und lieferten die Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$  (siehe Abbildung 123). Die Verbindung kristallisiert solvensfrei im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$ . Entgegen den Erwartungen war das



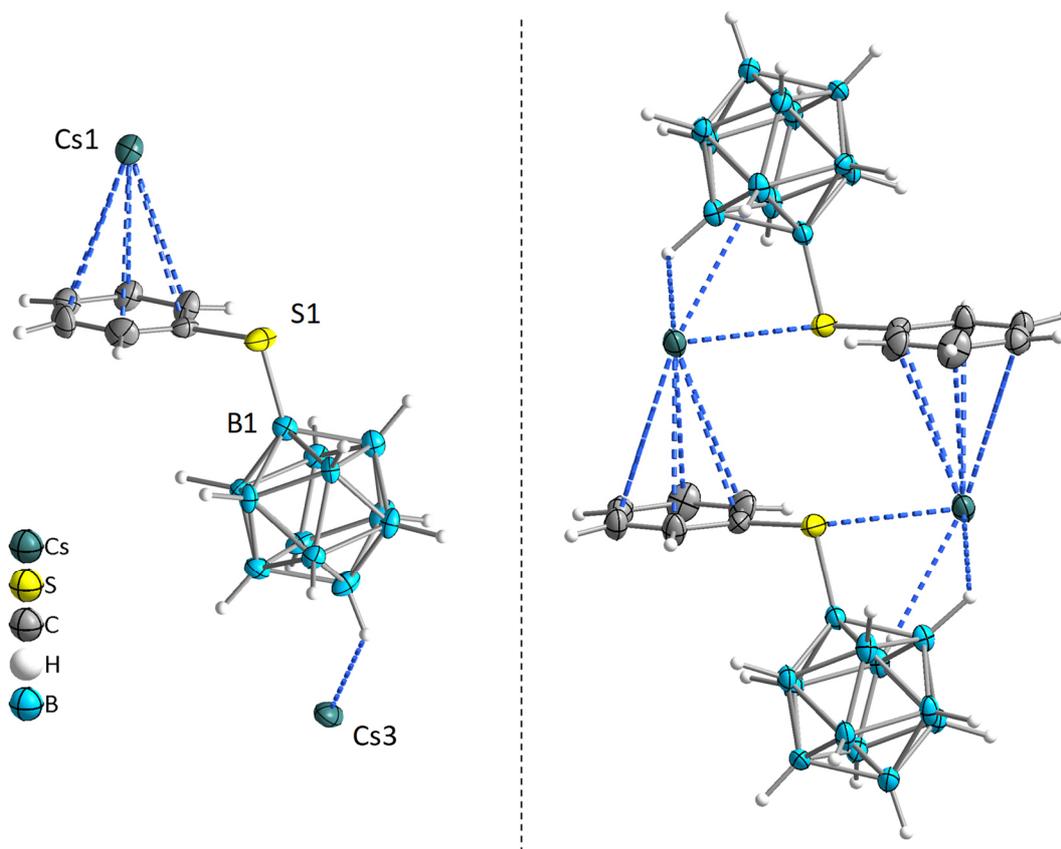
## 5 Synthese von C-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

Cs<sup>+</sup> Kation nicht durch Acetonitril als Solvensmolekül koordiniert, was bisher in jedem Fall bei der Präsenz von Acetonitril während des Kristallisationsprozesses eines Cäsiumsalzes beobachtet werden konnte.



**Abbildung 122:**  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) und  $^{11}\text{B}$ -NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$ .

Jeweils ein Cäsiumkation wird über die Hydride und den Schwefel des Clusters koordiniert, während das andere zusätzlich eine  $\eta^6$ -Koordination mit dem Arylring des Thiophenolsubstituenten eingeht. Diese Art von *hapto*-Koordinationen (dort aber  $\eta^3$ ) wurde bereits in der Struktur des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  beobachtet (Abbildung 101). Wie schon zuvor erwähnt, sind aromatische  $\eta$ -Koordinationen des Cäsiums von Aromaten nicht häufig, jedoch gibt es einige Beispiele wie beispielsweise bei Calixarenen.<sup>[147–150]</sup> In diesem Fall wird jedoch eine  $\eta^6$ -Koordination ausgebildet, wie anhand der Cs-C-Abstände in Tabelle 21 zu sehen ist.



**Abbildung 123:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$  mit Visualisierung der Dimerbildung. Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 21:** Cs-C-Abstände in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$  und die Summe des Ionenradius von  $\text{Cs}^+$  und den van der Waals-Radien des Arylrings.

Kontakt	Abstand [pm]	Summe vdW-Radius von Cs und C [pm] <sup>[114,116]</sup>	Summe Ionenradius von $\text{Cs}^+$ und vdW-Radius von C [pm] <sup>[114,116]</sup>
Cs-C	366.4(5)	465	358
	367.4(6)		
	371.0(6)		
	371.6(6)		
	371.7(6)		
	372.6(5)		

Alle Cs-C-Kontakte liegen im gleichen Bereich und unterscheiden sich nur maximal um sechs Pikometer. Die Abstände sind leicht größer als die Summe des Ionenradius von  $\text{Cs}^+$  und des van der Waals-Radius von C, sind jedoch deutlich kleiner als die Summe beider vdW-Radien.<sup>[114,116]</sup> Zwei Borclustereinheiten bilden mit zwei Cäsiumkationen ein Dimer (siehe Abbildung 123). Dabei koordiniert das Anion an ein Cäsiumkation über den Phenylring und gleichzeitig über den Schwefel und die Hydride an ein weiteres  $\text{Cs}^+$  Kation.



## 5 Synthese von C-funktionalisierten *closo*-Dodecaboraten

Der B1-S1-Abstand beträgt 186.7(6) pm und ist somit etwas länger, als in der Struktur des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$  (178.4(3) pm, siehe Abschnitt 4.2.1). Bei Vergleich mit einem methylierten Derivat 1,7-(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>10</sub> (189.2 pm<sup>[156]</sup>) liegt die Bindungslänge im erwarteten Bereich. Der Phenylring steht im gleichen Winkel zum Borcluster (B1-S1-C1 = 104.5(2)°), wie auch die Methylgruppen in 1,7-(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>10</sub> (104.68(14)°<sup>[156]</sup>). Daher wird vermutet, dass der Platzbedarf des Phenylrings keine Rolle zu spielen scheint.

Kristallisation aus dem bei der Synthese anfallenden Filtrate liefert die Kristallstruktur von Diphenyldisulfid, welches möglicherweise durch unbekannte Oxidationprozesse während der Reaktion entsteht.

Insgesamt zeigt die Reaktion mit Thiophenol, dass eine Bindungsknüpfung des [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> Anions über Benzylpositionen möglich ist, wenn sich in dieser Position acidere Wasserstoffatome als im aromatischen Ring selbst befinden.

## 5.5 Photoinduzierte Substitutionsreaktionen von halogenierten *closo*-Dodecaboraten

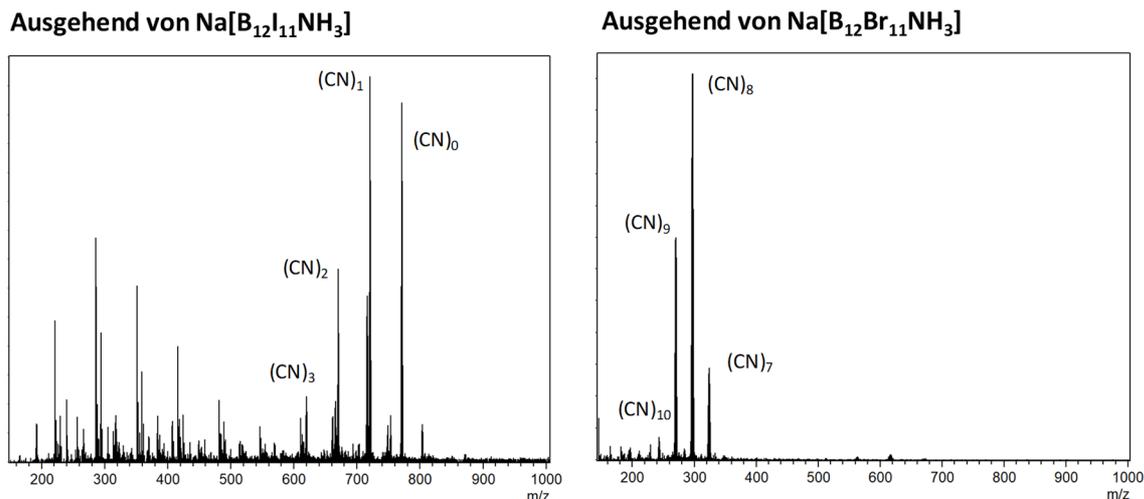
### 5.5.1 Photoinduzierte Cyanisierung von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) zur Darstellung von $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_3)]^-$

Neben den Arylierungsreaktionen in Kapitel 5 wurden zusätzliche B-C-Bindungsknüpfungen durch photoinduzierte Reaktionen durchgeführt. Durch Bestrahlen mit UV-Licht wurden die Halogenatome in  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) gegen CN-Substituenten ausgetauscht. Diese Reaktionen wurden in Anlehnung an die erstmalige Synthese des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  von VAN LESSEN<sup>[106]</sup> durchgeführt. In etwa zur gleichen Zeit wurde ebenfalls über eine Synthese des percyanisierten Anions durch eine Palladium-katalysierte Reaktion in der Mikrowelle berichtet.<sup>[144]</sup> Dieses  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Anion zeigte durch seine vollständig cyanisierte Oberfläche eine enorme Stabilität gegen oxidative Prozesse.<sup>[77]</sup> Zudem führte die formale Abstraktion eines  $\text{CN}^-$ -Fragmentes zur Bildung des superelektrophilen Anions  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}]^-$ , welches bereits in der Lage war, als Anion Edelgase wie Argon und Neon zu aktivieren und an das freie Boratom zu binden.<sup>[77,78]</sup> Außerdem wurden aufgrund der Cyanisierung durch quantenchemische Berechnungen gute Eigenschaften für potentielle Lithium- und Magnesiumakkumulatoren vorhergesagt.<sup>[157]</sup> Aufbauend auf diesen Ergebnissen war die Darstellung des cyanisierten Monoanions  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_3)]^-$  von großem Interesse.

Analog zu vorherigen Synthesen des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ <sup>[77]</sup> wurden Alkalimetallsalze von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  bzw.  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  mit 100 Äquivalenten an Natrium/Kaliumcyanid in Wasser gelöst und für mehrere Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Der Reaktionsumsatz konnte dabei gut mittels massenspektrometrischen Untersuchungen verfolgt werden. VAN LESSEN<sup>[106]</sup> stellte einen Unterschied in der Reaktivität bzw. benötigten Reaktionszeit zwischen dem perbromierten und dem periodierten Startmaterial  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  fest. Dieser beobachtete, dass die Substitution des iodierten Clusters schneller erfolgte, was auf die leichtere Spaltung der B-I-Bindung zurückgeführt wurde.<sup>[106]</sup> Die Untersuchungen der Cyanisierung der halogenierten aminierten *closo*-Dodecaborate zeigte jedoch einen umgekehrten Trend. Beide Salze wurden mit 100 Äquivalenten an NaCN bzw. KCN für 16 Stunden mit UV-Licht bestrahlt (siehe Abbildung 124). Entgegen den Erwartungen konnte bei der Verwendung von  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]$  lediglich ein Austausch der Iodatome bis zum  $[\text{B}_{12}\text{I}_8(\text{CN})_3(\text{NH}_2)]^{2-}$  Anion beobachtet werden. Zudem sind noch einige Mengen an unverbrauchtem  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  zu



beobachten. Wird die Reaktionszeit verlängert, finden zudem eine Reihe von Hydroxylierungsreaktionen statt. Nach 42 Stunden konnten die Derivate  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11-x}(\text{OH})_x\text{NH}_3]^-$ ,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11-x}(\text{CN})_x\text{NH}_3]^-$  ( $x = 0-4$ ) und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11-y}(\text{OH})_z(\text{CN})_{y-z}\text{NH}_3]^-$  (für  $y = 2, z = 1$ ; für  $y = 3, z = 1, 2$ ; für  $y = 4, z = 1, 2, 3$ ) im Massenspektrum beobachtet werden. Aufgrund des leicht basischen Charakters des Natriumcyanids in wässriger Lösung, liegen die Ammoniumfunktionen der Anionen deprotoniert vor und es werden nur die Dianionen in dem Massenspektrum detektiert.



**Abbildung 124:** ESI-MS (neg. Modus) der Reaktion von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{NH}_3]$  (links) und  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NH}_3]$  (rechts) mit  $\text{NaCN}$  bei Bestrahlung mit UV-Licht für 16 Stunden.

Die Cyanisierung des bromierten Anions hingegen scheint deutlich schneller abzulaufen. Nach gleicher Reaktionszeit liegt das Signal mit der höchsten Intensität bei  $m/z = 296.9583$  vor, was dem achtfach-cyanisierten Anion  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_3\text{NH}_2]^{2-}$  entspricht (ber. = 296.9581). Zum Teil sind noch höher subst. Anionen ( $\text{CN} = 9, 10$ ) zu beobachten. Dieser direkte Vergleich zwischen den beiden Startmaterialien  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]$  und  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]$  zeigt, dass das bromierte Anion aufgrund des schnelleren Reaktionsumsatzes sowie des nur geringen bzw. nicht-Auftretens von Nebenreaktionen (wie Hydroxylierungen) für künftige Substitutionsreaktionen besser geeignet ist. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen mit dem  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]$  durchgeführt. Der Zusatz von  $\text{CuCN}$  zu beiden Reaktionsgemischen führte zu keinem Unterschied.

Bei Verlängerung der Reaktionszeit um nur zwei Stunden konnten schon signifikante Mengen des angestrebten undecacyanisiertem Anions  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{NH}_2]^{2-}$  beobachtet werden (Abbildung 125). Weitere Bestrahlung ( $t > 18$  h) mit UV-Licht führte zu keiner weiteren Veränderung des Umsatzes. Die Reaktion scheint zu stagnieren. Wird die palladiumkatalysierte Reaktion zur Darstellung des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  herangezogen, erscheint eine Aufarbeitung des

Rohproduktes und erneute Cyanisierung für einen vollständigen Austausch aller Halogensubstituenten nötig.<sup>[144]</sup> Daher wurde der Reaktionsansatz des aminierten Dodecaborates ebenfalls (nach 18 h) aufgearbeitet, indem die Lösung vorsichtig mit HCl angesäuert und das Lösungsmittel zusammen mit entstehender Blausäure verdampft wurde. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und das Rohprodukt durch Zugabe von Triethylammoniumchlorid gefällt. Anschließend wurde das Kation durch eine starke Base (NaOH) ausgetauscht und das erhaltene Natriumsalz erneut mit 100 Äq. NaCN für weitere 19 Stunden belichtet. Die Reaktionsverfolgung mittels MS ist in Abbildung 125 gezeigt.

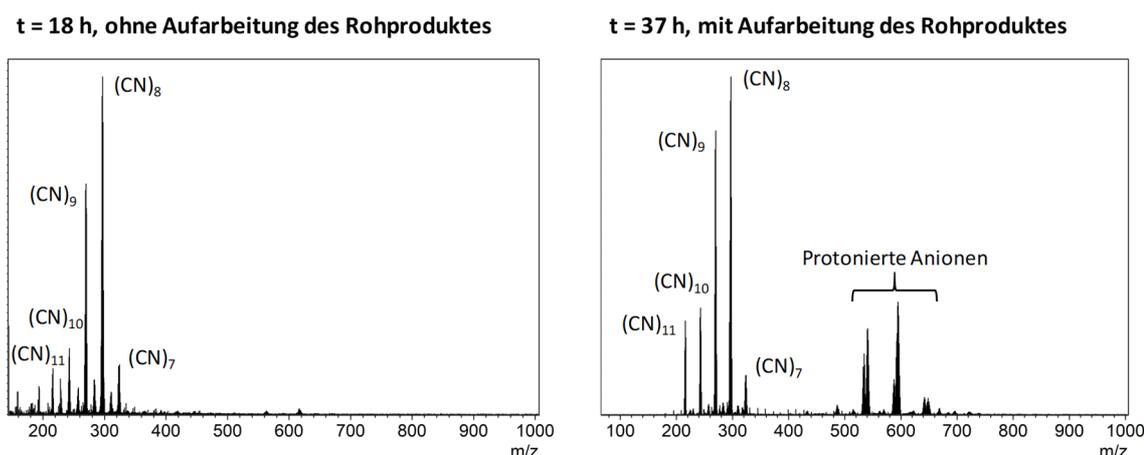


Abbildung 125: ESI-MS (neg. Modus) der Cyanisierung von  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]$  ohne (links) und mit (rechts) Aufarbeitung des Rohproduktes und wiederholter Reaktion.

Bei Vergleich der beiden Vorgehensweisen kann kein signifikanter Unterschied beobachtet werden. Sowohl bei Verlängerung der Reaktionszeit, als auch bei Aufarbeitung und erneuter Reaktion des Rohproduktes, konnte kein vollständiger Reaktionsumsatz erreicht werden. Die Reaktion scheint ab einem gewissen Cyanisierungsgrad derart langsam stattzufinden, dass eine vollständige Reaktion auf diesem Weg bisher noch nicht möglich zu sein scheint. Möglicherweise wird eine höhere Photonenausbeute der UV-Quelle für die B-X-Spaltung benötigt. Die Konzentration an Natriumcyanid kann aufgrund von Löslichkeitsproblemen nicht weiter erhöht werden.

Nichtsdestotrotz konnte das percyanisierte Anion  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{NH}_2]^{2-}$  im Gemisch erzeugt werden. In den Massenspektren wird jedoch vorrangig das Dianion des gewünschten Clusters beobachtet, in welchem die Ammoniumfunktion deprotoniert als Aminogruppe vorliegt. Trotz mehrfacher Versuche der Isolation bzw. Fällung des Produktes aus stark sauren Lösungen (versetzt mit konz. HCl oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zeigten die Massenspektren erneut die Dianionen. Direktes Versetzen der MS-Probe mit konzentrierter Salzsäure führte zwar zur Protonierung der Anionen, zeigte jedoch sehr intensive Signale von Polychloridanionen.



Zielführend war die Zugabe der schwachen Ameisensäuren direkt zur MS-Probe, um das protonierte  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{NH}_3]^-$  Anion zu beobachten (siehe Abbildung 126).

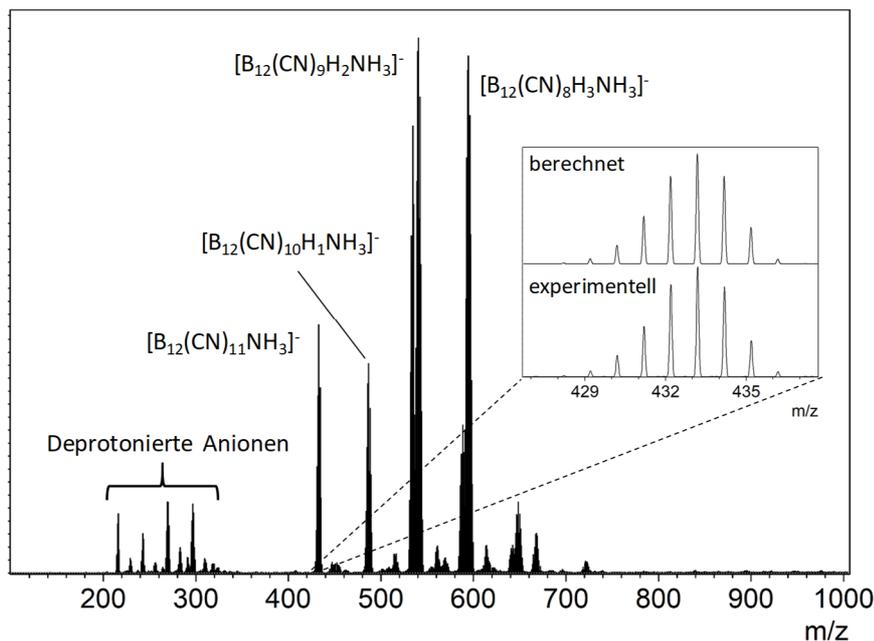


Abbildung 126: ESI-MS (neg. Modus) von  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_x\text{H}_{11-x}\text{NH}_2]$  ( $x = 7-11$ ) nach Zugabe von  $\text{HCOOH}$ .

Das Signal bei  $m/z = 433.1882$  (ber. =  $433.1800$ ) entspricht dem undecacyanisierten, monoaminierten Anion. Aufgrund unvollständiger Protonierung sind noch verbleibende Signale der Dianionen im Bereich von  $m/z = 214-299$  zu erkennen. Trotz des Fällens aus stark sauren Lösungen, wird das Anion bei erneutem Lösen in neutralen Medien deprotoniert. Für die anderen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  Monoanionen ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) wurde dieses Verhalten im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet. Daher liegt der Grund vermutlich in der erhöhten Acidität des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_3)]^-$  gegenüber den  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  Anionen. Um dies zu überprüfen, wurde die Gasphasenbasizität des undecacyanisierten Anions berechnet und mit den übrigen aminierten Dodecaboraten verglichen (siehe Tabelle 22). Die Gasphasenbasizität  $B$  gibt die Energie an, die bei Aufnahme eines Protons ( $\text{H}^+$ ) von den  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  Anionen frei wird. Je größer dieser Wert ist, desto kleiner ist der Energiegewinn der Protonaufnahme. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die jeweiligen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  Anionen bei ungünstigeren Basizitäten der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  Anionen stärkere Säuren sind. Werden die Basizitäten der halogenierten Derivate untereinander verglichen fällt auf, dass diese Werte sich im kleineren Bereich von  $-1511$  bis  $-1566 \text{ kJ mol}^{-1}$  bewegen.

**Tabelle 22:** Berechnete Gasphasenbasizität  $B$  (PBE0+GD3BJ/Def2-TZVPP) der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  Anionen ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ ) in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Anion	$B$
$[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$	-1365.7
$[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$	-1566.4
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$	-1538.8
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$	-1524.5
$[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$	-1511.5

Die Gasphasenbasizität des cyanisierten  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  ist jedoch mit einem Wert von  $-1365.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich erhöht. Somit scheint es für das undecacyanierte Dianion ungünstiger zu sein, ein Proton aufzunehmen, was im Vergleich zu den halogenierten Anionen in einem stärkeren Säurecharakter des Monoanions  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_3)]^-$  resultiert. Dies könnte ein möglicher Grund für die Schwierigkeiten bei der Isolation des Anions in protonierter Form sein.

Die Intention zur Darstellung des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_3)]^-$  war, analog zum Dianion  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ , die Untersuchungen dessen Gasphasenfragmentierung. Die formale Abstraktion eines  $\text{CN}^-$  von  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  gelang bisher über die Eliminierung von  $\text{HCN}$  aus dem Komplex  $\text{H}[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^-$ .<sup>[77,78]</sup> Da diese Methode über mehrere Schritte geht und das resultierende Superolektrophil in relativ geringen Intensitäten liefert, sollte eine direkte Abspaltung von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) aus dem  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_3)]^-$  Anion einen enormen Vorteil für weitere Gasphasenreaktionen liefern. Leider zeigte sich, dass der aminierte Borcluster entgegen der Hoffnungen ebenfalls direkt  $\text{HCN}$  statt  $\text{NH}_3$  abspaltet. Die Ammoniofunktion verliert ein Proton, welches direkt mit einem  $\text{CN}$  Substituenten  $\text{HCN}$  freisetzt. Zurück bleibt das  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}(\text{NH}_2)]^-$  Anion.<sup>[158]</sup> Dieses Anion stellt ebenfalls ein neues Dodecaborat mit einer formal freien  $\text{B}^+$ -Einheit dar. Aufgrund der noch vorhandenen Aminofunktion scheint jedoch das bekannte  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}]^-$ <sup>[77,78]</sup> als elektrophiles Anion für weitere Gasphasenreaktionen besser geeignet zu sein.

### 5.5.2 Photoinduzierte Substitutionsversuche von Iod in $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$

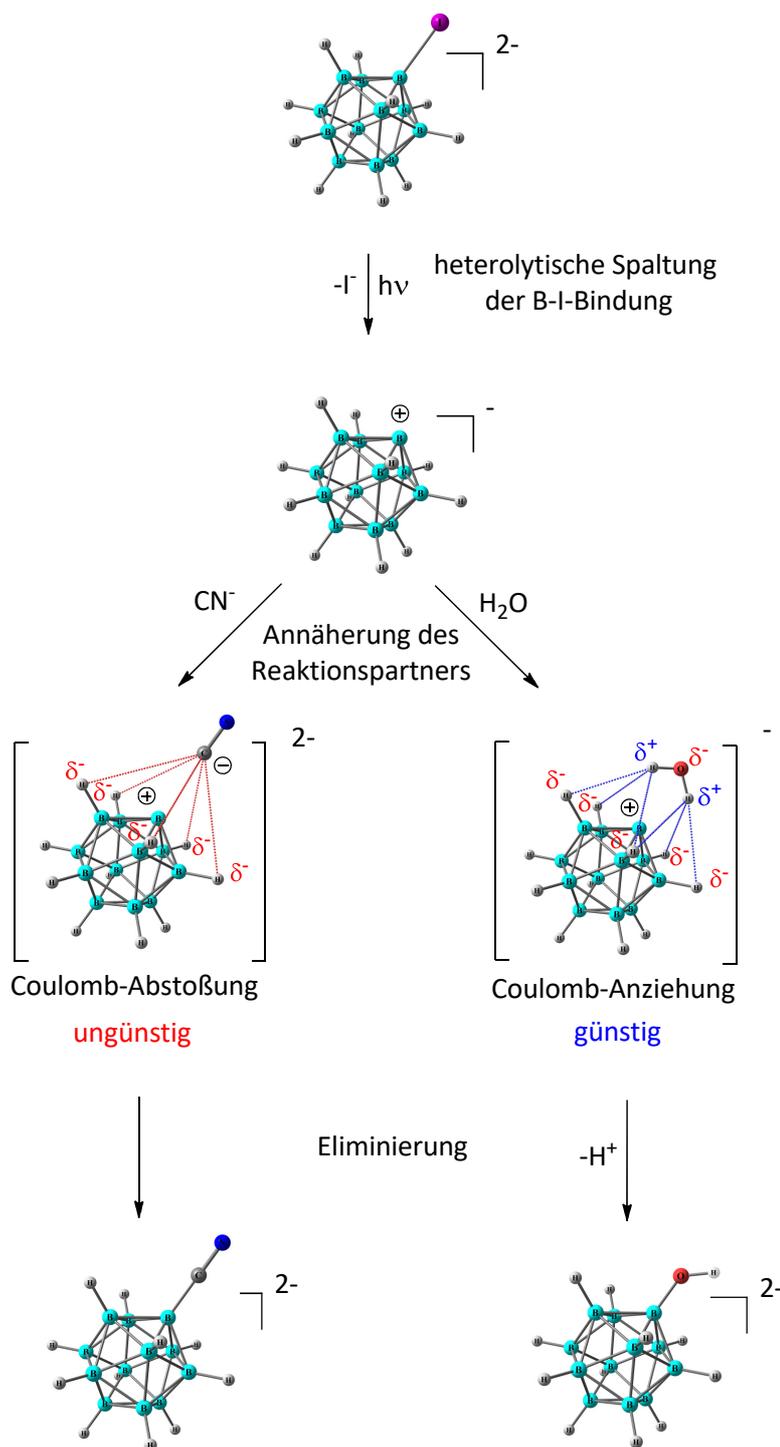
Die Reaktionen in Abschnitt 5.5.1 und in vergangenen Untersuchungen<sup>[77,106,159]</sup> zeigten den erfolgreichen Austausch von Iodsubstituenten gegen Cyanogruppen in *closo*-Dodecaboraten durch Einwirkung von UV-Licht. Bisher wurden diese Versuche allerdings nur mit den



perhalogenierten Anionen durchgeführt. Da es sich, wie zuvor beschrieben, oftmals schwierig gestaltete, einen vollständigen Austausch zu erreichen, wurde im Nachfolgenden das nur monosubstituierte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$  genutzt, in welchem bei Bestrahlung nur das iodsubstituierte Boratom reagieren sollte. Dieses wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift von A. VÖGE<sup>[160]</sup> dargestellt. Der Angriff der B-H-Bindungen durch UV-Licht (im Beispiel des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ) konnte erst bei verlängerter Reaktionszeit in kleinen Mengen beobachtet werden.<sup>[106]</sup> Aus diesem Grund sollte durch die Licht-induzierte Cyanisierung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$  eine selektive Synthese des monocyanisierten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CN}]^{2-}$  Anions entwickelt werden. Die Bildung dieses Anions wurde bereits durch die Rosenmund-von-Braun-Reaktion durch Cyanisierung mittels Kupfercyanid in DMF berichtet,<sup>[160]</sup> wobei diese Reaktion auch nach mehrmaligen Versuchen nicht reproduziert werden konnte (eine Reaktion des Startmaterials blieb vollständig aus).

Auf Basis des bekannten Reaktionsverhaltens des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ <sup>[106]</sup> wurde  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]$  mit ca. 91 Äquivalenten Natriumcyanid in Wasser gelöst und mit UV-Licht bestrahlt. Nach nur einer Stunde zeigten sowohl <sup>11</sup>B-NMR Messungen, als auch massenspektrometrische Untersuchungen, einen fast vollständigen Umsatz des Startmaterials. Entgegen den Erwartungen der Bildung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CN}]^{2-}$  Anions wurde nach genauerer Analyse des aufgearbeiteten Produktes das monohydroxylierte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  erhalten. Es wurde ein Gemisch isoliert, das zu ca. 80 % aus  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  und ca. 20 % (laut NMR) aus dem unverbrauchtem Startmaterial bestand. Es konnten keinerlei Hinweise für eine (auch nur zum Teil) erfolgreiche Cyanisierung des Borclusters beobachtet werden. Weitere Cyanisierungsreaktionen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$  in einer eutektischen Schmelze von KCN und LiCl bei 350 °C führten neben der Iodsubstitution auch zu einem Austausch der Hydride (Bildung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_x(\text{CN})_{12-x}]^{2-}$ ,  $x = 6-11$ ), was für die gezielte Monocyanisierung von geringem Interesse war.

Die Monohydroxylierung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$  war überraschend. Zwar zeigte die Bestrahlung von  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  auch Hydroxylierungen als Nebenreaktionen, jedoch traten diese erst bei langen Reaktionszeiten und fortgeschrittenem Cyanisierungsgrad auf.<sup>[106]</sup> Es stellt sich die Frage, wieso das monoiodierte Anion im Gegensatz zur periodierten Verbindung unterschiedlich reagiert. Durch die nicht vollständige Iodierung in  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$  besitzt dessen Oberfläche andere elektrostatische Eigenschaften, als die des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions. Möglicherweise liegt das unterschiedliche Reaktionsverhalten folglich in unterschiedlichen Coulomb-Kräften zwischen den *closo*-Dodecaboraten und den Cyanidanionen bzw. den Reaktionspartnern. Das Modell in Schema 8 könnte diesen Sachverhalt näher beschreiben.



**Schema 8:** Darstellung der beiden verschiedenen Reaktionswege für eine Umsetzung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$  mit Cyanid bzw. Wasser zur Bildung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CN}]^{2-}$  bzw.  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  durch ionischen Mechanismus.

Die Begründung anhand von unterschiedlichen elektrischen Wechselwirkungen ist unabhängig davon, ob die Licht-induzierte Substitution über einen radikalischen oder ionischen Mechanismus (weiterhin unbekannt) abläuft. Exemplarisch wird hier der spekulative, ionische Mechanismus zur Begründung der experimentell beobachteten Ergebnisse diskutiert. Photoinduzierte Reaktionen finden in der Regel über radikalische Mechanismen statt, jedoch konnte der Mechanismus der Substitutionsreaktionen der Dodecaborate mit UV-Licht bisher



noch nicht aufgeklärt werden. Zu Beginn wird der Iodsubstituent durch das UV-Licht heterolytisch gespalten (bei radikalischem Mechanismus homolytisch). Es wird ein sehr reaktives  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$  Anion gebildet, welches ein freies „ $\text{B}^{+}$ “ enthält. Anschließend hat das Anion mehrere Möglichkeiten. Zwei davon sind die Reaktionen mit einem weiteren Reaktionspartner. Das Anion kann folglich entweder mit den zugesetzten Cyanidionen oder mit Wasser (dem Lösungsmittel) reagieren. Im Gegensatz zum analogen periodierten  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}]^-$  Anion, in welchem die Iodatome positiv polarisiert sind, sind die Hydride in  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$  partiell negativ polarisiert. Dies führt zu einer negativ polarisierten Oberfläche des reaktiven Anions. Nähert sich also ein negativ geladenes Teilchen, wie das  $\text{CN}^-$  Anion, dem freien Boratom, könnte eine Coulomb-Abstoßung des Anions mit den Hydriden des Clusters stattfinden (siehe Schema 8), was die Annäherung des Cyanids ungünstig machen könnte. Im Falle des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}]^-$  hingegen würden die positiv polarisierten Iodsubstituenten durch ihre Coulomb-Anziehung zum  $\text{CN}^-$  die Näherung des Cyanids möglicherweise zusätzlich begünstigen. Dies scheint die Reaktion des Cyanidanions mit dem  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$  zu erschweren.

Nähert sich jedoch ein neutrales Wassermolekül dem freien „ $\text{B}^{+}$ “, könnten die positiv polarisierten Wasserstoffatome des Wassers mit den Hydriden des Clusters wechselwirken und so eine Coulomb-Anziehung hervorrufen. Dies würde die Annäherung von  $\text{H}_2\text{O}$  begünstigen und somit möglicherweise wahrscheinlicher machen. Nach anschließender Protoneneliminierung entsteht das beobachtete monohydroxylierte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  Anion. Aufgrund der elektrischen Eigenschaften der Oberfläche des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$  im Gegensatz zum iodierten Analogon könnte eine mögliche Cyanisierung erfolglos und die Hydroxylierung damit bevorzugt sein.

Insgesamt konnte durch photoinduzierte Reaktionsführung keine Cyanisierung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$  Anions, jedoch eine neue Methode zur Darstellung des monohydroxylierten Anions, entdeckt werden, was möglicherweise durch das Modell in Schema 8 erklärt werden könnte.

## 5.6 Experimenteller Teil

### $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Ar})]$ (Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ , $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ )

Die bekannten monoarylierten *closo*-Dodecaborate wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.<sup>[103–105]</sup>

#### Chlorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]$

0.20 g (0.35 mmol) des Gemisches von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})]$  wurden in fünf Milliliter wasserfreiem Acetonitril suspendiert und fünf Milliliter Sulfurylchlorid wurden hinzugefügt. Die gelbe Lösung wurde einen Tag unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand in Chloroform suspendiert, filtriert und mehrmals mit Chloroform gewaschen. Dies lieferte 0.26 g des Produktgemisches als farblosen Feststoff.

ESI-MS [m/z]: gefunden = 277.8627 (ber. = 277.8691;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ), 322.8644 (ber. = 332.8591;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$ ), 349.8400 (ber. = 349.8462;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ ), 354.8357 (ber. = 354.8439;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCl})]^{2-}$ ), 372.3155 (ber. = 372.3228;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br})]^{2-}$ ), 389.7824, 687.7054 (ber. = 687.7207;  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^-$ ), 732.5943, 766.6127, 798.6231 (ber. = 798.6336;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^-$ ), 831.5938 (ber. = 831.6005;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^-$ ), 842.5763 (ber. = 842.5850;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCl})]^-$ ), 876.5407 (ber. = 876.5484;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2)]^-$ ).

#### Bromierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]$

0.20 g (0.36 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]$  wurden in vier Milliliter 1,2-Dichlorethan suspendiert und 0.5 ml (1.56 g, 9.76 mmol, 25.0 Äq.) Brom wurden hinzugefügt. Das Gemisch wurde im Hochdruckgefäß für zwei Tage auf 180 °C erhitzt. Es wurde erneut Brom hinzugefügt (0.20 ml, 3.90 mmol, 10.8 Äq.). Nach weiterem Erhitzen auf 180 °C für einen Tag wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das Gefäß vorsichtig geöffnet. Überschüssiges Brom wurde durch Erhitzen auf 80 °C entfernt. Das Gemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.20 g des Produktgemisches als braunen Feststoff.



ESI-MS [m/z]: gefunden = 399.2039, 421.2081, 430.6875, 438.1399, 453.1440, 460.1990, 477.5879, 499.5476, 522.0042, 543.1184 (ber. = 543.1247;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$ ), 555.6088, 560.0901, 582.0768 (ber. = 582.0790;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]^{2-}$ ), 621.5331 (ber. = 621.5374;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)]^{2-}$ ).

### Iodierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]$

0.20 g (0.36 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})]$  und 0.46 g (1.81 mmol, 5.1 Äq.) Iod wurden in fünf Milliliter 1,2-Dichlorethan im Hochdruckgefäß suspendiert und 0.28 ml (0.87 g, 5.36 mmol, 14.9 Äq.) Iodmonochlorid wurden hinzugefügt. Das Gefäß wurde verschlossen und für drei Tage auf 180 °C erhitzt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan (3 x 10 ml) gewaschen. Dies lieferte 0.56 g des Produktgemisches als braunen Feststoff.

ESI-MS [m/z]: gefunden = 735.0595, 780.5337, 795.0346, 812.5268, 818.5450, 826.4934, 835.9258, 841.0111, 852.9898, 858.0048 (ber. = 857.9910;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCl})]^{2-}$ ), 875.4849 (ber. = 875.4724;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2)]^{2-}$ ), 903.4695 (ber. = 903.4604;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrI})]^{2-}$ ), 920.9537 (ber. = 920.9412;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrClI})]^{2-}$ ), 1738.9393, 1748.9574, 1773.9212.

### $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$

0.20 g (0.36 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$  wurden in einem Gemisch aus jeweils fünf Milliliter Acetonitril und Sulfurychlorid gelöst und für 23 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Chloroform suspendiert, filtriert und mit Chloroform (3 x 10 ml) gewaschen. Dies lieferte 0.24 g (0.26 mmol, 72 %) des Produktes als farblosen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.21 (d, 1H,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, ArH-2), 8.01 (d, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz ArH-6), 7.37 (d, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, ArH-5).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -11.2 (s, 6B), -12.2 (s, 5B), -19.7 (s, 1B).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 171.6, 171.2, 167.5, 166.8, 165.3, 165.2, 74.7, 71.5, 71.3, 68.2, 47.8, 44.5, 42.1, 38.0, 34.0, 29.9, 27.6, 26.5, 23.6, 16.8, 8.2.

ESI-MS [m/z]: gefunden = 332.3630 (ber. = 332.3668;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$ ), 349.8448 (ber. = 349.8446;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ ), 366.8545 (ber. = 366.8277;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{HCl}_4)]^{2-}$ ),

388.3618, 687.7196 (ber. = 687.7214;  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^-$ ), 797.6814 (ber. = 797.6379;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^-$ ), 908.0254 (ber. = 908.0185;  $[(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)) + (\text{TBA})]^-$ ).

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1474 (w), 1364 (w), 1245 (w), 1209 (w), 1162 (w), 1027 (s), 866 (w), 831 (w), 670 (w), 612 (w), 599 (w), 565 (w), 542 (m), 527 (m), 473 (m), 431 (w).

Raman:  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1578 (w), 1211 (w), 301 (s), 195 (m).

### **$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$**

0.21 g (0.38 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$  wurden in vier Milliliter 1,2-Dichlorethan im Hochdruckgefäß suspendiert und es wurden 0.5 ml (1.56 g, 9.76 mmol, 25.7 Äq) Brom hinzugefügt. Das Gefäß wurde verschlossen und das Gemisch für drei Tage auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gefäß vorsichtig geöffnet und bei 80 °C überschüssiges Brom entfernt. Das Gemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Chloroform (3 x 10 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.34 g (0.24 mmol, 63 %) des Produktes als rotorangenen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.48 (d, 1H,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz ArH-2), 8.25 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz ArH-6), 7.35 (d, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -11.4 (s, 6B), -13.0 (s, 5B), -16.3 (s, 1B).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 138.7 (s, ArC-2), 137.0 (s, ArC-6), 130.9 (s, ArC-4), 128.7 (s, ArC-5).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 537.6253 (ber. = 537.6303;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$ ), 577.5766 (ber. = 577.5847;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$ ), 610.0901 (ber. = 610.1080;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2]^{2-}$ ), 616.5340 (ber. = 616.5402;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2)]^{2-}$ ), 649.5503, 689.0082 (ber. = 689.0162;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}(\text{C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2)_2]^{2-}$ ).

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1606 (w), 1471 (m), 1361 (w), 1203 (w), 1140 (w), 982 (s), 825 (w), 771 (w), 665 (w), 602 (w), 550 (w), 469 (m), 447 (m).

Das Raman-Spektrum zeigte keine Signale.

### **Iodierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$**

0.20 g (0.36 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]$  und 0.48 g (1.89 mmol, 5.3 Äq.) Iod wurden in fünf Milliliter 1,2-Dichlorethan im Hochdruckgefäß suspendiert und 0.30 ml (0.93 g, 5.73 mmol, 15.9 Äq.) ICl wurden hinzugefügt. Das Gemisch wurde für drei Tage auf 180 °C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Gefäß vorsichtig geöffnet. Die



Suspension wurde filtriert, der Rückstand so lange mit Dichlormethan gewaschen, bis das Filtrat farblos war, und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.43 g des Produktgemisches als farblosen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.85, 8.61, 7.33, 7.13, 7.02, 6.98$ .  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -11.2$  (s, 1B),  $-13.9$  (s, 5B),  $-16.04$  (s, 1B),  $-18.0 - (-19.6)$  (s, 5.5 B).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 138.79, 138.21, 136.53, 136.26, 130.67, 129.14, 127.78$ .

ESI-MS [m/z]: gefunden = 835.5362 (ber. = 835.5159;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)]^{2-}$ ), 853.0089 (ber. = 852.9976;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ ), 898.9746 (ber. = 898.9652;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{I})]^{2-}$ ).

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1604 (w), 1525 (w), 1469 (w), 1437 (w), 1536 (w), 1197 (m), 1031 (w), 927 (s), 802 (w), 679 (w), 590 (w), 539 (w), 510 (w).

Das Raman-Spektrum zeigte keine Signale.

### **$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$**

0.21 g (0.36 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  wurden in einem Gemisch aus je fünf Milliliter wasserfreiem Acetonitril und Sulfurylchlorid gelöst und für einen Tag unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in Chloroform suspendiert. Die Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit Chloroform (3 x 10 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.31 g (0.32 mmol, 89 %) des Produktes als farblosen Feststoff.

### Reaktion zu $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$

Zu einer wässrigen Lösung von 0.03 g (0.03 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  wurde eine wässrige Lösung von 0.04 g (0.11 mmol, 3.7 Äq.) Tetraphenylphosphoniumchlorid getropft. Die resultierende Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser (3 x 10 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.03 g (0.02 mmol, 67 %) des Produktes als farblosen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.17$  (s, 2H,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ ), 7.92 (m, 14H,  $[\text{PPh}_4]^+$ ), 7.74 (td, 32H,  $[\text{PPh}_4]^+$ ), 7.68 (dd, 31H,  $[\text{PPh}_4]^+$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -11.2$  (s, 6B),  $-12.3$  (s, 5B),  $-20.3$  (s, 1B).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.95 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 136.83$  (ArC-2), 136.39, 136.37, 135.73, 135.66, 131.37, 131.28.

ESI-MS [m/z]: gefunden = 349.8324 (ber. = 349.8427;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ ), 367.3096 (ber. = 367.3243;  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{HCl}_4)]^{2-}$ ), 383.3142, 722.6530 (ber. = 722.6795;  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^-$ ), 1039.7682 (ber. = 1039.8204;  $[(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)) + (\text{PPh}_4)]^-$ ), 1073.7187 (ber. = 1073.7815;  $[(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{HCl}_4)) + (\text{PPh}_4)]^-$ ).

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1586 (w), 1530 (w), 1484 (w), 1437 (m), 1340 (w), 1219 (w), 1106 (m), 1025 (m), 996 (m), 802 (w), 754 (m), 721 (s), 689 (s), 569 (w), 525 (s), 483 (m).

Raman:  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3066 (m), 1588 (m), 1191 (w), 1167 (w), 1099 (w), 1029 (m), 1002 (m), 680 (w), 618 (w), 298 (m), 253 (w), 130-100 (bs).

### **$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$**

0.21 g (0.36 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  wurden in vier Milliliter 1,2-Dichlorethan im Hochdruckgefäß suspendiert und 0.44 ml (1.37 g, 8.57 mmol, 23.8 Äq.) Brom wurden hinzugefügt. Das Gefäß wurde verschlossen und das Gemisch für zwei Tage auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gefäß vorsichtig geöffnet und zusätzliche 0.20 ml (0.62 g, 3.88 mmol, 10.8 Äq.)  $\text{Br}_2$  hinzugegeben und erneut für drei Tage bei 180 °C erhitzt. Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Waschen des Rückstandes mit Chloroform wurde das Rohprodukt isoliert. Anschließend wurde es mit 0.20 ml (0.62 g, 3.88 mmol, 10.8 Äq.) Brom und einer Spatelspitze Aluminiumtribromid nach beschriebenenem Verfahren erneut auf 180 °C für einen Tag erhitzt. Es wurden erneut 0.20 ml (0.62 g, 3.88 mmol, 10.8 Äq.) Brom hinzugefügt und einen weiteren Tag auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde überschüssiges Brom bei 80 °C entfernt, die flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in Chloroform suspendiert. Das Gemisch wurde filtiert, der Rückstand mit Chloroform (3 x 10 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.37 g eines Gemisches aus  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$  als braunen Feststoff.

ESI-MS [m/z]: gefunden = 555.1082 (ber. = 555.1109;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ ), 594.5626 (ber. = 594.5657;  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$ ), 629.0253.

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2252 (w), 1608 (m), 1530 (m), 1440 (m), 1213 (m), 982 (s), 874 (m), 799 (m), 694 (w), 631 (w), 545 (w), 465 (m), 426 (m).

Das Raman-Spektrum zeigte keine Signale.



### **Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)]**

0.20 g (0.34 mmol, 1.0 Äq.) Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)] und 0.44 g (1.73 mmol, 5.1 Äq.) I<sub>2</sub> wurden in fünf Milliliter 1,2-Dichlorethan im Hochdruckgefäß suspendiert und 0.26 ml (0.81 g, 4.99 mmol, 14.7 Äq.) ICl wurden hinzugefügt. Das Gefäß wurde verschlossen und das Gemisch für drei Tage auf 180 °C erhitzt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen. Das braune Rohprodukt wurde erneut in 4.5 Milliliter 1,2-Dichlorethan suspendiert und mit 0.11 ml (0.34 g, 2.09 mmol, 6.1 Äq.) ICl versetzt. Nach weiteren drei Tagen Rühren bei 180 °C wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde filtriert, der Rückstand mit Dichlormethan (3 x 10 ml) und Pentan (5 x 50 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.37 g (0.19 mmol, 56 %) des Produktes als rosafarbenen Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (600.27 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.84 (s, 2H, [B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)]<sup>2-</sup>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -11.4 (s, 1B), -13.9 (s, 5B), -15.1 (s, 0.1B), -16.0 (s, 1B), -18.0 (s, 5B). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (150.95 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 136.5 (s, ArC-2, [B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)]<sup>2-</sup>).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 853.0375 (ber. = 852.9992; [B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)]<sup>2-</sup>), 1838.9845 (ber. = 1838.8949; Cs[B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)]<sup>-</sup>), 1948.3716 (ber. = 1948.2750; [(B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)) + (TBA)]<sup>-</sup>).

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1603 (w), 1525 (w), 1438 (m), 1355 (w), 1202 (m), 927 (s), 801 (m), 696 (w), 626 (w), 601 (w), 579 (w).

Das Raman-Spektrum zeigte keine Signale.

### **Versuch der Synthese von [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sup>2-</sup>**

0.21 g (0.34 mmol 1.0 Äq.) [TBA]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] wurden in vier Milliliter Pentafluorbenzol suspendiert und im Hochdruckgefäß für sechs Tage auf 180 °C erhitzt. Das Produkt konnte nur als Gemisch erhalten werden.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -8.4 (s, 0.3B), -14.3 (s, 6B), -15.3 (s, 12B, [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>), -15.9 - (-16.3) (s, 7B), -17.6 - (-19.0) (s, 4 B).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 100.1277, 104.9792, 110.5574, 154.1011 (ber. = 154.0997; [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sup>2-</sup>), 183.1139, 193.5540, 201.2599, 237.0926 (ber. = 237.0913; [B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>), 266.1016, 280.5406, 326.4210 (ber. = 326.4203; [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(N(*n*Bu)<sub>3</sub>)]<sup>-</sup>), 384.4965 (ber. = 384.4985; [TBA][B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>), 442.5184, 463.3860, 492.4102, 550.4845 (ber.

= 550.4829; [TBA][B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sup>-</sup>], 608.4185, 629.3784, 716.4682 (ber. = 716.4682; [TBA][B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>], 774.4263, 882.4694.

### Versuch der Synthese von [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sup>2-</sup>

1.50 g (2.40 mmol, 1.0 Äq.) [TBA]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] wurden in 5.33 g (21.28 mmol, 8.9 Äq.) Pentachlorbenzol suspendiert und für sechs Stunden auf 180 °C erhitzt. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

### Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>

0.20 g (0.32 mmol, 1.0 Äq.) [TBA]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] wurden in 5.6 ml 1,2-Difluorbenzol im Hochdruckgefäß gelöst. Das Gefäß wurde verschlossen und die Lösung für 60 Minuten auf 180 °C erhitzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Gefäß vorsichtig geöffnet. Überschüssiges Difluorbenzol wurde drei mal mit Diethylether extrahiert. Der Rückstand wurde in fünf Milliliter Methanol gelöst und 0.19 g (1.13 mmol, 3.5 Äq.) CsCl gelöst in zehn Milliliter warmen Methanol wurden unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Methanol (3 x 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0.08 g (0.15 mmol, 47 %) des Produktes als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H NMR (600.27 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 7.39 (m, 1H, ArC-2H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>], 7.31 (m, 1H, ArC-6H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>], 7.04 (m, 1H, ArC-5H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>], 1.74-0.81 (m, 11H, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>]. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (192.59 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = -5.5 (s, 1B, B1), -14.0 (s, 5B, B2-6), -15.4 (s, 5B, B7-11), -17.8 (s, 1B, B12). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.62 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 149.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 241.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 13.1 Hz, ArC-3 + ArC-4), 130.7 (m, ArC-6), 122.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 13.1 Hz, ArC-2), 117.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 15.1 Hz, ArC-5). <sup>19</sup>F NMR (376.44 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = -142.4 (m, 1F, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>], -145.3 (m, 1F, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>].

ESI-MS [m/z]: gefunden = 127.1075 (ber. = 127.1135; [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>], 183.1175 (ber. = 183.1199; [B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>], 387.1375 (ber. = 387.1313; Cs[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sup>-</sup>], 499.1475 (ber. = 499.1442; Cs[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>].

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3576 (w), 3046 (vw), 2932 (vw), 2827 (vw), 2467 (vs, ν (B-H)), 2363 (sh, w), 1606 (m), 1589 (m), 1562 (sh, vw), 1509 (s), 1452 (w), 1392 (m), 1344 (w), 1275 (s), 1209 (w), 1153 (w), 1114 (m), 1063 (s), 1015 (s), 992 (sh, vw), 915 (w), 892 (w), 834 (m), 807 (m), 764 (s), 725 (m), 706 (w), 684 (vw), 640 (w), 609 (m), 573 (s), 555 (w), 448 (w).



### Versuch der Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]$

1.01 g (1.61 mmol, 1.0 Äq.)  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  wurden in vier Milliliter 1,2,3-Trifluorbenzol im Hochdruckgefäß gelöst. Das Gefäß wurde verschlossen und die Lösung für 81 Stunden auf 180 °C erhitzt. Es wurde auf Raumtemperatur gekühlt, das Gefäß vorsichtig geöffnet und überschüssiges Lösungsmittel mit Diethylether extrahiert. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen und 0.55 g (3.27 mmol, 2.0 Äq.) CsCl gelöst in wenig warmen Methanol unter Rühren zugetropft. Das Gemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Methanol und Dichlormethan gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.36 g des Produktgemisches als gräulichen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 7.34$  (m, 0.2H), 7.17 (m, 0.4H), 6.86 (q,  $J = 9$  Hz, 0.2 H), 1.84-0.84 (m, 11H,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^{2-}$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -5.8$  (s, 0.4B), -8.1 (s, 0.6 B), -14.0 (s, 9B), -15.3 - (-15.5) (s, 12 B,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ), -16.4 (s, 2B).  $^{19}\text{F}$  NMR (376.44 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -128.6$ , -139.16, -141.2, -165.0, -168.0.

ESI-MS  $[m/z]$ : gefunden = 90.9498, 105.0165, 118.9687, 136.1115 (ber. = 136.1104;  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^{2-}$ ), 136.1104, 405.1315 (ber. = 405.1264;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]^-$ ).

IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3613$  (b, w), 2469 (s), 1603 (w), 1517 (w), 1497 (w), 1440 (w), 1327 (w), 1295 (w), 1060 (m), 1034 (m), 833 (w), 719 (w), 697 (m).

Raman:  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2519$  (b, m), 750 (m), 581(w), 63 (s).

### $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$

1.00 g (1.60 mmol, 1.0 Äq.)  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  wurden in fünf Milliliter Thiophenol gelöst und für 44 Stunden auf 180 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in wenig Methanol aufgenommen. 0.57 g (3.39 mmol, 2.1 Äq.) CsCl gelöst in wenig warmen Methanol wurden langsam unter Rühren zugetropft. Das Gemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Methanol (3 x 10 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.07 g (0.14 mmol, 9 %) des Produktes als farblosen Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (600.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.60$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{ortho}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^{2-}$ ), 7.10 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{meta}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^{2-}$ ), 6.97 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_{para}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^{2-}$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -7.1$  (s, 1B, B1), -14.3 (s, 5B, B2-6), -15.5 (s, 5B, B7-11), -16.8 (s, 1B, B12).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 273.2041 (ber. = 273.2066;  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^-$ ), 307.2760 (ber. = 307.0906;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^-$ ), 383.1224 (ber. = 383.1223;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^-$ ),

### Cyanisierung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NH}_3]^-$

1.00 g (0.95 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NH}_3]$  und 4.71 g (96.11 mmol, 101.2 Äq.) NaCN wurden in 15 ml Wasser gelöst und für 16 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Es wurde ein Überschuss an konzentrierter Salzsäure (Vorsicht: Blausäuregas!) zugegeben und das Lösungsmittel in einer Kristallisierschale bei 95 °C verdampft. Der Rückstand wurde in 60 ml Wasser gelöst und 0.40 g (2.91 mmol, 3.1 Äq.)  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  gelöst in wenig Wasser langsam zugetropft. Das Gemisch wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und der Rückstand mit Wasser (3 x 10 ml) gewaschen. Das Rohprodukt (0.42 g) wurde in wenig Wasser gelöst und mit 0.15 g (3.75 mmol, 3.9 Äq.) NaOH versetzt. Das Lösungsmittel und entstehendes Triethylamin wurden unter reduziertem Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand mit weiteren 4.71 g (96.11 mmol, 101.2 Äq.) NaCN in 15 ml Wasser gelöst und für weitere 19 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Es wurde ein Überschuss an konzentrierter Salzsäure (Vorsicht: Blausäuregas!) zugegeben und das Lösungsmittel in einer Kristallisierschale bei 95 °C verdampft. Der Rückstand wurde in 50 ml Wasser gelöst, mit 0.40 g (2.91 mmol, 3.1 Äq.)  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  versetzt und das Gemisch für 15 Minuten gerührt. Es wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser (3 x 10 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Dies lieferte 0.22 g des Produktgemisches (unterschiedliche Cyanisierungsgrade) als farblosen Feststoff.

Für massenspektrometrische Untersuchungen wurden geringe Mengen an Ameisensäure hinzugefügt.

ESI-MS [m/z]: gefunden = 216.0908 (ber. = 216.0868;  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ ), 243.0408 (ber. = 243.0440;  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{BrNH}_2]^{2-}$ ), 270.0008 (ber. = 270.0009;  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_2\text{NH}_2]^{2-}$ ), 296.9608 (ber. = 296.9581;  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_3\text{NH}_2]^{2-}$ ), 433.1708 (ber. = 433.1802;  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{NH}_3]^-$ ), 487.0808 (ber. = 487.0943;  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{BrNH}_3]^-$ ), 541.0008 (ber. = 541.0085;  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_2\text{NH}_3]^-$ ), 594.9108 (ber. = 594.9230;  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_3\text{NH}_3]^-$ ), 648.8208 (ber. = 648.8372;  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_7\text{Br}_4\text{NH}_3]^-$ ).



### Cyanisierung von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{NH}_3]^-$

0.40 g (0.25 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{NH}_3]$  und 1.65 g (25.34 mmol, 101.4 Äq.) KCN wurden in 10 ml Wasser gelöst und unter Rühren mit UV-Licht für 42 Stunden bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde eingedampft, der Rückstand mit Acetonitril suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Dies lieferte 0.11 g des Produktgemisches als weißen Feststoff.

ESI-MS  $[\text{m/z}]$  (Bereich 1000-1700): gefunden = 1103.5092 (ber. = 1103.4879;  $[\text{B}_{12}\text{I}_7(\text{OH})_4\text{NH}_3]^-$ ), 1112.4992 (ber. = 1112.4883;  $[\text{B}_{12}\text{I}_7(\text{OH})_3(\text{CN})\text{NH}_3]^-$ ), 1121.4792 (ber. = 1121.4887;  $[\text{B}_{12}\text{I}_7(\text{OH})_2(\text{CN})_2\text{NH}_3]^-$ ), 1130.4892 (ber. = 1130.4891;  $[\text{B}_{12}\text{I}_7(\text{OH})(\text{CN})_3\text{NH}_3]^-$ ), 1139.4992 (ber. = 1139.4895;  $[\text{B}_{12}\text{I}_7(\text{CN})_4\text{NH}_3]^-$ ), 1213.3992 (ber. = 1213.3896;  $[\text{B}_{12}\text{I}_8(\text{OH})_3\text{NH}_3]^-$ ), 1222.3992 (ber. = 1222.3900;  $[\text{B}_{12}\text{I}_8(\text{OH})_2(\text{CN})\text{NH}_3]^-$ ), 1231.4092 (ber. = 1231.3904;  $[\text{B}_{12}\text{I}_8(\text{OH})(\text{CN})_2\text{NH}_3]^-$ ), 1240.4092 (ber. = 1240.3908;  $[\text{B}_{12}\text{I}_8(\text{CN})_3\text{NH}_3]^-$ ), 1323.3092 (ber. = 1323.2913;  $[\text{B}_{12}\text{I}_9(\text{OH})_2\text{NH}_3]^-$ ), 1332.3092 (ber. = 1332.2917;  $[\text{B}_{12}\text{I}_9(\text{OH})(\text{CN})\text{NH}_3]^-$ ), 1341.3092 (ber. = 1341.2921;  $[\text{B}_{12}\text{I}_9(\text{CN})_2\text{NH}_3]^-$ ), 1433.2192 (ber. = 1433.1930;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{10}(\text{OH})\text{NH}_3]^-$ ), 1442.2092 (ber. = 1442.1934;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{10}(\text{CN})\text{NH}_3]^-$ ), 1543.1071 (ber. = 1543.0948;  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{NH}_3]^-$ ).

### Versuch der Synthese von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CN}]^{2-}$

0.05 g (0.09 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]$  und 0.44 g (8.98 mmol, 99.8 Äq.) NaCN wurden in fünf Milliliter Wasser gelöst und für eine Stunde mit UV-Licht bestrahlt. Es wurden zehn Milliliter Methanol hinzugefügt und das Gemisch in einer Kristallisierschale bei erhöhter Temperatur verdampft. Der Rückstand wurde in Methanol suspendiert, filtriert und mit Methanol gewaschen. Dies lieferte 0.03 g eines Gemisches aus  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]$  als farblosen Feststoff.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (192.59 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 5.3 (s, 1 B, B1,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ), -13.3 (s, 1.5B, B2-6,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ ), -15.1 (s, B7-11,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ ), -15.3 + (-15.6) (s, 8B, B2-6,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$  +  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ), -18.2 (s, 5B, B7-11,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ), -23.4 (s, 0.2B, B1,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ ), -24.3 (s, 1B, B12,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ).

ESI-MS  $[\text{m/z}]$ : gefunden = 181.1996 (ber. = 181.1977;  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^-$ ), 291.1096 (ber. = 291.1133;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^-$ ), 401.0096 (ber. = 501.0151;  $\text{Cs}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^-$ ).

## 6. Einfluss funktioneller Gruppen auf die Oxidationsstabilität von halogenierten *closo*-Dodecaboraten

Nachdem die bisher unbekanntes  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{Y}]^{2-}$  Anionen ( $\text{X} = \text{F-I}$ ,  $\text{Y} = \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}, \text{SCN}$ ) (siehe Kapitel 3.2, 4.2 und 4.3) erfolgreich dargestellt worden sind, sollten ihre Eigenschaften vergleichend untersucht werden. In der Vergangenheit ist aufgezeigt worden, dass elektronenziehende Substituenten wie  $-\text{NO}_2$  in unhalogenierten *closo*-Dodecaboraten ( $[\text{B}_{12}(\text{OR})_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ ) eine Erhöhung der Oxidationsstabilität (im Vergleich zu  $[\text{B}_{12}(\text{OR})_{12}]^{2-}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ ) bewirken können.<sup>[100]</sup> Darauf aufbauend soll nun überprüft werden, ob die in dieser Arbeit eingeführten Substituenten ebenfalls einen starken Einfluss auf die Stabilität dieser Anionen gegen mögliche Oxidationsprozesse besitzen.

Zu diesem Zweck wurden zunächst quantenchemische Berechnungen zu monosubstituierten *closo*-Dodecaboraten des Typs  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{Y}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$ ) durchgeführt. Es sollten jeweils die vertikalen (VDE) und die adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) der Dianionen bestimmt und in Verhältnis zu den gängigen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  Anionen gesetzt werden. Dazu wurden sowohl die Strukturen der Dianionen, als auch die Strukturen der monoanionischen Radikale  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{Y}]^{\bullet}$  in der Gasphase optimiert und die ADE's durch die Energiedifferenz der jeweiligen Ionen inklusive Nullpunktkorrektur nach dem Satz von Hess berechnet. Für die VDE's wurden lediglich die SCF-Energien der unoptimierten Radikale  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{Y}]^{\bullet}$  auf Basis der optimierten Struktur der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{Y}]^{2-}$  Anionen bestimmt und durch die SCF-Energien der Dianionen subtrahiert. Es wurden die Halogensubstituenten  $\text{X}$  bei gleichbleibender funktioneller Gruppe variiert, um den Effekt einer funktionellen Gruppe innerhalb verschieden halogener Cluster zu untersuchen. Des Weiteren wurden zudem bei gleichbleibenden Halogenen die funktionellen Gruppen  $\text{Y}$  für die Untersuchung von unterschiedlichen Monosubstituenten auf die Oxidationsstabilität der Dodecaborate verändert. Dabei wurden sowohl elektronenziehende, desaktivierende Gruppen wie  $-\text{NO}_2, -\text{NCO}, -\text{SCN}, -\text{OCN}$  usw., als auch elektronenschiebende, aktivierende Gruppen wie  $-\text{CH}_3, -\text{NH}_2, -\text{SH}$  und  $-\text{OOH}$  berücksichtigt. Einige der Berechnungen wurden von TOMMA F. VAN LESSEN<sup>[161]</sup> unter meiner Anleitung im Rahmen ihrer Bachelorthesis durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse der ADE's und VDE's sind in Tabelle 23 zusammengefasst.



**Tabelle 23:** Berechnete Elektronenbindungsenergien der monosubstituierten  $[B_{12}X_{11}Y]^{2-}$  Anionen in der Gasphase. Energiedifferenzen bezogen auf die korrespondierenden  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  Anionen sind in Klammern angegeben und farblich hervorgehoben: blau = Zunahme, rot = Abnahme der Elektronenbindungsenergie.<sup>a</sup>

Funktionelle Gruppe Y	Halogen X	ADE [eV] ber. <sup>a</sup>	VDE [eV] ber. <sup>a</sup>
-CH <sub>3</sub>	F	1.17 (-0.13)	1.61 (-0.17)
	Cl	2.21 (-0.12)	2.54 (-0.09)
	Br	2.53 (-0.11)	2.76 (-0.13)
-N <sub>3</sub>	F	1.39 (+0.09)	1.76 (-0.02)
	Cl	2.22 (-0.11)	2.45 (-0.18)
	Br	2.48 (-0.16)	2.68 (-0.21)
-NH <sub>2</sub>	F	0.72 (-0.58)	1.24 (-0.54)
	Cl	1.67 (-0.66)	2.05 (-0.58)
	Br	1.98 (-0.66)	2.34 (-0.56)
-OMe	F	1.00 (-0.30)	1.38 (-0.40)
	Cl	1.94 (-0.39)	2.16 (-0.47)
	Br	2.23 (-0.41)	2.42 (-0.47)
-NNMe	F	0.74 (-0.56)	1.35 (-0.43)
	Cl	1.29 (-1.04)	1.86 (-0.77)
	Br	1.48 (-1.16)	2.02 (-0.87)
-CHCH <sub>2</sub>	F	1.26 (-0.04)	1.70 (-0.08)
	Cl	2.20 (-0.13)	2.46 (-0.17)
	Br	2.51 (-0.13)	2.72 (-0.17)
-CCH	F	1.36 (+0.06)	1.80 (+0.02)
	Cl	2.28 (-0.05)	2.56 (-0.07)
	Br	2.57 (-0.07)	2.78 (-0.11)
-SH	F	1.21 (-0.09)	1.52 (-0.26)
	Cl	2.07 (-0.26)	2.26 (-0.37)
	Br	2.34 (-0.30)	2.50 (-0.39)
-SeH	F	1.23 (-0.07)	1.52 (-0.26)
	Cl	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>
	Br	2.24 (-0.40)	2.38 (-0.51)
-OOH	F	1.17 (-0.13)	1.55 (-0.23)
	Cl	1.97 (-0.36)	2.29 (-0.34)
	Br	2.25 (-0.39)	2.55 (-0.34)
-COOH	F	1.63 (+0.33)	2.08 (+0.30)
	Cl	2.49 (+0.15)	2.82 (+0.20)
	Br	<sub>-b</sub>	3.01 (+0.14)
-CN	F	1.67 (+0.37)	2.11 (+0.33)
	Cl	2.53 (+0.20)	2.90 (+0.27)
	Br	2.80 (+0.16)	3.07 (+0.18)
-NC	F	1.62 (+0.32)	2.07 (+0.29)
	Cl	2.50 (+0.17)	2.82 (+0.19)
	Br	<sub>-b</sub>	3.00 (+0.11)
-CHO	F	1.47 (+0.17)	1.90 (+0.12)
	Cl	2.36 (+0.03)	2.69 (+0.06)
	Br	2.55 (-0.09)	2.75 (-0.14)
-NO <sub>2</sub>	F	1.69 (+0.39)	2.12 (+0.34)
	Cl	2.52 (+0.19)	2.79 (+0.16)

	Br	2.78 (+0.14)	2.99 (+0.10)
-SCN	F	1.73 (+0.43)	2.08 (+0.30)
	Cl	2.49 (+0.16)	2.71 (+0.08)
	Br	2.73 (+0.09)	2.92 (+0.03)
-NCO	F	1.53 (+0.23)	1.97 (+0.19)
	Cl	2.38 (+0.05)	2.66 (+0.03)
	Br	2.65 (+0.01)	2.89 (+0.00)
-OCN	F	1.75 (+0.45)	2.20 (+0.42)
	Cl	2.55 (+0.22)	2.81 (+0.18)
	Br	2.78 (+0.14)	3.00 (+0.11)
-NCS	F	1.68 (+0.38)	2.17 (+0.39)
	Cl	<sup>-b</sup>	2.66 (+0.03)
	Br	2.65 (+0.01)	2.85 (-0.04)
-SeCN	F	1.73 (+0.43)	2.06 (+0.28)
	Cl	2.47 (+0.14)	2.67 (+0.04)
	Br	2.69 (+0.05)	2.84 (-0.05)

<sup>a</sup> Berechnungen wurden auf PBE0/def2-TZVPP Niveau durchgeführt.

<sup>b</sup> Die Strukturen zur Berechnung dieser Werten konnten nicht berechnet werden.

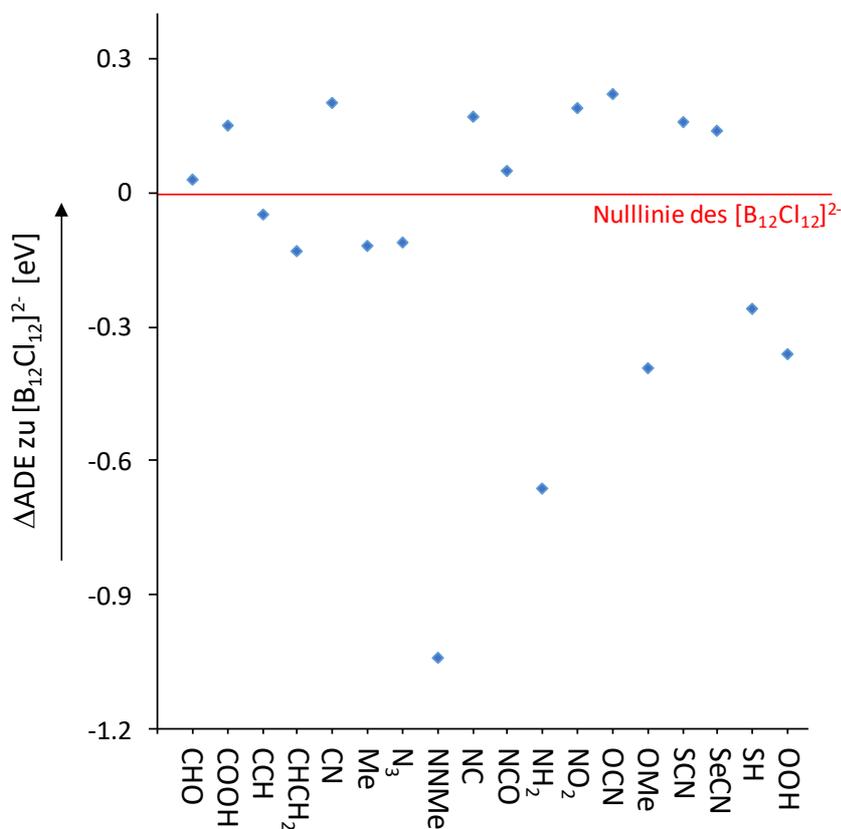
Die berechneten adiabatischen und vertikalen Elektronenbindungsenergien der  $[B_{12}X_{11}Y]^{2-}$  Dianionen zeigen schon auf den ersten Blick starke Unterschiede in Abhängigkeit von den Halogenen X und den funktionellen Gruppen Y. Innerhalb einer Serie mit der gleichen funktionellen Gruppe steigen sowohl die VDE's, als auch die ADE's bei größer werdenden Halogenen von Fluor nach Brom. Dieser generelle Trend ist unabhängig von den Monosubstituenten zu beobachten und findet sich auch in den  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  Anionen wieder.<sup>[52]</sup> Deutlich interessanter sind die Unterschiede der Elektronenbindungsenergien zwischen den monosubstituierten, undecahalogenierten Clustern  $[B_{12}X_{11}Y]^{2-}$  zu den perhalogenierten Derivaten  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ . So können Aussagen über die de- bzw. stabilisierenden Effekte der einzelnen funktionellen Gruppen auf die Borclusteranionen getroffen werden. Es ist zu beobachten, dass die unterschiedlichen Funktionen entweder eine Erhöhung oder eine Verringerung der Elektronenbindungsenergien im Vergleich zu dem Halogenid bewirken können. Dabei ist insgesamt zu erkennen, dass die Stabilisierung des HOMO's mit steigender Ordnungszahl bzw. Größe der Halogene fortlaufend abnimmt bzw. die Destabilisierung zunimmt. Während beispielsweise die Cyanogruppe im fluorierten Derivat  $[B_{12}F_{11}(CN)]^{2-}$  eine Erhöhung der ADE um ca. 0.37 eV hervorruft, führt die gleiche Funktion im chlorierten ( $\Delta ADE = +0.20$  eV) Anion zu einer geringeren Stabilisierung, verglichen mit dem  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ . Wird die Energie des bromierten  $[B_{12}Br_{11}(CN)]^{2-}$  betrachtet, so sinkt die Stabilisierung weiter auf einen Wert von 0.16 eV. Im Fall der Carbonylfunktion (-CHO) schreitet dieser Effekt bei größeren Halogenen sogar soweit, so dass die Erhöhung der ADE im  $[B_{12}F_{11}(CHO)]^{2-}$  zwar bei +0.17 eV liegt, das bromierte Derivat jedoch eine Destabilisierung durch Verringerung



## 6 Einfluss funktioneller Gruppen auf die Oxidationsstabilität

der ADE um  $-0.09$  eV erfährt. Im Gegensatz dazu nimmt die Destabilisierung, die schon beim fluorierten Derivat auftritt, bei den schwereren Anionen noch weiter zu. Dies ist zum Beispiel unter anderem bei den  $-SH$ ,  $-OOH$ , oder  $-OMe$  substituierten Clustern zu beobachten (siehe Tabelle 23).

Um die unterschiedlichen Effekte der einzelnen funktionellen Gruppen systematisch einzuordnen, wurde alle adiabatischen Elektronenbindungsenergien am Beispiel des chlorierten Grundkörpers miteinander verglichen und in Relation zum  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  gesetzt (siehe Abbildung 127).



**Abbildung 127:** Differenzen der berechneten (PBE0/def2-TZVPP) adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) der  $[B_{12}Cl_{11}Y]^{2-}$  Anionen zum  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  in Abhängigkeit der Substituenten.

In diesem Vergleich ist der Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die Elektronenbindungsenergien der chlorierten Anionen in der Gasphase zu sehen. Es ist zu beobachten, dass eine Reihe von funktionellen Gruppen eine höhere Stabilität gegen Oxidationen bewirken. Bei näherer Analyse fällt auf, dass es sich bei diesen Funktionen ausschließlich um Gruppen mit starkem, negativem  $-I$ -Effekt (und in einigen Fällen nur schwachem  $+M$ -Effekt) handelt. Folglich scheinen, wie zu Beginn erwartet, desaktivierende Substituenten laut den Berechnungen in der Tat eine energetische Herabsetzung des HOMO's zu bewirken. Dadurch wird mehr Energie benötigt, um das Valenzelektron der Dodecaborate zu entfernen,

was diese stabiler gegen oxidative Prozesse macht. Dieser Effekt ist im Fall der chlorierten Anionen für die -OCN Funktion am größten ( $\Delta ADE = +0.22$  eV).

Befinden sich hingegen aktivierende, elektronenschiebende Gruppen wie Methyl-, Mercapto- oder Aminofunktionen an den chlorierten Dodecaboraten, sind niedrigere Elektronenbindungsenergien erhalten worden. In diesem Fall besitzen einige Substituenten, beispielsweise -OMe, -NH<sub>2</sub> und -OOH, zwar ebenfalls einen -I-Effekt, jedoch überwiegt der mesomere +M-Effekt der freien Elektronenpaare der funktionellen Gruppen und führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte im System. Die Destabilisierung durch die elektronische Aktivierung der Cluster führt in diesen Fällen zu einer energetischen Anhebung des HOMO's. Das Derivat, welches mit den -NNMe Gruppe substituiert ist, sticht mit einer Differenz von -1.04 eV besonders hervor und unterstreicht den enormen Einfluss einer einzelnen funktionellen Gruppe auf die elektronischen Eigenschaften dieser Anionen.

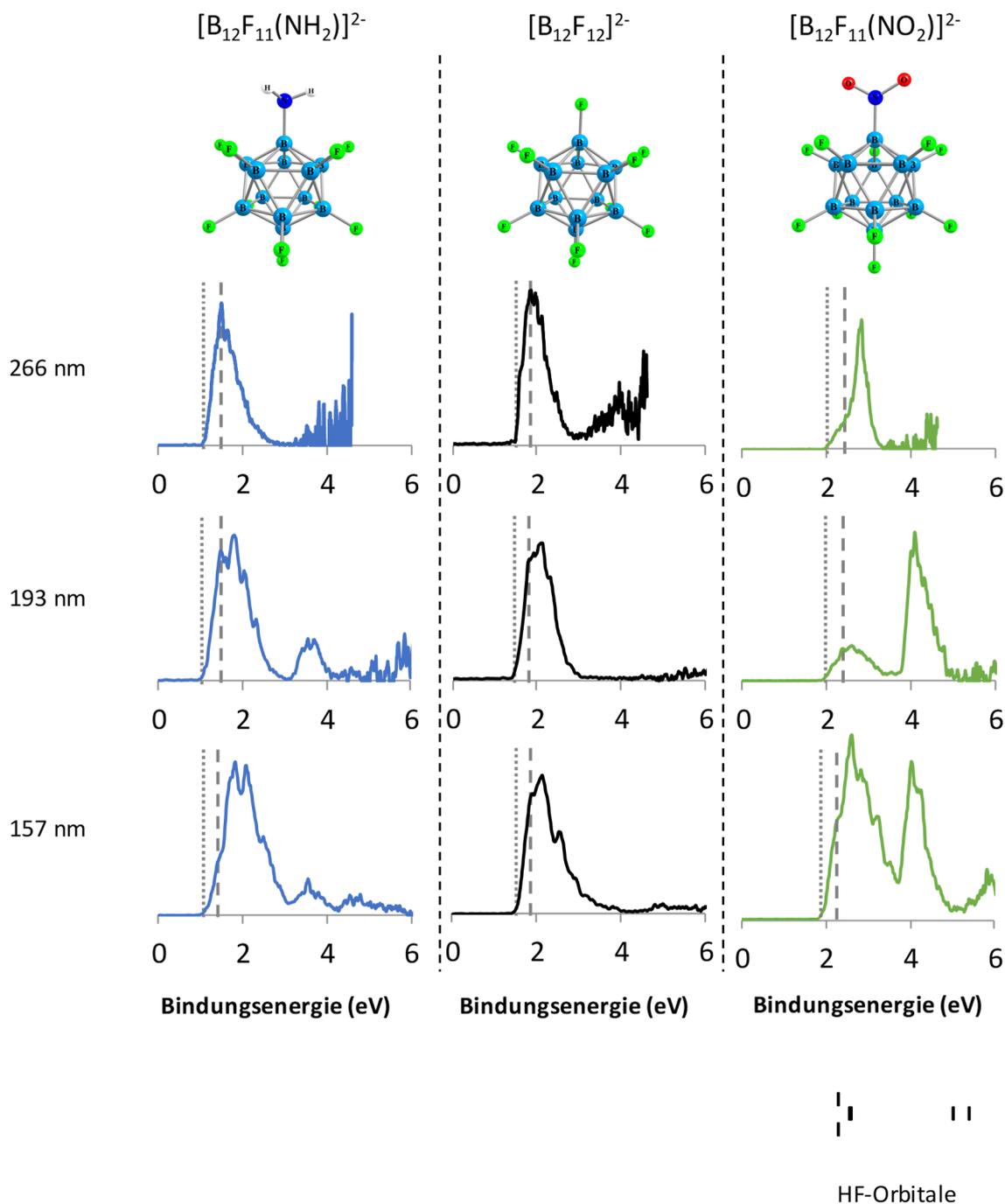
Insgesamt lassen sich die Oxidationsstabilitäten der *closo*-Dodecaborate durch Anbringen von gezielten funktionellen Gruppen in der Theorie sehr gut modifizieren. Einige der diskutierten, monofunktionalisierten Dianionen wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert, weshalb ebenfalls eine Korrelation zwischen berechneten und experimentellen Befunden hergestellt werden sollte. Aus diesem Grund wurden Photoelektronenspektren zum Erhalt der adiabatischen und vertikalen Elektronenbindungsenergien (ADE/VDE) in der Gasphase gemessen und cyclovoltammetrische Messungen zur Bestimmung der Oxidationspotenziale in Lösung durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden ausführlich diskutiert und die durch die Berechnungen postulierten Trends validiert. Einige dieser Arbeiten wurden kürzlich publiziert.<sup>[110]</sup>



### 6.1 Einfluss der Nitro- und Aminofunktion auf die Oxidationsstabilität der *closo*-Dodecaborate

#### 6.1.1 Bestimmung der Elektronenbindungsenergien mittels Photoelektronenspektroskopie

Zur Bestimmung der Stabilität gegen Oxidationsprozesse in der Gasphase wurden Messungen der Photoelektronenspektroskopie von XUE-BIN WANG durchgeführt. Einige Teile dieser Ergebnisse wurden letztes Jahr bereits publiziert.<sup>[110]</sup> Dabei wurden alle  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  Anionen ( $\text{X} = \text{F-I}$ ) in der Gasphase mit Lasern unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt und die Energie bis zur Abgabe eines Elektrons bestimmt. Anhand der erhaltenen Spektren kann sowohl die vertikale (VDE), als auch die adiabatische Elektronenbindungsenergie (ADE) bestimmt werden. Die ADE ist jeweils durch den ersten Anstieg an Intensität des gemessenen Signals gekennzeichnet, während die VDE der Energie des ersten Maximums entspricht. Durch vorherige Ionenseparation in der Gasphase war es nicht nötig, dass die Proben als Reinstoffe vorliegen. Aus diesem Grund konnten auch die charakteristischen Energien des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ , welches durch unvollständigen Reaktionsumsatz nicht rein isoliert werden konnte (siehe Abschnitt 3.2.5), bestimmt werden. Exemplarisch werden die PE-Spektren für das fluoridierte Derivat ( $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ ) in Abbildung 128 gezeigt und mit denen des perfluorierten  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  und des monoaminierten Eduktes  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  verglichen. Die weiteren Photoelektronenspektren für die übrigen Derivate sind im Anhang (Abschnitt 11.2) zu finden.



**Abbildung 128:** Photoelektronenspektren von  $[B_{12}F_{11}X]^{2-}$  ( $X = NH_2, F, NO_2$ ) gemessen bei verschiedenen Wellenlängen. Gestrichelte Linien weisen auf vertikale (VDE) und gepunktete Linien auf die adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) hin. Die Dichte der Zustände (DOS) vorhergesagt durch Hartree-Fock Berechnungen ist unten gezeigt. Dafür wurde die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) auf die experimentelle VDE verschoben. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Es wurden neben den  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  Clustern sowohl Anionen mit einem elektronenschiebenden (aktivierenden) Substituenten, wie der Aminofunktion  $-NH_2$ , als auch mit einer elektronenziehenden (desaktivierenden) Gruppe, der Nitrogruppe  $-NO_2$ , analysiert. Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Effekte können in Relation zu den perhalogenierten Anionen



auch unterschiedliche Trends beobachtet werden. Die Aminofunktion als aktivierender Substituent scheint zu einer Abnahme der Oxidationsstabilität zu führen (siehe Tabelle 24). Sowohl die ADE, als auch die VDE sinken im Vergleich zu den  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  Anionen deutlich um bis zu 0.63 eV. Dabei wird die Abnahme der Energien bei größer werdenden Halogenen (-0.44 über -0.58 nach -0.63 eV) beobachtet. Dies ist ebenfalls in den VDEs zu sehen. Dieser Trend wird bei dem iodierten Derivat gebrochen ( $\Delta_{\text{ADE}} = -0.13$  eV). Die iodierten Anionen verhalten sich meistens anders als die übrigen Derivate, was vermutlich auf ihre divergente elektronische Struktur zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zu den übrigen halogenierten Anionen besitzt das iodierte Derivat ein energetisch höher liegendes HOMO, welches nicht Bor-, sondern Iod-zentriert ist. Dieser Unterschied steht im Einklang mit dem beobachteten Trendbruch.<sup>[49,162]</sup> Insgesamt bewirkt die Aminofunktion folglich eine geringere Stabilität gegen oxidative Prozesse, was aufgrund ihrer elektronenschiebenden Eigenschaften den Erwartungen entspricht. Das HOMO der Anionen wird durch die Aminogruppe energetisch angehoben, was es leichter macht, ein Elektron zu entfernen; die Bindungsenergie sinkt.

**Tabelle 24:** Experimentelle und berechnete Elektronenbindungsenergien in der Gasphase. Energiedifferenzen bezogen auf die  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  Anionen sind in Klammern angegeben.<sup>a,b</sup> Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Anion	Exp. ADE <sup>a</sup> [eV]	ADE [eV] ber. <sup>b</sup>	Exp. VDE <sup>a</sup> [eV]	VDE [eV] ber. <sup>b</sup>
$[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$	1.05 (-0.44)	0.72 (-0.58)	1.46 (-0.44)	1.24 (-0.54)
$[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$	1.49	1.30 <sup>[49]</sup>	$1.90 \pm 0.05$ <sup>[52]</sup>	1.78
$[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$	1.94 (+0.45)	1.69 (+0.39)	2.24 (+0.34)	2.12 (+0.34)
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$	2.08 (-0.58)	1.67 (-0.66)	2.36 (-0.59)	2.05 (-0.58)
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$	2.66	2.33 <sup>[49]</sup>	$2.95 \pm 0.05$ <sup>[52]</sup>	2.63
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$	2.87 (+0.21)	2.52 (+0.19)	3.18 (+0.23)	2.79 (+0.16)
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$	2.30 (-0.63)	1.98 (-0.66)	2.60 (-0.60)	2.33 (-0.56)
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$	2.93	2.64 <sup>[49]</sup>	$3.20 \pm 0.03$ <sup>[52]</sup>	2.89
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$	3.10 (+0.17)	2.78 (+0.14)	3.27 (+0.07)	2.99 (+0.10)
$[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$	2.55 (-0.13)	2.24 (-0.09)	2.83 (+0.03)	2.27 (-0.07)
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	2.68	2.33 <sup>[49]</sup>	$2.80 \pm 0.02$ <sup>[52]</sup>	2.34
$[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$	2.75 (+0.07)	2.39 (+0.06)	2.91 (+0.11)	2.40 (+0.06)

<sup>a</sup> Für die Bestimmung von genaueren Werten wurden die Messungen bei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

<sup>b</sup> Berechnungen wurden auf PBE0/def2-TZVPP Niveau durchgeführt.

Im Gegensatz dazu zeigen die nitrofunktionalisierten *closo*-Dodecaborate ein entgegengesetztes Verhalten. Durch Einführen einer Nitrofunktion steigen die Energien für die Elektronenabstraktion an. Dieser Effekt ist im kleinsten, fluorierten Anion am stärksten ausgeprägt ( $\Delta_{ADE} = +0.45$ ;  $\Delta_{VDE} = +0.34$  eV). Während der Effekt der Aminofunktion sich bei größeren Halogensubstituenten vergrößert, nimmt der stabilisierende Effekt der  $-\text{NO}_2$  Gruppe bei größeren Halogenen ab. So verringert sich die Zunahme der ADE von  $+0.45$  ( $X = \text{F}$ ) über  $+0.21$  ( $X = \text{Cl}$ ) und  $+0.17$  ( $X = \text{Br}$ ) nach  $+0.07$  eV ( $X = \text{I}$ ). Der Grund für den starken Einfluss der funktionellen Gruppen ( $-\text{NH}_2$  und  $-\text{NO}_2$ ) ist die Lage der beteiligten Orbitale. Für die perhalogenierten Anionen, beispielsweise  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  ist das HOMO vierfach entartet. Für die monosubstituierten Anionen werden die vier höchsten Orbitale durch die funktionellen Gruppen (in  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ ) unterschiedlich beeinflusst. Bei den aminosubstituierten Anionen überlappt das Orbital des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit nur einem der vier höchst-liegenden Clusterorbitale und destabilisiert es stark. Dies resultiert in einer Verringerung der Elektronenbindungsenergien. Im Gegensatz dazu beeinflusst die Nitrofunktion alle vier der energetisch höchsten Orbitale. Das zweifach entartete HOMO des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  wird leicht stabilisiert, während die Beteiligung der Sauerstofforbitale der  $\text{NO}_2$ -Gruppe eine starke Stabilisierung des HOMO-1 und HOMO-2 bewirkt.<sup>[110]</sup> Dies führt folglich zu größeren Elektronenbindungsenergien.

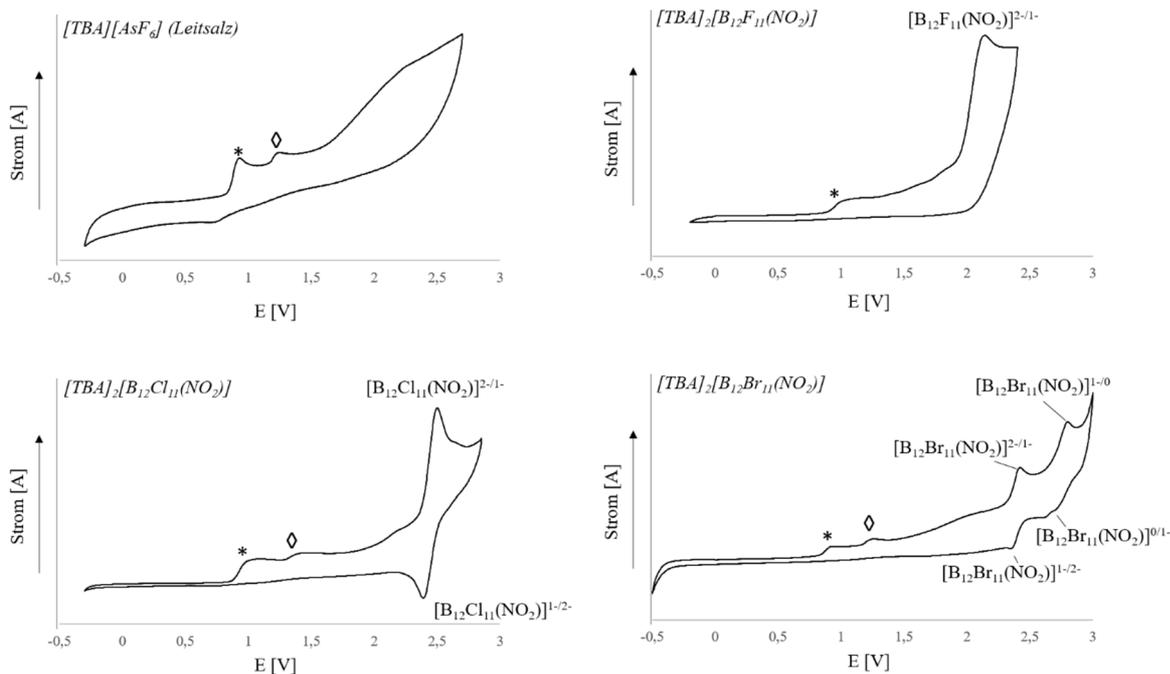
### 6.1.2 Bestimmung der Oxidationsstabilität mittels Cyclovoltammetrie

Um nicht nur die Stabilität gegen mögliche Oxidationsreaktion in der Gasphase zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen in Lösung durchgeführt und mit den  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  ( $X = \text{F-I}$ ) verglichen. Als Lösungsmittel wurde flüssiges Schwefeldioxid gewählt, da dieses ein sehr großes elektrochemisches Fenster besitzt und besonders gegen Oxidation stabil ist. Im Gegensatz dazu sind die meisten organischen Lösungsmittel aufgrund ihres relativ kleinen elektrochemischen Fensters weniger geeignet.

Für die weiteren Messungen wurde jeder nitrosubstituierte Cluster zuvor als Tetrabutylammoniumsalz gefällt und dieses für die elektrochemischen Untersuchungen verwendet. Als Leitsalz fungierte  $[\text{TBA}][\text{AsF}_6]$ . Das Lösungsmittel der Messzelle wurde auf  $-40$  °C gekühlt und die Redoxpotenziale durch eine Drei-Elektroden-Anordnung bestimmt. Als Referenz wurde Ferrocen als externer Standard gesetzt, dessen Oxidationspotenzial auf  $0.06$  V in  $\text{SO}_2$  bestimmt wurde. Alle weiteren Messwerte wurden um diesen Wert korrigiert. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 129 zusammengefasst.



## 6 Einfluss funktioneller Gruppen auf die Oxidationsstabilität



**Abbildung 129:** Cyclovoltammogramme (Sv = 0.1 V/s) von  $[TBA]_2[B_{12}X_{11}(NO_2)]$  ( $X = F, Cl, Br$ ) und  $[TBA][AsF_6]$  in flüssigem  $SO_2$  bei  $-40\text{ °C}$  (0.1 M  $[TBA][AsF_6]$ , Pt-Arbeits Elektrode). Das Sternchen (\*) kennzeichnet den Oxidationspeak von  $[TBA]Br$  als Verunreinigung des Leitsalzes.<sup>[98]</sup> Die Raute (◇) kennzeichnet den Oxidationspeak einer unbekannt Verunreinigung des Leitsalzes. Die Referenzierung erfolgte mit Hilfe einer Ag-Quasireferenzelektrode. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Das Leitsalz ( $[TBA][AsF_6]$ ) zeigt zwei Oxidationsprozesse, die von einer unbekannt Verunreinigung hervorgerufen werden (mit Raute und Stern markiert). Das fluorierte nitrosubstituierte Anion weist als einziges Dianion eine irreversible Oxidation in  $SO_2$  auf. Diese wurde bei 2.09 V bestimmt und zeigt keine zugehörige Reduktion. Im Vergleich zum perhalogenierten  $[B_{12}F_{12}]^{2-}$  Anion ( $E_p^a = 1.78\text{ V}^{[49]}$ ) ruft der Austausch eines Fluors gegen die Nitrofunktion eine Stabilitätszunahme ( $\Delta E_p^a = 0.31\text{ V}$ ) gegen oxidative Prozesse in Lösung hervor (siehe Tabelle 25).

**Tabelle 25:** Elektrochemische Oxidationspotenziale in flüssigem  $SO_2$  bei  $-40\text{ °C}$ . Werte in Klammern geben das Potenzial der zweiten Oxidation an. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Anion	$E_p^a$ in V	Anion	$E_p^a$ in V <sup>[49]</sup>	$\Delta E_p^a$ in V
$[B_{12}F_{11}(NO_2)]^{2-}$	2.09	$[B_{12}F_{12}]^{2-}$	1.78	0.31
$[B_{12}Cl_{11}(NO_2)]^{2-}$	2.45	$[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$	2.15	0.30
$[B_{12}Br_{11}(NO_2)]^{2-}$	2.39 (2.76)	$[B_{12}Br_{12}]^{2-}$	2.31 (2.67)	0.08 (0.09)
$[B_{12}I_{11}(NO_2)]^{2-}$	-	$[B_{12}I_{12}]^{2-}$	2.1	-



Dieser Effekt wird nicht nur beim fluorierten Derivat, sondern auch bei den chlorierten und bromierten Anionen beobachtet. In Übereinstimmung mit dem Trend der Photoelektronenspektren (Abschnitt 6.1.1) nimmt die Zunahme des Oxidationspotenzials bei größer werdenden Halogenen ab. So beträgt die Zunahme des Oxidationspotenzials (im Vergleich zu  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ) bei  $X = \text{Cl}$  0.30 V und ist somit nur geringfügig kleiner als im fluorierten Anion. Das bromierte  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  Anion zeigt ebenfalls wie das  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  [49] zwei Oxidationsprozesse in Lösung. Die Differenzen betragen 0.08 V (1. Oxidation) bzw. 0.09 V (2. Oxidation). Im Falle des bromierten Derivates scheint der Austausch einer funktionellen Gruppe also zu einer geringeren Stabilitätszunahme zu führen. Dies ist möglicherweise erneut auf die unterschiedliche Beteiligung der Orbitale der funktionellen Gruppe auf die höchst-liegenden Clusterorbitale zurückzuführen (siehe Abschnitt 6.1.1). Das iodierte Analogon  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  konnte lediglich als Gemisch mit unverbrauchtem  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$  erhalten werden (siehe Abschnitt 3.2.5) und somit nicht für cyclovoltammetrische Untersuchungen herangezogen werden.

Ingesamt bewirkt die Nitrofunktion nicht nur in der Gasphase eine elektronische, sondern auch in Lösung eine elektrochemische Stabilisierung gegen oxidative Prozesse. Somit stellen die nitrofunktionalisierten *closo*-Dodecaborate eine stabilere Alternative zu den herkömmlichen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  Anionen dar. Thermisch hingegen sind diese weniger stabil, was in Kapitel 7 diskutiert wird.

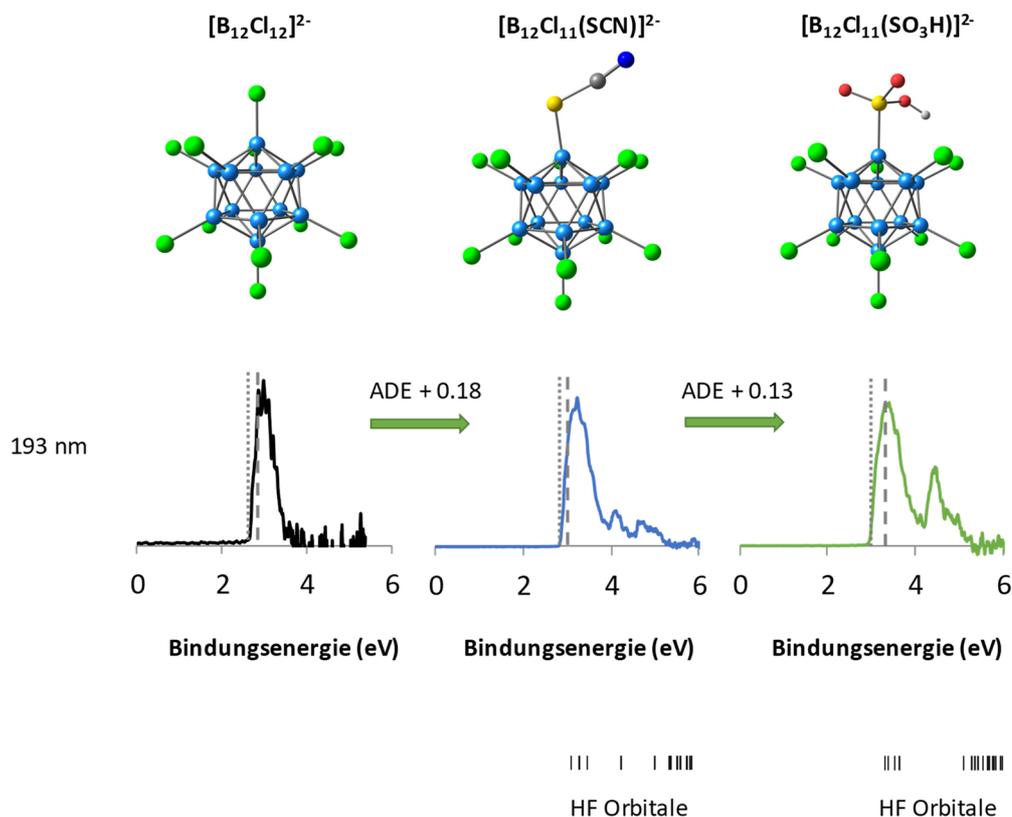
## 6.2 Einfluss der Thiocyanato- und Sulfofunktion auf die Oxidationsstabilität der *closo*-Dodecaborate

Elektronenziehende Substituenten, wie die Nitrogruppe, zeigten eine Zunahme der Oxidationsstabilität gegenüber den  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  Anionen, während Donorgruppen, wie die Aminofunktion, eine entsprechende Abschwächung hervorriefen (siehe Kapitel 6.1). Die neuen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  ( $X = \text{Cl-I}$ ) Anionen, die in Kapitel 4 vorgestellt wurden, sind beide mit stark elektronenziehenden Gruppen substituiert worden. Aus diesem Grund sollte anhand von Photoelektronenspektroskopie die Zunahme der Oxidationsstabilität durch die Thiocyanato- und Sulfogruppen quantifiziert werden. Diese Messungen wurden erneut von XUE-BIN WANG und auch QINQIN YUAN durchgeführt.



## 6 Einfluss funktioneller Gruppen auf die Oxidationsstabilität

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die -SCN, als auch die -SO<sub>3</sub>H Gruppe eine Zunahme der Elektronenbindungsenergien der Dodecaborate im Vergleich zu den perhalogenierten Anionen bewirken. Die Photoelektronenspektren werden exemplarisch für X = Cl in Abbildung 130 gezeigt. Weitere Spektren für die übrigen halogenierten Derivate (X = Br, I) sind in Kapitel 11.2 zu finden.



**Abbildung 130:** Photoelektronenspektren von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{X}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{SO}_3\text{H}$ ) gemessen bei einer Wellenlänge von 193 nm. Gestrichelte Linien weisen auf vertikale (VDE) und gepunktete Linien auf die adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) hin. Die Dichte der Zustände (DOS) vorhergesagt durch Hartree-Fock Berechnungen ist unten gezeigt. Dafür wurde die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) auf die experimentelle VDE verschoben.

Während das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  bereits bei einer Energie von 2.66 eV<sup>[49]</sup> (ADE) ein Elektron verliert, wird für die Elektronenabstraktion des thiocyanatosubstituierten Anions eine Energie von 2.84 eV benötigt. Dies entspricht einer Zunahme der Elektronenbindungsenergie von 0.18 eV. Werden diese Messungen mit denen des sulfosubstituierten Anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  verglichen, fällt eine Stabilisierung des gebundenen Elektrons um weitere 0.13 eV auf. Die Sulfonsäure scheint aufgrund ihrer stärkeren Akzeptoreigenschaften bzw. ihres größeren Elektronenzugs einen stärkeren Einfluss auf die Oxidationsstabilität des Anions zu nehmen, als die Thiocyanatofunktion. Insgesamt wird die ADE im Vergleich zu  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  um 0.31 eV erhöht (siehe Tabelle 26). Ein analoges Verhalten der Anionen wird ebenfalls bei den bromierten Derivaten beobachtet. Die -SCN Gruppe in  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$

bewirkt eine Erhöhung der ADE um ca. 0.09 eV, wobei die Sulfogruppe eine gesamte Steigerung um 0.21 eV hervorruft. Analog zu den nitrosubstituierten Anionen (siehe Abschnitt 6.1.1) wird der Einfluss der funktionellen Gruppen erneut mit größer werdenden Halogensubstituenten kleiner. Die Elektronenbindungsenergien von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  bzw.  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  sind mit 2.62 bzw. 2.85 eV zudem größer als die der analogen nitrosubstituierten Cluster (2.52 bzw. 2.78 eV, Vergleich Tabelle 24). Damit stellen die sulfosubstituierten Anionen die bisher oxidationsstabilsten, undecahalogenierten *closo*-Dodecaborate dar.

**Tabelle 26:** Experimentelle und berechnete Elektronenbindungsenergien in der Gasphase. Energiedifferenzen bezogen auf die  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  Anionen sind in Klammern angegeben.<sup>a</sup>

Anion	Exp. ADE <sup>a</sup> [eV]	ADE [eV] ber. <sup>a</sup>	Exp. VDE <sup>a</sup> [eV]	VDE [eV] ber. <sup>a</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$	2.84 (+0.18)	2.49 (+0.16)	3.07 (+0.12)	2.71 (+0.08)
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$	2.66 <sup>[110]</sup>	2.33 <sup>[49]</sup>	$2.95 \pm 0.05$ <sup>[52]</sup>	2.63 <sup>[110]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$	2.97 (+0.31)	2.62 (+0.29)	3.27 (+0.32)	2.90 (+0.27)
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$	3.02 (+0.09)	2.73 (+0.09)	3.25 (+0.05)	2.92 (+0.03)
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$	2.93 <sup>[110]</sup>	2.64 <sup>[49]</sup>	$3.20 \pm 0.03$ <sup>[52]</sup>	2.89 <sup>[110]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$	3.15 (+0.22)	2.85 (+0.21)	3.43 (+0.23)	3.06 (+0.17)
$[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$	2.85 (+0.17)	2.45 (+0.12)	2.96 (+0.16)	2.47 (+0.13)
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	2.68 <sup>[110]</sup>	2.33 <sup>[49]</sup>	$2.80 \pm 0.02$ <sup>[52]</sup>	2.34 <sup>[110]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$	2.78 (+0.10)	2.40 (+0.07)	2.91 (+0.11)	2.43 (+0.09)

<sup>a</sup> Berechnungen wurden auf PBE0/def2-TZVPP Niveau durchgeführt.

Wie auch schon bei den *N*-substituierten Anionen (Abschnitt 6.1.1) brechen die iodierten Analoga den beschriebenen Trend. Im Fall des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  überwiegt die Stabilisierung der Thiocyanato- die der Sulfofunktion (siehe Tabelle 26).



### 6.3 Übersicht der experimentellen Elektronenbindungsenergien halogenierter *closo*-Dodecaborate

Insgesamt konnte durch Kooperationen mit X. WANG und J. WARNEKE das Portfolio an experimentell bestimmten Elektronenbindungsenergien dianionischer *closo*-Dodecaborate erweitert werden. Tabelle 27 liefert eine Übersicht aller experimentellen ADE's der Borcluster.

**Tabelle 27:** Vergleich der bestimmten adiabatischen Elektronenbindungsenergien von verschiedenen dianionischen *closo*-Dodecaboraten  $[B_{12}X_{11}Y]^{2-}$ . Die Anionen wurden innerhalb der Halogenierung nach abnehmenden ADE's sortiert.

<b>X =</b>	<b>Y =</b>	<b>ADE<sup>a</sup> [eV] Mittelwert</b>
<b>H</b>	H	0.93 <sup>[99]</sup>
<b>F</b>	NO <sub>2</sub>	1.94 <sup>[110]</sup>
	F	1.49 <sup>[110]</sup>
	NH <sub>2</sub>	1.05 <sup>[110]</sup>
<b>Cl</b>	SO <sub>3</sub> H	2.97
	NO <sub>2</sub>	2.87 <sup>[110]</sup>
	SCN	2.84
	Cl	2.66 <sup>[110]</sup>
	NH <sub>2</sub>	2.08 <sup>[110]</sup>
<b>Br</b>	SO <sub>3</sub> H	3.15
	NO <sub>2</sub>	3.10 <sup>[110]</sup>
	SCN	3.02
	Br	2.93 <sup>[110]</sup>
	NH <sub>2</sub>	2.30 <sup>[110]</sup>
<b>I</b>	SCN	2.85
	SO <sub>3</sub> H	2.78
	NO <sub>2</sub>	2.75 <sup>[110]</sup>
	I	2.68 <sup>[110]</sup>
	NH <sub>2</sub>	2.55 <sup>[110]</sup>
<b>CN</b>	CN	5.55 <sup>[77]</sup>

<sup>a</sup> Bestimmt durch Photoelektronenspektroskopie

Bisher waren nur die Elektronenbindungsenergien der sechs  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  Anionen (X = H, F, Cl, Br, I, CN) experimentell bekannt.<sup>[77,99,110]</sup> Von diesen stellte das dodecacyanisierte Anion mit einer ADE von 5.55 eV das bisher stabilste Dianion dar.<sup>[77]</sup> Durch die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten neuen Anionen konnte die Liste um 14 weitere *closo*-Dodecaborate

ergänzt werden (Tabelle 27). Die gezielte Darstellung von monofunktionalisierten, undehalogениerten Dodecaboraten ermöglichte eine substituenteabhängige Untersuchungen der Elektronenbindungsenergien.

Die Elektronenbindungsenergien und somit die Oxidationsstabilität lässt sich folglich durch Änderung eines einzelnen von zwölf Substituenten stark beeinflussen. So besitzen beispielsweise undecachlorierte Cluster mit dem aktivierenden Substituenten  $-NH_2$  lediglich eine Bindungsenergie von 2.08, während diese bei desaktivierender funktioneller Gruppen bis zu 2.97 eV (bei  $-SO_3H$ ) steigen kann. Die Sulfo- gefolgt von der Nitrofunktion bewirkt in den meisten Fällen die stärkste Stabilisierung gegenüber oxidativer Prozesse.



## 7. Abspaltung kleiner Gasmoleküle NO<sup>•</sup> und SO<sub>2</sub> durch gezielte thermische Zersetzung der funktionellen Gruppen in substituierten *closo*-Dodecaboraten

Einige der *closo*-Dodecaborate, deren Darstellungen in den Kapiteln 3 und 4 diskutiert wurden, zeigen deutlich verbesserte Eigenschaften hinsichtlich ihrer Oxidationsstabilität in Gasphase und Lösung (siehe Kapitel 6). Aus diesem Grund könnten diese Anionen für diverse Anwendungen wie die Stabilisierung von stark oxidierenden Kationen in Frage kommen. Durch die Einführung von weiteren Substituenten außer X = Halogen bekommen die Anionen jedoch auch neue reaktive Zentren. Obwohl die Oxidationsstabilität durch desaktivierende Gruppen gesteigert werden kann, können nun Reaktionen an und mit der funktionellen Gruppe stattfinden.

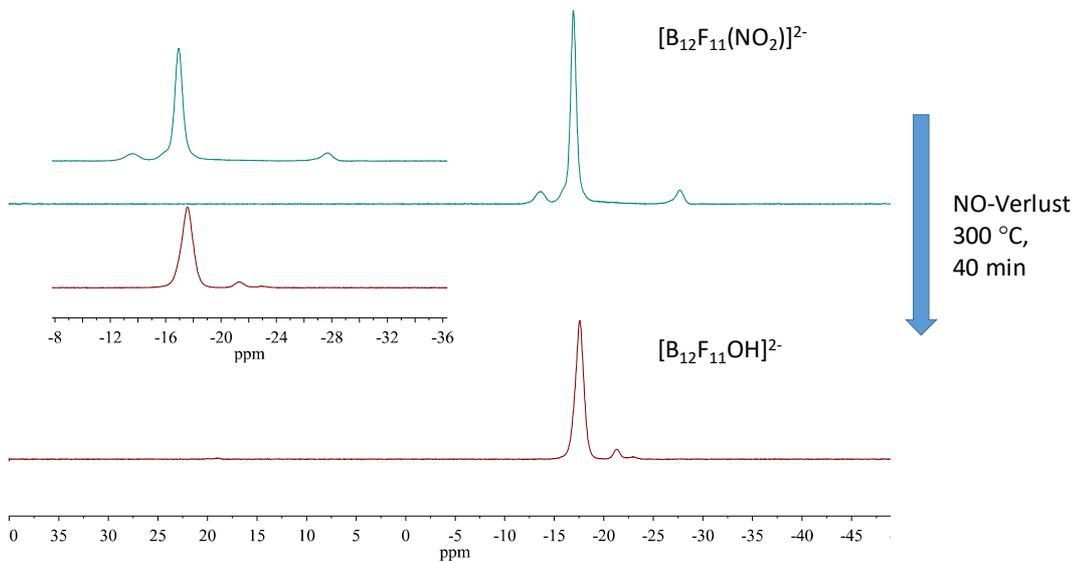
Die nitrosubstituierten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  (X = F-Br) spalten beim Erhitzen der jeweiligen Feststoffe gasförmiges Stickstoffmonoxid ab. Auch die Sulfonsäuren eliminieren unter leicht höheren Temperaturen Schwefeldioxid. Die näheren Untersuchungen zur Abspaltung der kleinen Gasmoleküle werden im Folgenden diskutiert. Das thermische Verhalten der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  Anionen wurde letztes Jahr publiziert.<sup>[110]</sup>

### 7.1 NO<sup>•</sup>-Eliminierung aus $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$ Salzen (X = F, Cl, Br)

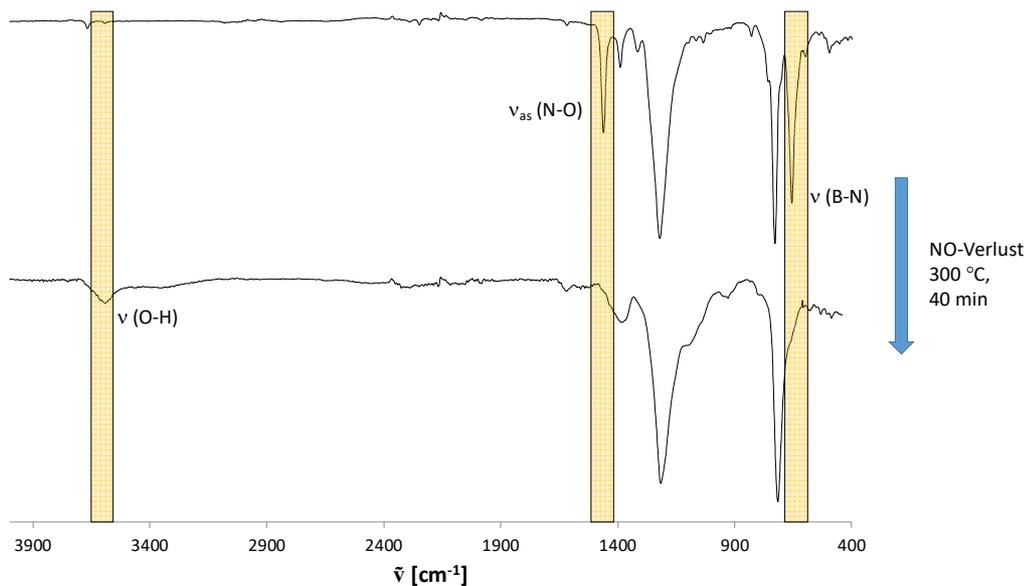
Die thermische Behandlung der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  (X = F-Br) Salze in einem offenen Gefäß bei  $T = 300\text{ °C}$  führte zur Zersetzung der Nitrofunktion der Dodecaborate. Exemplarisch wird diese Reaktion am Beispiel des  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)]$  diskutiert. Sowohl Kernspinresonanzmessungen, als auch Schwingungsspektren und massenspektrometrische Analysen zeigten nach Erhitzen für 40 Minuten die Abwesenheit des eingesetzten nitrosubstituierten Anions. Die <sup>11</sup>B-NMR Signale (Abbildung 131) verschieben sich deutlich, so dass nur noch zwei Signale bei -17.6 und -21.4 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 11 zu 1 zu beobachten sind. Diese neu gebildete Verbindung ist das monohydroxylierte, undecafluorierte Anion  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ , was durch weitere Analysen aufgeklärt werden konnte.



Schwingungsspektroskopische Messungen zeigen das Verschwinden der charakteristischen Banden der Nitrofunktion (siehe Abbildung 132). Die N-O-Valenzschwingungen der NO<sub>2</sub>-Gruppe bei 1465 und 1396 cm<sup>-1</sup> sind im Produkt nicht mehr zu beobachten. Dies deutet auf die Abwesenheit der Nitrofunktion nach dem Erhitzen hin. Zudem ist die Bor-Stickstoff-Valenzschwingungen bei 657 cm<sup>-1</sup> nicht mehr vorhanden, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass das Boratom des Clusters nicht mehr über ein Stickstoffatom substituiert ist. Stattdessen tritt nun bei 3588 cm<sup>-1</sup> eine neue Bande auf, welche charakteristisch für eine O-H-Schwingung ist.



**Abbildung 131:** <sup>11</sup>B-NMR-Spektren (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN) von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> vor (oben, grün) und nach (unten, rot) thermischer Behandlung bei 300 °C für 40 min. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>



**Abbildung 132:** IR-Spektrum von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> vor (oben) und nach (unten) thermischer Behandlung bei 300 °C für 40 min. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

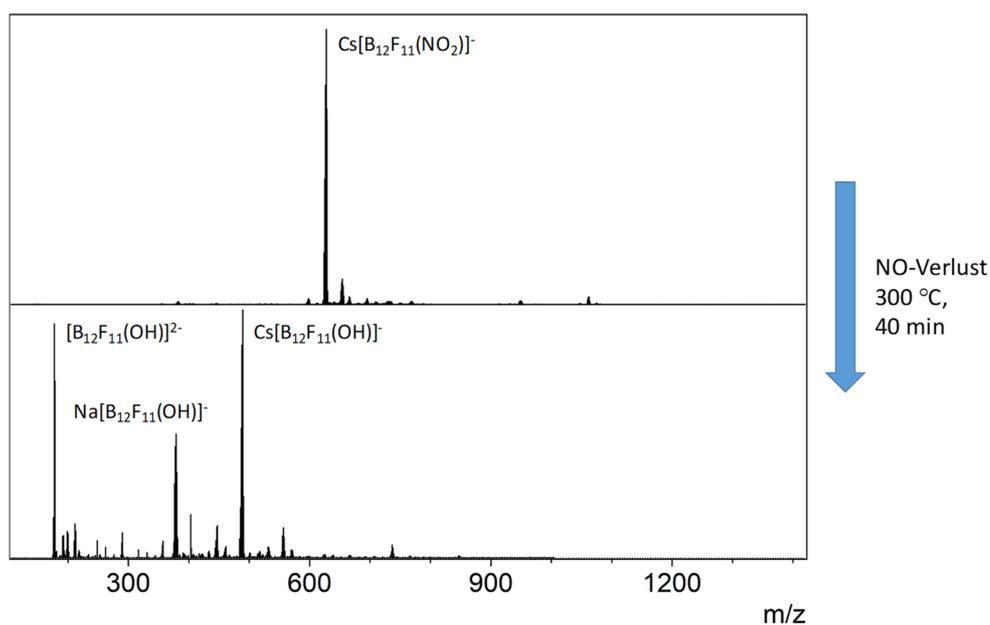


## 7 Abspaltung kleiner Gasmoleküle NO<sup>\*</sup> und SO<sub>2</sub> durch gezielte thermische Zersetzung der funktionellen Gruppen in substituierten *clos*-Dodecaboraten

Insgesamt lassen diese Beobachtung den Schluss zu, dass Stickstoffmonoxid abgespalten wurde und das entstehende Sauerstoffradikal durch die Luftfeuchtigkeit ein H<sup>\*</sup> abstrahiert hat. Es bildete sich folglich das [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(OH)]<sup>2-</sup> Dianion.

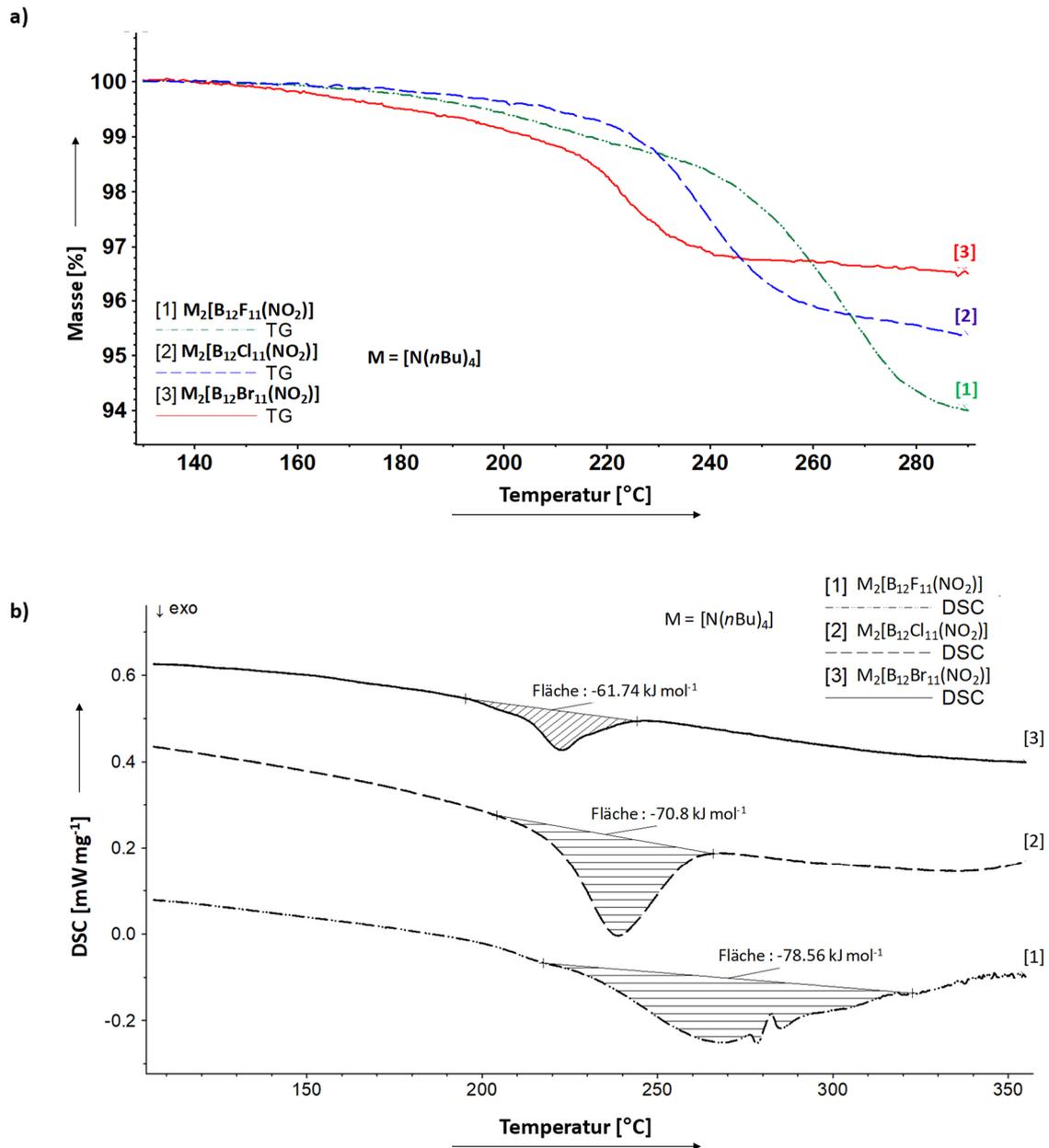
Anhand von Massenspektren kann diese Vermutung bestätigt werden (siehe Abbildung 133). Nach dem Erhitzen sind keine Signale für ein nitrosubstituiertes Anion mehr vorhanden. Stattdessen kann das dianionische [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(OH)]<sup>2-</sup> bei  $m/z = 178.0515$  (ber. = 178.0528) sowie dessen Ionenpaare mit Na<sup>+</sup> bei 379.0890 (ber. = 379.0940) und Cs<sup>+</sup> bei 489.0000 (ber. = 489.0097) identifiziert werden. Das nitrosubstituierte Derivat scheint vollständig in das hydroxylierte Anion umgewandelt worden zu sein.

Die gezielte thermische Spaltung in einem Doppelschlenkgefäß mit integrierter H-Fritte unter inerten Bedingungen und anschließender Kondensation von wasserfreiem SO<sub>2</sub> oder Acetonitril führte in allen Fällen zur Bildung des hydroxylierten Produktes.



**Abbildung 133:** ESI-MS (neg. Modus) von Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)] vor (oben) und nach (unten) thermischer Behandlung bei 300 °C für 40 min. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Da dieses Reaktionsverhalten auch für die anderen halogenierten Dodecaborate mit X = Cl, Br beobachtet wurde, sollten thermogravimetrische Analysen (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) das endgültige Entweichen des postulierten Stickstoffmonoxidgases zeigen. Für diese Untersuchungen wurden die jeweiligen Tetrabutylammoniumsalze genutzt. Alle nitrofunktionalisierten Anionen erfahren im Bereich von ca. 210 bis 300 °C einen definierten Massenverlust (siehe Abbildung 134a). Die Temperatur, an welcher ein Massenverlust-Prozess beginnt, wird als Onset-Temperatur ( $T_{\text{onset}}$ ) bezeichnet.



**Abbildung 134:** a) Thermogravimetrische und b) dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen von  $[N(nBu)_4]_2[B_{12}X_{11}(NO_2)]$  ( $X = F, Cl, Br$ ) bei einer Erhitzungsrate von  $5\text{ K min}^{-1}$ . Im Fall des  $[N(nBu)_4]_2[B_{12}F_{11}(NO_2)]$  ist der Ausschlag in der DSC (b) bei ca.  $280\text{ °C}$  reproduzierbar und lässt sich nicht verhindern. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Anhand der Kurven ist ein klarer Trend zwischen den verschiedenen Derivaten zu erkennen. Das fluorierte Anion beginnt bei ca.  $248\text{ °C}$  Masse zu verlieren (siehe Tabelle 28). Der gemessene Massenverlust beträgt ca.  $3.8 \pm 0.5\%$ , was sich gut mit dem theoretischen Massenverlust von  $3.5\%$  für Stickstoffmonoxid (NO\*) deckt. Im Vergleich dazu beginnt die chlorierte bzw. bromierte Verbindung schon bei niedrigeren Temperaturen von  $226$  bzw.  $214\text{ °C}$  das Gas freizusetzen. Da die Anionen mit größer werdenden Halogenen auch schwerer werden, sinkt der prozentuale Massenverlust durch das NO\*-Gas ( $3.1 \pm 0.5\%$  für  $X = Cl$ ;  $1.9 \pm$



## 7 Abspaltung kleiner Gasmoleküle NO<sup>•</sup> und SO<sub>2</sub> durch gezielte thermische Zersetzung der funktionellen Gruppen in substituierten *clos*-Dodecaboraten

0.5 % für X = Br), ist jedoch trotzdem in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

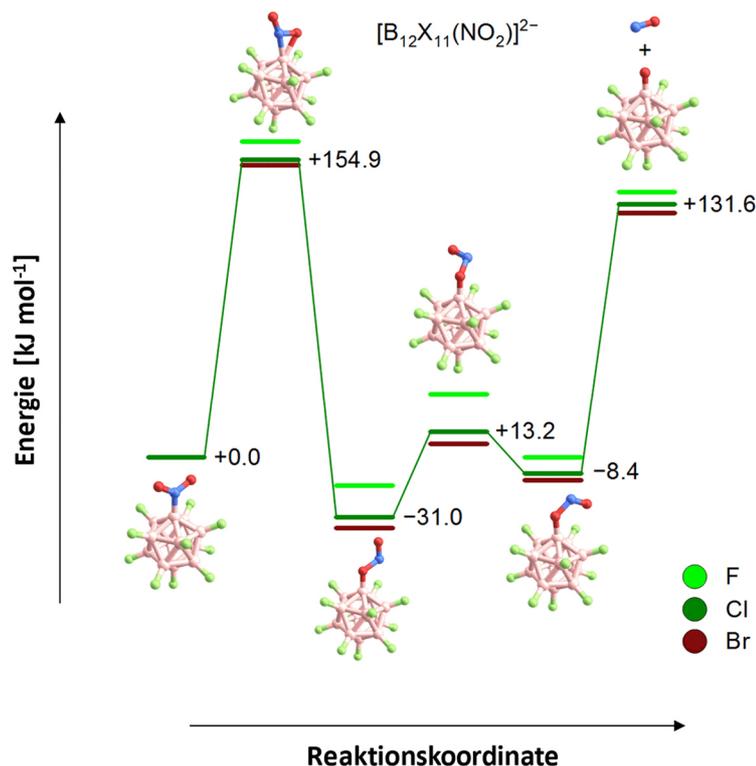
**Tabelle 28:** Zusammenfassung der thermogravimetrischen und differenzkalorimetrischen Messungen. Die Onset-Temperatur  $T_{\text{onset}}$  wurde durch die Programmautomation ermittelt.

Verbindung	$T_{\text{onset}}$ [°C]	Massenverlust [%]		Reaktionsenthalpie [kJ mol <sup>-1</sup> ]
		exp.	ber.	
[N( <i>n</i> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )]	248	3.8 ± 0.5	3.5	-79
[N( <i>n</i> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )]	226	3.1 ± 0.5	2.9	-71
[N( <i>n</i> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )]	214	1.9 ± 0.5	2.0	-62

Ingesamt ist folglich ein Herabsetzen der Onset-Temperatur bei größer werdenden Halogenen (F über Cl nach Br) zu beobachten. Wenn  $T_{\text{onset}}$  sinkt, wird weniger Energie benötigt, um das Stickstoffmonoxid abzuspalten. Dies bedeutet, dass die Nitrofunktion bei sperrigen Halogensubstituenten weniger stark gebunden zu sein scheint und somit deren Entfernung energetisch leichter stattfinden kann. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die großen Halogene im oberen Fünfring (B2-7) aufgrund ihres räumlichen Platzbedarfes die Nitrofunktion (an B1) abstoßen und vom Clustergerüst „wegdrücken“. Der Vergleich der B-N-Bindungslängen unterstützt diese These. In der Kristallstruktur von [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> (Abbildung 12) beträgt diese Bindungslänge 154.2(2) pm, während sie in [B<sub>12</sub>Br<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> (Abbildung 23) um 11.1 pm verlängert (165.3(6) pm) vorliegt (siehe Tabelle 4). Die verlängerte Bindung deutet auf eine Bindungsschwächung bei großen Halogenen hin, was die geringere benötigte Energie erklärt.

Im Umkehrschluss lassen sich auf diesem Weg auch die Ergebnisse der DSC-Analysen in Abbildung 134b interpretieren. Anhand dieser Kurven kann die frei werdende Energie während des exothermen Massenverlust-Prozesses bestimmt werden. Es wird beobachtet, dass diese von -79 über -71 nach -62 kJ mol<sup>-1</sup> bei sich vergrößernden Halogenen sinkt (siehe Tabelle 28). Je schwächer die B-N-Bindung ist, desto weniger Energie wird für ihre Spaltung benötigt (siehe abfallende  $T_{\text{onset}}$ ).

Um den Mechanismus der NO<sup>•</sup>-Eliminierung aus den geradelektronischen [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Anionen besser nachzuvollziehen, wurden von HARALD KNORKE<sup>[110]</sup> quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Der postulierte Reaktionsmechanismus wird in Abbildung 135 gezeigt.



**Abbildung 135:** Berechneter (B3LYP+GD3BJ/def2-TZVPP) Reaktionsweg der NO<sup>•</sup>-Eliminierung aus den [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>-Anionen. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

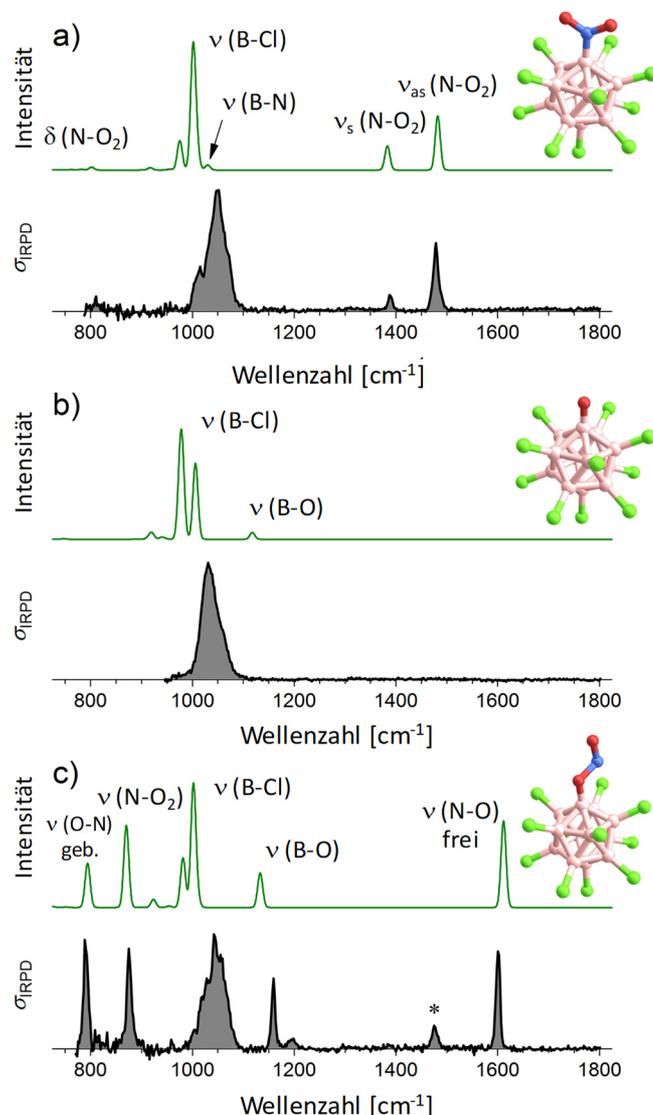
Die Spaltung von Stickstoffmonoxid findet über einen N-B-O-Dreiring im Übergangszustand statt. In diesem liegt das Boratom B1 η<sup>2</sup>-gebunden vor. Die Aktivierungsenergien für diesen initiierenden Reaktionsschritt sind für X = F am größten und für X = Br am kleinsten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Ergebnissen der stärkeren B-N-Bindung bei kleinen Halogensubstituenten in den Thermoanalysen (sinkende  $T_{\text{onset}}$ ). Es folgt eine Umlagerung zur Ausbildung einer B-O-Bindung, deren Bindungsstärke vermutlich die Triebkraft der Reaktion darstellt. Das nun erhaltene Nitrosooxy-Derivat [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(ONO)]<sup>2-</sup>, in welcher die funktionelle Gruppe über den Sauerstoff statt über den Stickstoff gebunden ist, ist mit -31.0 kJ mol<sup>-1</sup> (für X = Cl) energetisch günstiger als das nitrosubstituierte Derivat. Folglich wird bei der B-O-Bindungsknüpfung Energie frei, was die Triebkraft der Reaktion zu sein scheint. Anschließend findet eine weitere Umlagerung statt, in welcher sich die Ausrichtung der Nitrosooxyfunktion ändert. Zuletzt wird die BO-NO-Bindung gespalten, das NO<sup>•</sup> Gas wird freigesetzt und das Radikaldianion [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>O]<sup>2•-</sup> bleibt zurück.

Da das sauerstofflokalisierte Radikal [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>O]<sup>2•-</sup> ein sehr reaktives Anion darstellt, reagiert dieses sofort mit weiteren Reaktionspartnern. Aus diesem Grund wurden aus der Gasphase mögliche Reaktionspartner entfernt, um das [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>O]<sup>2•-</sup> nachzuweisen.



## 7 Abspaltung kleiner Gasmoleküle NO<sup>•</sup> und SO<sub>2</sub> durch gezielte thermische Zersetzung der funktionellen Gruppen in substituierten *clos*-Dodecaboraten

Unter Nutzung der Elektronensprayionisation (ESI) wurden die nitrosubstituierten Cluster von K. ASMIS, J. WARNEKE und Mitarbeiter<sup>[110]</sup> in die Gasphase gebracht und durch Kollisionen angeregt. Selbst unter relativ milden Bedingungen konnten Ionen mit einem um ca. 15 kleineren *m/z*-Verhältnis als die [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Ionen beobachtet werden.



**Abbildung 136:** Berechnete (B3LYP+GD3BJ/def2-TZVPP) IR-Spektren (grün, oben) und experimentelle IRPD-Spektren (schwarz, unten) der N<sub>2</sub>-markierten Ionen a) [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>, b) [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O]<sup>2-</sup> und c) [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(ONO)]<sup>2-</sup>. Das nitrosooxy-substituierte Ion wurde durch Rekombination von [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O]<sup>2-</sup> und NO<sup>•</sup> gebildet. Geringe Mengen des [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Anions wurden aufgrund der unvollständigen Fragmentierung detektiert, was sich nicht verhindern lässt. Dies ist verantwortlich für die Bande, die mit einem Stern markiert wurde. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

Hier muss zwischen den postulierten [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>O]<sup>2-</sup> Radikal-anionen und den isobaren aminierten [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Dianionen unterschieden werden. Durch hochauflösende Massenspektrometrie konnte das iodierterivat [B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>O]<sup>2-</sup> eindeutig nachgewiesen und von dem [B<sub>12</sub>I<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Anion unterschieden werden.<sup>[110]</sup> Zudem lieferten die Strukturinformationen der Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie (IRPD) die gleichen Ergebnisse (siehe Abbildung 136). Am Beispiel des chlorierten Anions [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> kann gezeigt werden, dass



die Nitrofunktion zu Beginn über den Stickstoff an den Borcluster gebunden ist. Die Banden für die symmetrische bzw. asymmetrische N-O-Valenzschwingung werden bei 1388 bzw. 1478 cm<sup>-1</sup> beobachtet.<sup>[110]</sup> Dies steht in guter Übereinstimmung mit der schwingungsspektroskopischen Analyse im Festkörper (1395 und 1476 cm<sup>-1</sup>, siehe Abbildung 16). Nach Kollisionsanregung und der damit verbundenen NO<sup>•</sup>-Eliminierung werden keine Banden für die Nitrofunktion mehr gesehen (Abbildung 136b). Es ist lediglich noch eine starke Schwingung des [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O]<sup>2••</sup> bei 1032 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, welche der B-Cl-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.<sup>[110,163]</sup> Die Abwesenheit von NH<sub>2</sub>-Signalen unterstreicht erneut die Präsenz des [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O]<sup>2••</sup> und die Abwesenheit des [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Anions.

Der berechnete Reaktionsmechanismus (Abbildung 135) berücksichtigt das Nitrosooxyisomer [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(ONO)]<sup>2-</sup>, in welchem eine B-O-Bindung vorliegt, als günstigeres Intermediat. Dieses Intermediat konnte bei der kollisionsbedingten Dissoziation nicht stabilisiert werden, da die Energie für die Umlagerung der NO<sub>2</sub> Gruppe in der Bindungsspaltung und dem NO<sup>•</sup>-Verlust mündet. Nichtsdestotrotz konnte das unbekannte [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(ONO)]<sup>2-</sup> Anion durch Rekombination der beiden Radikale [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O]<sup>2••</sup> und NO<sup>•</sup> in der Gasphase gebildet und schwingungsspektroskopisch untersucht werden (siehe Abbildung 136c). Das erhaltene IRPD-Spektrum unterscheidet sich deutlich von den [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>O]<sup>2••</sup> und [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Anionen und zeigt die erwartete N=O-Schwingung der Nitrosooxyfunktion bei 1600 cm<sup>-1</sup>.<sup>[110]</sup>

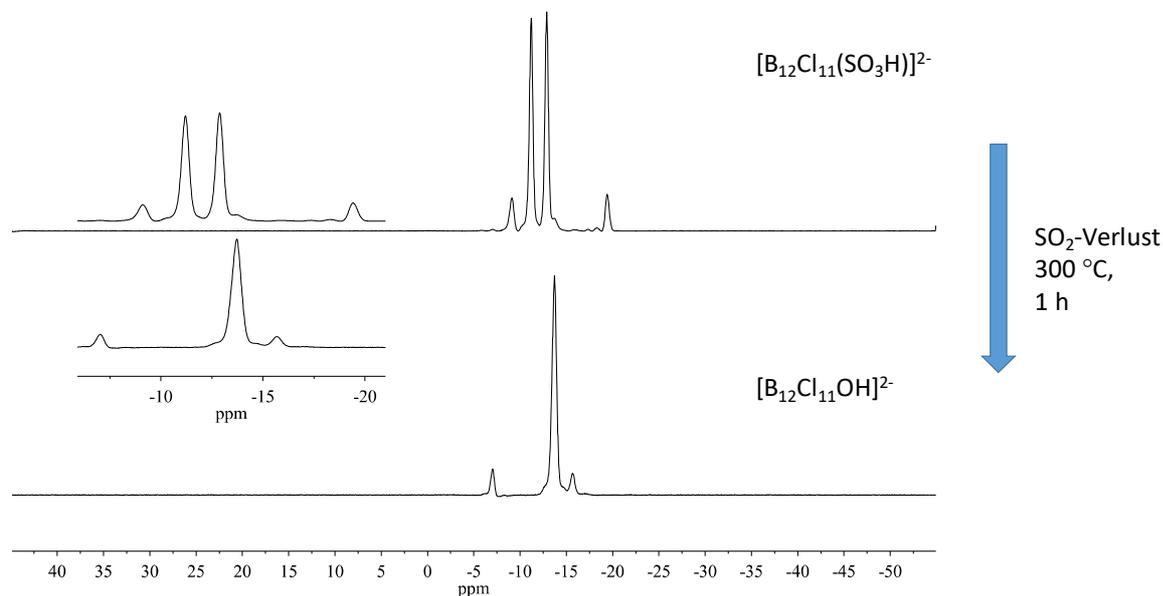
Ingesamt konnte die Eliminierung von Stickstoffmonoxid aus den nitrosubstituierten, halogenierten *closo*-Dodecaboraten vollständig aufgeklärt und nachvollzogen werden. Das entstehende, hochreaktive Radikalanion [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>O]<sup>2••</sup> konnte anschließend durch weitere Gasphasenexperimente beispielsweise mit Alkylkationen der Formel [C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>]<sup>+</sup> (*n* = 3, 4) zur Reaktion gebracht und weiter fragmentiert werden.<sup>[110]</sup>



## 7.2 SO<sub>2</sub>-Eliminierung aus [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)]<sup>2-</sup> Salzen (X = Cl, Br)

Da die nitrofunktionalisierten Dodecaborate (Kapitel 7.1) die Fähigkeit besitzen, bei thermischer Behandlung oder bei Gasphasenanregung gasförmiges NO<sup>•</sup> abzuspalten, wurden die weiteren neuen Anionen auf ähnliche Eigenschaften getestet. In der Tat konnte für die Sulfonsäuren [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)]<sup>2-</sup> (Kapitel 4.3) ein analoges Verhalten beim Erhitzen beobachtet werden.

Am Beispiel des chlorierten Derivates [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)]<sup>2-</sup> wird veranschaulicht, dass die funktionelle Gruppe sich bei Temperaturen bis 300 °C ebenfalls zersetzt. Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren zeigen, dass sich die Signale der Borkerne deutlich verändern (siehe Abbildung 137), das Clustergerüst jedoch nicht zerstört wird. Die vorherige Intensitätsverteilung (1 : 5 : 5 : 1) ändert sich zu 1 : 10 : 1 und lieferte neue Signale bei -7.0, -13.7 und -15.7 ppm. Nach thermischer Behandlung der NO<sub>2</sub>-Cluster wurde eine Hydroxyfunktion erhalten (siehe Kapitel 7.1). Bei Vergleich der Verschiebungen des erhaltenen Produktes mit denen des bekannten Hydroxyderivates [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(OH)]<sup>2-</sup> (-7.3, -13.9, -15.6 ppm)<sup>[79]</sup> kann eine sehr gute Übereinstimmung beobachtet werden.

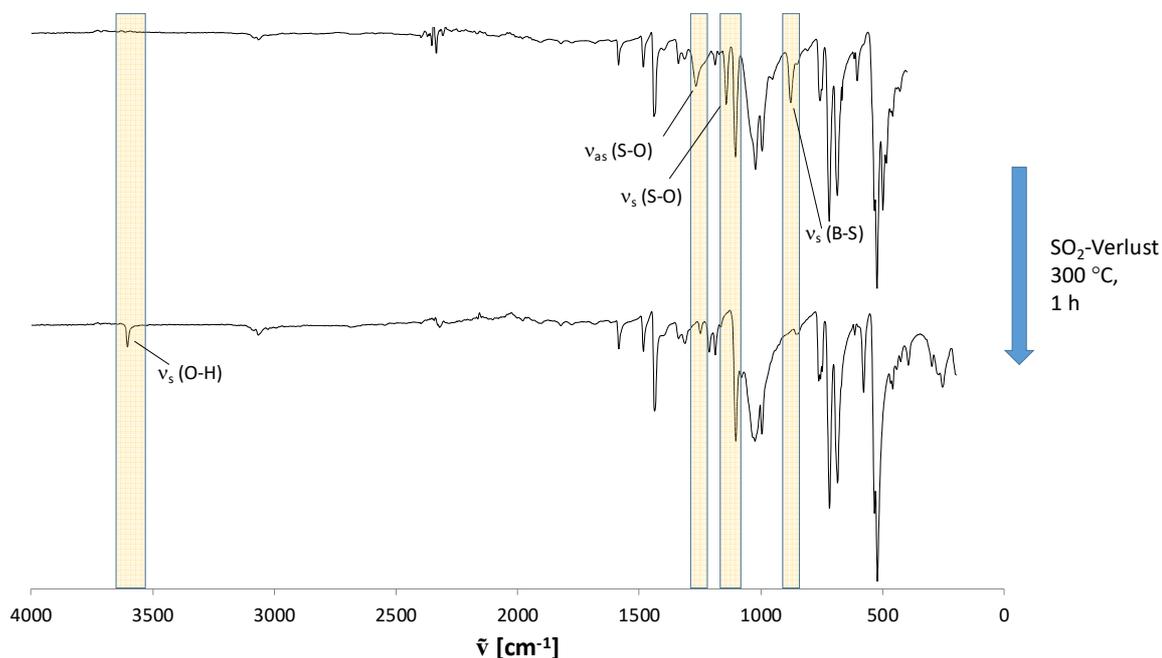


**Abbildung 137:** <sup>11</sup>B-NMR-Spektren (192.59 MHz, CD<sub>3</sub>CN) von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)] vor (oben) und nach (unten) thermischer Behandlung bei 300 °C für 1 h.

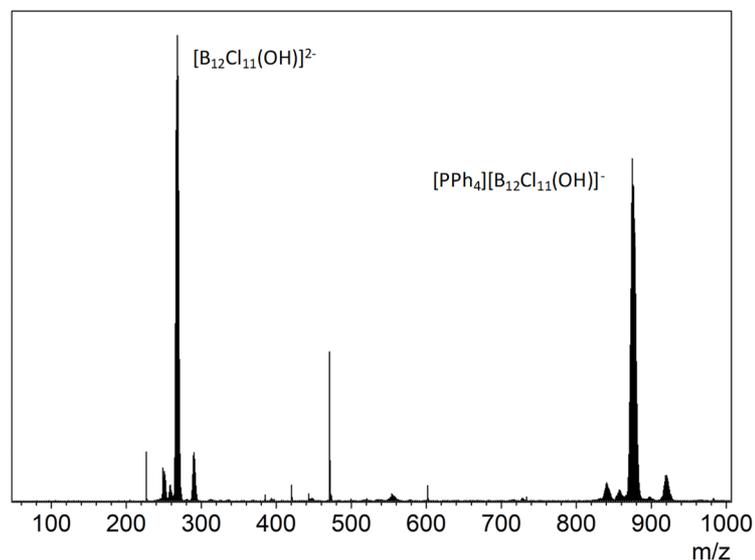
Aus diesem Grund wird angenommen, dass das Erhitzen der Sulfonsäure zur SO<sub>2</sub>-Eliminierung führt. Dabei bleibt die Hydroxyfunktion zurück. Auch die schwingungsspektroskopische Analysen deuten auf die Bildung des [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(OH)] hin (siehe Abbildung 138).



Die charakteristischen Banden der Sulfogruppe bei 1267 und 1143 cm<sup>-1</sup> sind nach dem Zersetzungsprozess nicht mehr zu beobachten. Auch die B-S-Valenzschwingung bei 878 cm<sup>-1</sup> ist abwesend, was darauf schließen lässt, dass keine B-S-Bindung mehr vorhanden ist.



**Abbildung 138:** IR-Spektrum von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)] vor (oben) und nach (unten) thermischer Behandlung bei 300 °C für 1 h.



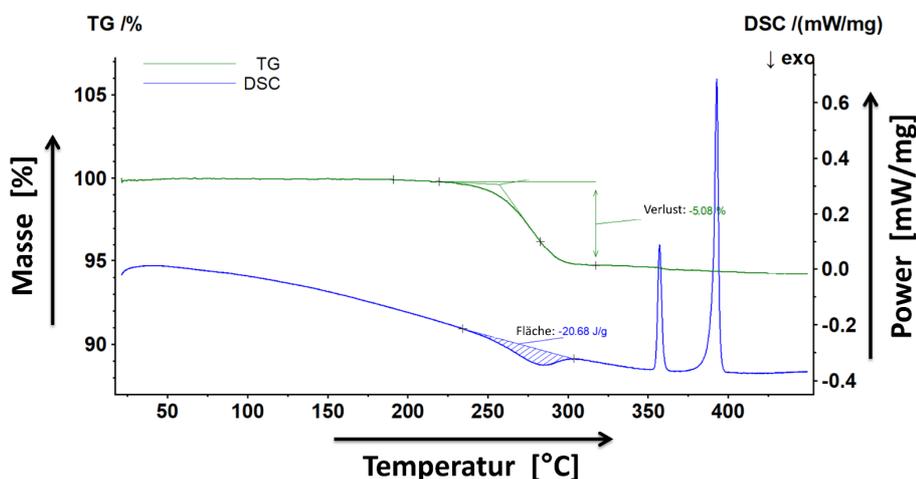
**Abbildung 139:** ESI-MS (neg. Modus) des Produktes [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(OH)] nach thermischer Zersetzung.

Stattdessen ist analog zu den [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Anionen eine Bande bei 3604 cm<sup>-1</sup> aufgetreten, die der entstandenen Hydroxygruppe entspricht. Letzendlich belegen die gemessenen Massenspektren (Abbildung 139) durch das Signal bei m/z = 268.4050 die Bildung des [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(OH)]<sup>2-</sup> (ber. = 268.3866). Das Ionenpaar mit [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ist ebenfalls bei m/z = 875.9550 (ber. = 875.9036) zu beobachten.



## 7 Abspaltung kleiner Gasmoleküle NO<sup>•</sup> und SO<sub>2</sub> durch gezielte thermische Zersetzung der funktionellen Gruppen in substituierten *closo*-Dodecaboraten

Um den Verlust von Schwefeldioxid nachzuweisen und die Bildung von anderen Reaktionsprodukten auszuschließen, wurden des Weiteren thermogravimetrische Messungen durchgeführt und nachfolgend am Beispiel des [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)] diskutiert (siehe Abbildung 140).



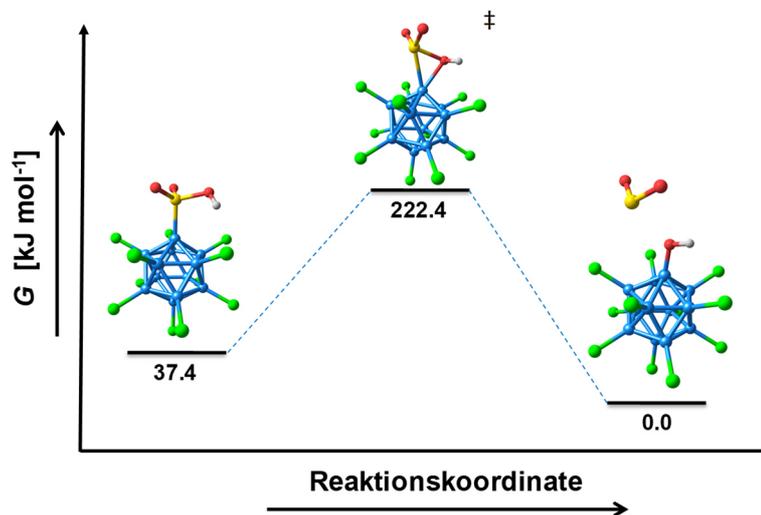
**Abbildung 140:** Thermogravimetrische (grün) und dynamische Differenzkalorimetrie-Messung (blau) von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)] bei einer Erhitzungsrate von 5 K min<sup>-1</sup>.

Diese zeigen bis 300 °C einen definierten Massenverlust von  $5.1 \pm 0.5$  %. Der theoretische Massenverlust für SO<sub>2</sub> beträgt 5.0 % und steht in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Die Onset-Temperatur  $T_{\text{onset}}$  wurde auf 257 °C bestimmt und ist somit im Vergleich zur NO<sup>•</sup>-Eliminierung des [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> ( $T_{\text{onset}} = 226$  °C, Tabelle 28) um mehr als 30 °C höher. Der Grund dafür könnte möglicherweise eine höhere Aktivierungsenergie sein, welche für die Spaltung der B-S-Bindung benötigt wird. Der Prozess der SO<sub>2</sub>-Eliminierung ist analog zu den Nitroclustern ebenfalls exotherm ( $-26$  kJ mol<sup>-1</sup>), was vermutlich in dem Energiegewinn der B-O-Bindungsknüpfung begründet liegt. Insgesamt ist die frei werdende Energie jedoch geringer als bei der Abspaltung von Stickstoffmonoxid. Möglicherweise liefert die Freisetzung von Schwefeldioxid weniger Energie. Auch die Folgereaktionen der entstehenden Radikale NO<sup>•</sup> und [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>O]<sup>2-•</sup>, welche vermutlich exotherm sind, könnten zu einer größeren entstehenden Energie im Fall der nitrosubstituierten Anionen führen.

Anschließend wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um auch den Mechanismus der SO<sub>2</sub>-Eliminierung nachzuvollziehen. Abbildung 141 visualisiert den möglichen Reaktionsmechanismus anhand der Berechnungen. Anscheinend läuft die Abspaltung von SO<sub>2</sub> nicht über mehrere Intermediate ab. Stattdessen wurde nur ein Übergangszustand gefunden, in welcher ein B-S-O(H)-Dreiring vorliegt. Die Aktivierungsenergie für die Bildung dieses Dreirings ist mit ca. 185.0 kJ mol<sup>-1</sup> deutlich größer als die des [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>



(154.9 kJ mol<sup>-1</sup>, Abbildung 135). Diese Beobachtung korreliert mit der höheren Onset-Temperatur der SO<sub>2</sub>-Eliminierung, da dem Anion mehr Energie zugeführt werden musste. Zwar wurden beide Berechnungen mit unterschiedlichen Funktionalen durchgeführt, jedoch sollten die Differenzen in den relativen Energien vergleichbar sein.



**Abbildung 141:** Berechneter (PBE0+GD3BJ/def2-TZVPP) Reaktionsweg der SO<sub>2</sub>-Eliminierung aus dem [B<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)]<sup>2-</sup> Anion.

Zuletzt verlängert sich die B-S- sowie die S-O-Bindung weiter und es kommt zur Eliminierung von Schwefeldioxid. Eine Minimumstruktur, in welcher das SO<sub>2</sub>-Fragment weiterhin an dem positiven Sauerstoff gebunden vorliegt (denkbares Intermediat), konnte nicht erhalten werden, da Schwefeldioxid immer abgespalten wird.

Die SO<sub>2</sub>-Eliminierung ist rechnerisch mit -37.4 kJ mol<sup>-1</sup> exergonisch. Die Zersetzung der [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Anionen hingegen ist endergonisch. Möglicherweise lässt sich der energetische Unterschied zwischen der Abspaltung von SO<sub>2</sub> und NO<sup>•</sup> durch die Bindungsenergien begründen. Beim Erhitzen der [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> Anionen (siehe Abschnitt 7.1) kommt es zur Spaltung der B-N-Bindung und zur Bindungsknüpfung zwischen Bor und Sauerstoff. Die mittleren Bindungsdissoziationsenergien betragen 500 (BDE<sub>B-N</sub>) und 540 kJ mol<sup>-1</sup> (BDE<sub>B-O</sub>).<sup>[164]</sup> Im Vergleich dazu wird bei der Abspaltung von SO<sub>2</sub> aus den [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)]<sup>2-</sup> Anionen ebenfalls eine B-O-Bindung ausgebildet (BDE<sub>B-O</sub> = 540 kJ mol<sup>-1</sup>), jedoch eine Bor-Schwefel-Bindung gebrochen, welche aufgrund ihrer Bindungsdissoziationsenergie von 400 kJ mol<sup>-1</sup> deutlich leichter zu spalten ist.<sup>[164]</sup> Werden die Bildungsenthalpien der entstehenden Gase vernachlässigt, könnte die schwächere B-S-Bindung dafür verantwortlich sein, dass die SO<sub>2</sub>-Eliminierung im Vergleich zur Spaltung von Stickstoffmonoxid exergonisch verläuft. Zudem besitzen die Produkte beider Eliminierungen unterschiedliche elektronische Struktur. Die Bildung von energetisch hochliegenden Radikalen bei der NO<sup>•</sup>-Eliminierung



## 7 Abspaltung kleiner Gasmoleküle NO<sup>•</sup> und SO<sub>2</sub> durch gezielte thermische Zersetzung der funktionellen Gruppen in substituierten *closo*-Dodecaboraten

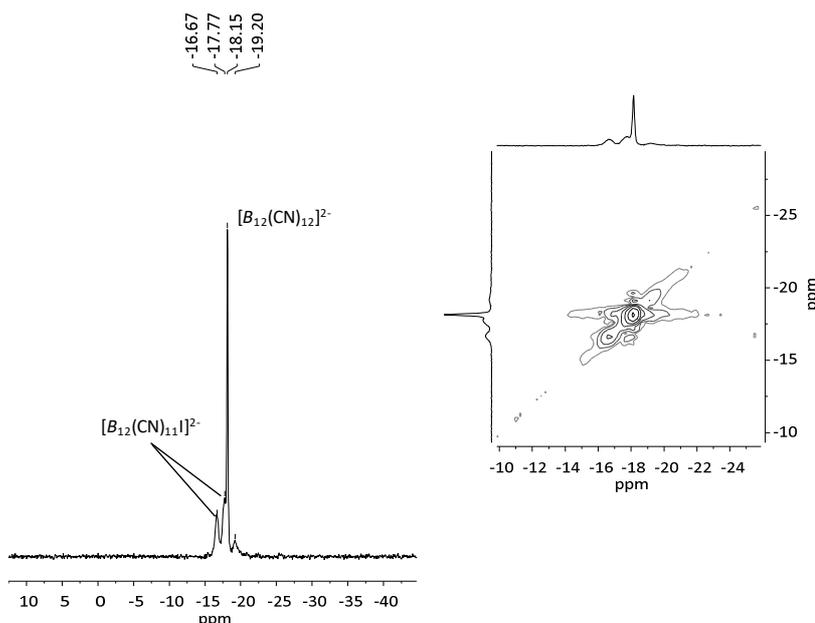
spielt ebenfalls eine wichtige Rolle für die Energiebetrachtung. Im Gegensatz dazu entstehen bei der Eliminierung von SO<sub>2</sub> nur gradelektronische Verbindungen.



## 8. Charakterisierung und Einkristallröntgendiffraktometrie des dodecacyanierten $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ Dianions

Das percyanierte  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Anion wurde erstmals durch photoinduzierte Substitution von  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  mit Alkalicyaniden dargestellt.<sup>[77,106]</sup> Da die vollständige Charakterisierung inklusive röntgendiffraktometrischer Analyse zu diesem Zeitpunkt ausblieb, wurden die von V. VAN LESSEN<sup>[106]</sup> synthetisierten Proben im Rahmen dieser Arbeit für weitere Untersuchungen genutzt. Einige Ergebnisse dieses Kapitels sind bereits publiziert.<sup>[78]</sup> Mein Anteil an dieser Publikation war die Kristallisation und Erhalt einer Kristallstruktur des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Anions sowie dessen schwingungsspektroskopische Charakterisierung.

Für alle Analysen wurde die Probe mit dem größten, beobachteten Austausch von Iod in  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  gegen Cyanid genutzt. Das Kaliumsalz  $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]$  wurde in warmem Wasser gelöst und mit Tetraphenylphosphoniumchlorid gefällt, um  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]$  zu erhalten. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen lediglich die Signale des  $[\text{PPh}_4]^+$  Kations. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren sind jedoch einige Signale für *closo*-Dodecaborate zu sehen (siehe Abbildung 142). Das intensivste Signal bei  $\delta = -18.2$  koppelt nicht zu weiteren  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen (siehe Abbildung 14, rechts) und kann somit dem ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Anion zugeordnet werden.



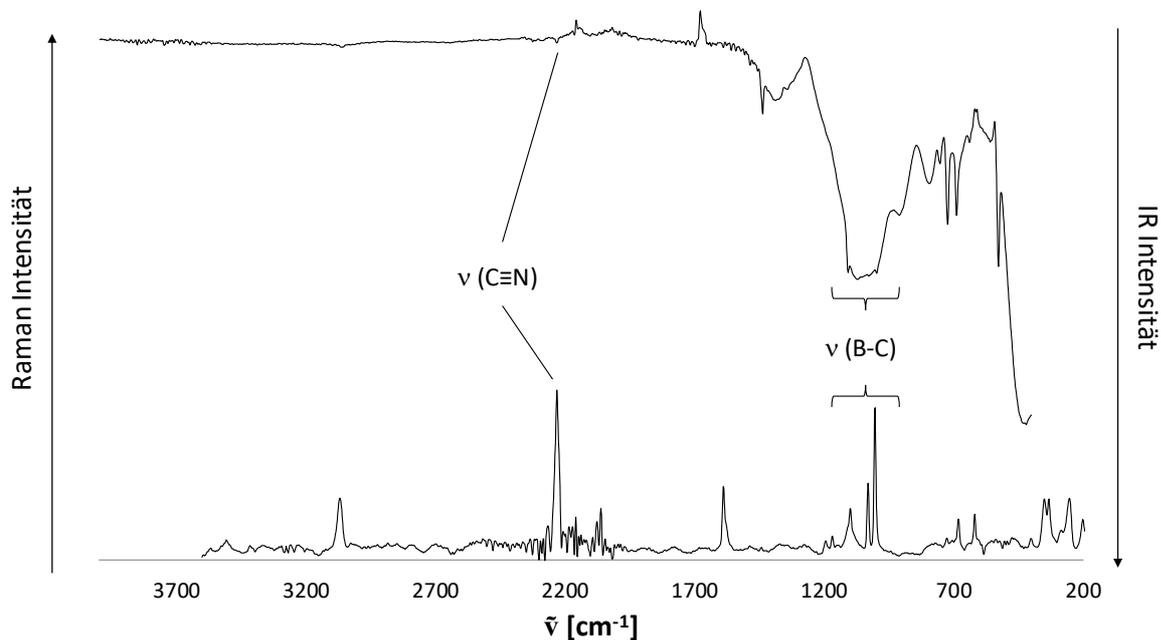
**Abbildung 142:**  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , links) und  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , rechts) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]/[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]$ . Abbildung entnommen aus Lit.<sup>[78]</sup>



## 8 Charakterisierung und Einkristallröntgendiffraktometrie des dodecacyanisierten $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ Dianions

Erst kürzlich wurde eine weitere Synthese dieses Anions durch eine Palladium-katalysierte Reaktion veröffentlicht.<sup>[144]</sup> Der Vergleich der Verschiebung mit der Literatur (-17.6 ppm<sup>[144]</sup>) zeigt nur eine geringe Abweichung, welche möglicherweise durch ein anderes deuteriertes Lösungsmittel verursacht wird. Des Weiteren sind jedoch noch zusätzliche Signale bei -16.7, -17.8 und -19.2 ppm zu beobachten. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten bereits, dass das Gemisch zum Teil auch die unvollständig cyanisierten Dianionen  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{I}_2]^{2-}$  enthält.<sup>[78]</sup> Die Signale bei  $\delta = -16.7$  und  $-17.8$  koppeln zueinander und wurden dem  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$  Anion zugeordnet. Das letzte Signal bei -19.2 ppm scheint nicht zu weiteren Signalen zu koppeln. Möglicherweise ist die Intensität des Crosspeaks zu schwach und es wird auch von dem  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$  hervorgerufen, oder es deutet auf die Anwesenheit von  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{I}_2]^{2-}$  hin.

Durch Austausch der Iod- gegen Cyanosubstituenten sollte sich das Schwingungsspektrum des Anions verändern. Durch Spaltung der B-I- und Knüpfung der B-C-Bindung sind die B-C-Valenzschwingungen sowohl im IR-, als auch im Raman-Spektrum im Bereich von  $1107\text{-}1071\text{ cm}^{-1}$  zu sehen (siehe Abbildung 143).



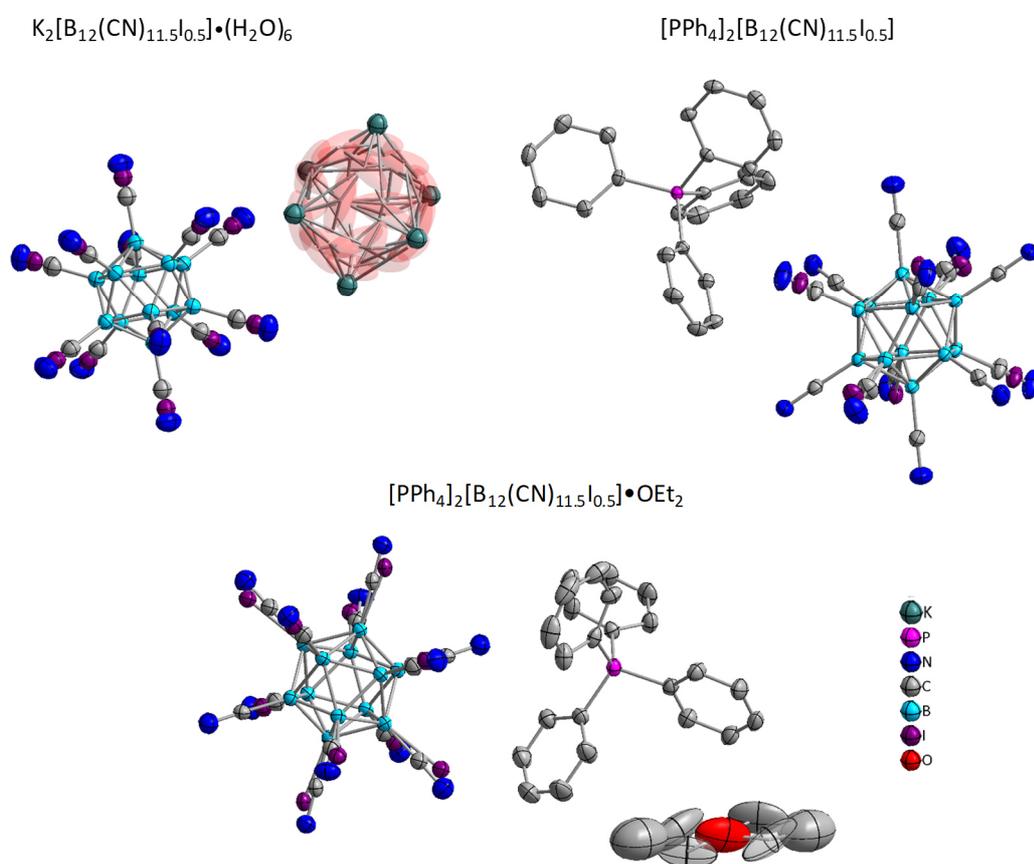
**Abbildung 143:** IR-Spektrum (oben) und Raman-Spektrum (unten) von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]/[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]$ . Abbildung entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[78]</sup>

Die charakteristische Bande der Cyanosubstituenten ist im Infrarot-Spektrum bei  $2232\text{ cm}^{-1}$  nur sehr schwach zu sehen. Der Grund dafür ist die Symmetrie-verbotene  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung, da das Alternativverbot gilt. Die symmetrische Valenzschwingung der Cyanogruppe sollte folglich nur im Raman zu erkennen sein. Die intensitätsschwache Bande im IR-Spektrum



wird vermutlich von dem undecacyaniertem  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$  hervorgerufen, in welchem kein Inversionszentrum mehr vorliegt und somit das Alternativverbot nicht mehr gilt. Im Raman-Spektrum ist diese Schwingung gemäß den Erwartungen sehr intensitätsstark und ist bei  $2230\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Produkt der Palladium-katalysierten Reaktion.<sup>[144]</sup> Bei Vergleich der übrigen Banden mit dem Spektrum von  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  können diese dem Tetraphenylphosphoniumkation zugeordnet werden.<sup>[78]</sup>

Für eine genauere Analyse der Strukturparameter des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Dianion wurden mehrere Einkristalle gezüchtet und röntgenographisch vermessen. Dabei konnten die Kristallstrukturen der Salze  $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}] \cdot \text{OEt}_2$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}]$ <sup>[78]</sup> erhalten werden (siehe Abbildung 144).



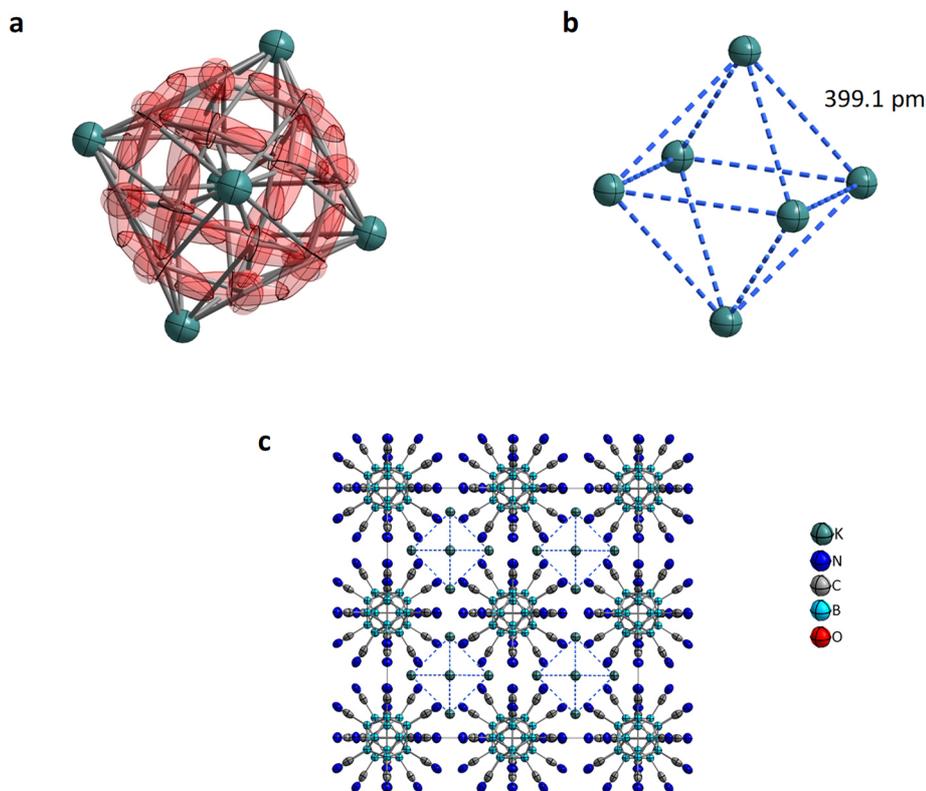
**Abbildung 144:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}] \cdot \text{OEt}_2$  und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}]$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeitshalber werden keine Wasserstoffatome gezeigt.

Alle Kristallstrukturen zeigen eine partielle Fehlordnung von Iodsubstituenten über sechs bis zwölf Positionen. Dies unterstreicht die Präsenz von  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$  nicht nur in Lösung (siehe Abbildung 142), sondern auch in den Einkristallen. Die Zusammensetzung beträgt in allen Kristallen ca.  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}]$ , was darauf hindeutet, dass die beiden Anionen  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$  ungefähr im gleichen Verhältnis co-kristallisieren.



## 8 Charakterisierung und Einkristallröntgendiffraktometrie des dodecacyanisierten $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ Dianions

Einkristalle des Kaliumsalzes wurden durch Lösen von  $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]$  in wässriger, verdünnter KOH-Lösung, Überschichten mit Dichlormethan und langsames Verdampfen der Lösungsmittel erhalten. Die Verbindung  $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}c$ . Dabei bilden die Borclusteranionen die kubisch dichteste Kugelpackung und besetzen gleichzeitig jede Oktaederlücke des Kristalls (Abbildung 145c). Aufgrund der hohen Symmetrie des Kristallsystems liegen die partiellen Iodsubstituenten über alle zwölf Positionen fehlgeordnet vor. Jeder Iodsubstituent wurde mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von ca. 4 % verfeinert und teilt sich jede Position mit der Cyano-Gruppe (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 96 %). Die Kaliumatome scheinen symmetriebedingt fehlgeordnet zu sein und besetzen alle Tetraederlücken mit Ausbildung eines  $\text{K}_6$ -Oktaeders. Jede dieser Kaliumpositionen ist jedoch nur zu einem Drittel besetzt (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 33.33 %) und besitzt einen Abstand von 399.1 pm zu den benachbarten Kaliumatomen (Abbildung 145b). Zudem scheinen die Kaliumatome von Wassermolekülen koordiniert zu sein, welche ebenfalls fehlgeordnet vorliegen. Alle Sauerstoffatome sind zu 25 % besetzt und befinden sich auf den Flächen bzw. Kanten der  $\text{K}_6$ -Oktaeder. Aufgrund der starken Fehlordnung konnten keine Wasserstoffatome verfeinert werden (Abbildung 145a).



**Abbildung 145:** a) Kaliumoktaeder mit fehlgeordneten Wassermolekülen, b) Mögliche Kaliumatompositionen in Form eines Oktaeders ohne Solvensmoleküle und c) Querschnitt der kubisch dichtesten Kugelpackung der Struktur des  $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ . Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übersichtlichkeithalber werden keine Wasserstoffatome gezeigt.



Für das Tetraphenylphosphoniumsalz des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}/[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$  Gemisches konnten zwei Kristallstrukturen durch Variation der Kristallisationsbedingungen erhalten werden. Die Züchtung von Einkristallen durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril lieferte die Struktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}] \cdot \text{OEt}_2$ , in welcher sich pro Formeleinheit ein Diethylethermolekül als Solvens befindet. Das langsame Verdampfen (ca. sechs Wochen) einer gesättigten Lösung in Dimethylsulfoxid als nicht koordinierendes Lösungsmittel hingegen führte zur solvensfreien Struktur des  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}]$ .

Die Verbindung mit eingeschlossenem Diethylether kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Nicht nur das Solvensmolekül, sondern auch das Anion liegt fehlgeordnet vor. Analog zur Struktur des Kaliumsalzes ist eine partielle Besetzung von Iodsubstituenten zu beobachten. In diesem Fall scheinen die Iodatome jedoch nur über zehn (im Vergleich zu zwölf beim Kaliumsalz) Positionen fehlgeordnet vorzuliegen. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten sind aufgrund der geringeren Symmetrie unterschiedlich und befinden sich im Bereich von 1.5 bis 8 %.

Das Salz  $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}]$  kristallisiert ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ohne Solvensmolekül konnte die Fehlordnung der Iodsubstituenten auf sechs Positionen verringert werden. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Iodgruppen variiert von ca. 3 bis 15 %. Insgesamt konnten die Mischkristalle der beiden Anionen  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$  relativ gut verfeinert werden, was einen moderaten Vergleich der Bindungsparameter zulässt (siehe Tabelle 29).

Die bereits bekannte Struktur des Kupfersalzes<sup>[144]</sup> kann gut zum Vergleich der Bindungsparameter genutzt werden (siehe Tabelle 29). Die B-C-Bindungslängen scheinen sich im gleichen Bereich von ca. 155 pm zu befinden. Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungen sind jedoch in der Kupferstruktur im Vergleich zu den in dieser Arbeit erhaltenen Strukturen um 1-2 pm leicht verlängert.<sup>[144]</sup> Die drei gemessenen Kristallstrukturen liefern für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungen kürzere Parameter von 108 bis 113 pm. Möglicherweise führen die  $\text{Cu}^+$ -Wechselwirkungen in der Struktur des Kupfersalzes zu den Stickstoffatomen der Cyanofunktion zu der geringfügig längeren Dreifachbindung. Bei Gegenüberstellung der Cyano-Bindungsparameter des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Anions mit gängigen Tetracyanoboraten  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  fällt auf, dass sowohl die B-C-, als auch die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung im Dodecaborat leicht verkürzt vorliegen. Dies deutet auf stärkere Bindungen im Borcluster hin und unterstreicht die große Stabilität dieses Anions.<sup>[78]</sup> Die quantenchemisch berechneten Werte stimmen für die Bor-Kohlenstoff-Bindung gut



## 8 Charakterisierung und Einkristallröntgendiffraktometrie des dodecacyanierten $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ Dianions

überein, während sie für die Dreifachbindung um etwa 2 pm zu groß erscheinen. Die Kristallpackungseffekte werden bei den Gasphasenberechnungen nicht berücksichtigt, was möglicherweise zu der geringen Diskrepanz führt.

**Tabelle 29:** Vergleich der Bindungsparameter des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Anions mit typischen cyanisierten Boraten. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[78]</sup>

Verbindung	B-C-Abstand [pm]		C-N-Abstand [pm]	
$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}]^{[78]}$	<b>155.8(2)</b>	<i>153.8<sup>a</sup></i>	<b>113.8(4)</b>	<i>115.0<sup>a</sup></i>
	<b>155.1(2)</b>		<b>113.5(4)</b>	
	<b>154.8(2)</b>		<b>112.2(2)</b>	
	<b>154.6(2)</b>		<b>111.5(2)</b>	
	<b>152.7(3)</b>		<b>110.0(3)</b>	
$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}] \cdot \text{OEt}_2$	<b>156.3(3)</b>	<i>153.8<sup>a</sup></i>	<b>113.6(3)</b>	<i>115.0<sup>a</sup></i>
	<b>155.1(4)</b>		<b>113.5(7)</b>	
	<b>154.3(5)</b>		<b>112.9(8)</b>	
	<b>153.9(5)</b>		<b>112.9(5)</b>	
	<b>153.6(4)</b>		<b>110.6(7)</b>	
$\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	<b>153.1(3)</b>	<i>153.8<sup>a</sup></i>	<b>110.4(3)</b>	<i>115.0<sup>a</sup></i>
	<b>154.8(4)</b>		<b>108.7(3)</b>	
$\text{Cu}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_6^{[144]}$	155.7(4)		114.5(4)	
	155.5(4)		114.2(4)	
	155.4(4)		114.1(4)	
	154.5(4)		114.0(4)	
	154.4(4)		112.8(4)	
	154.1(5)		112.1(4)	
$\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]^{[165]}$	159.5(1)		114.2(1)	
$\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]^{[165]}$	158.9(2)		113.1(3)	
$[\text{N}(n\text{Bu})_4][\text{B}(\text{CN})_4]^{[165]}$	158.2(3)		113.5(3)	
	159.0(3)		114.1(3)	
$\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{THF}^{[166]}$	158.9(2)		114.2(3)	
	158.9(4)		112.5(4)	
	158.8(4)		114.2(4)	
$[\text{NH}_4][\text{B}(\text{CN})_4]^{[165]}$	159.2(2)		113.3(2)	

<sup>a</sup> Berechnete Werte (B3LYP/def2-TZVPP) sind kursiv angegeben.

Insgesamt konnten drei Kristallstrukturen des  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  Anions aufgeklärt werden. Durch den unvollständigen Reaktionsumsatz kristallisierte jedoch partiell das undecacyanierte  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$  in allen drei Fällen mit aus.

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

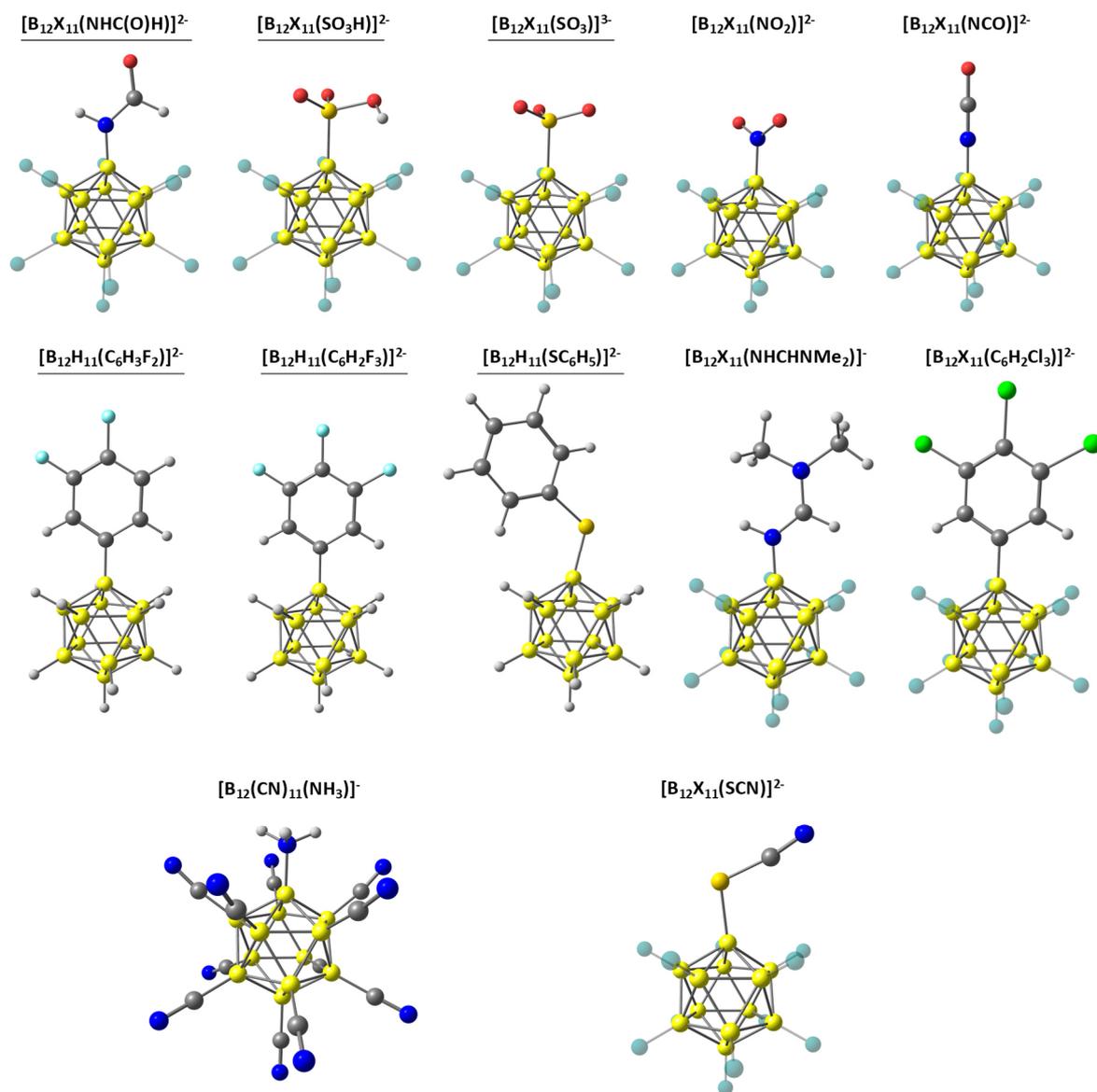
Die halogenierten Anionen der ikosaedrischen B<sub>12</sub>-Cluster gewannen aufgrund ihrer erhöhten chemischen Stabilität innerhalb der letzten Jahre großes Interesse für ihre Nutzung als schwach koordinierende Anionen. Besonders die gezielte Einführung von funktionellen Gruppen in undecahalogenierte *closo*-Dodecaborate führte im Vergleich zu den perhalogenierten Anionen zu modifizierten Eigenschaften, die hilfreich für spezielle Anwendungsgebiete wie der Stabilisierung von reaktiven Kationen, in der Elektro- und auch Gasphasenchemie oder auch in der Herstellung von ionischen Flüssigkeiten waren. Um den Einfluss von weiteren funktionellen Gruppen auf die Eigenschaften von halogenierten Borclustern weiter zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit der Fokus sowohl auf die Entwicklung von geeigneten Synthesen für unbekannte Borcluster, als auch auf die Charakterisierung der Eigenschaften der neuen Anionen gelegt. Die Dissertation gliederte sich in zwei große Teile.

Der erste Teil behandelte die Synthese unterschiedlicher *N*-, *S*- und *C*-substituierter undecahalogenerter *closo*-Dodecaborate. Eine Übersicht der synthetisierten Borate ist in Abbildung 146 gezeigt. Bisher waren undecahalogenierte Borcluster [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>Y]<sup>2-</sup> (X = Halogen) lediglich mit den Gruppen Y = -NH<sub>2</sub>, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -OH und -OR (R = alkyl) bekannt. Reaktionen der Aminofunktion (-NH<sub>2</sub>) beispielsweise mit Wasserstoffperoxid oder Dimethylcarbamoylchlorid führte zu neuen Anionen mit diversen funktionellen Gruppen wie -NO<sub>2</sub> (Nitro), -NHCHNMe<sub>2</sub><sup>+</sup> (Amidinium) und -NCO (Isocyanato), welche noch nicht für halogenierte Dodecaborate berichtet wurden. Weitere Derivatisierungsreaktionen der monoanionischen, amidiniumsubstituierten Anionen [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(NHCHNMe<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> (X = F-I) mit starken Nukleophilen wie Hydroxidionen führten erstmalig zur Bildung der Formamidogruppe (-NHC(O)H) an ikosaedrischen Boraten.

Über die Funktionalisierung mit Dirhodan, gefolgt von Halogenierungsreaktionen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln, konnten die neuen [B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(SCN)]<sup>2-</sup> (X = Cl-I) Cluster erhalten und anschließend charakterisiert werden. Bei Durchführung der Halogenierungen des [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(SCN)]<sup>2-</sup> in wässrigen Reaktionsmedien blieb die Thiocyanatofunktion nicht erhalten. Die Halogene Chlor und Brom fungierten hierbei nicht nur als Halogenierungsmittel, sondern auch als starke Oxidationsmittel. Der Schwefel der -SCN Gruppe wurde oxidiert und resultierte in der Bildung der neuen Sulfonato-/Sulfofunktion -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>3</sub>H an Dodecaboraten. Da Sulfonsäuren relativ starke Säuren darstellen, konnten sowohl die protonierte ([B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>H)]<sup>2-</sup>), als auch die deprotonierte Form ([B<sub>12</sub>X<sub>11</sub>(SO<sub>3</sub>)]<sup>3-</sup>, X = Cl, Br) detektiert



und teilweise isoliert werden. Im Vergleich dazu war Iod als Oxidationsmittel nicht stark genug, um die Thiocyanatogruppe zur Sulfonsäure zu oxidieren. Bei analogen Reaktionen in wässrigen Medien wurde lediglich die Abspaltung der Cyanogruppe beobachtet, was zum Thiol (-SH) und zum Iodthiol (-SH) führte. Das iodierte Sulfonat  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$  konnte jedoch durch Postfunktionalisierung des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  unter stark oxidativen Bedingungen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (35 %) dargestellt werden.



**Abbildung 146:** Übersicht der dargestellten und charakterisierten neuen *closo*-Dodecaborate (X = F, Cl, Br, I). Die funktionellen Gruppen der unterstrichenen Anionen waren bisher an Dodecaboraten unbekannt, die Übrigen wurden in der Literatur nur für die hydrierten bzw. alkoxylierten Derivate berichtet.

Durch katalysefreie Arylierungsreaktionen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  mit Halogenbenzolen konnten die bekannten Startmaterialien  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{Ar}]^{2-}$  (Ar =  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ ) synthetisiert werden. Anschließende Halogenierungen mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2/\text{AlBr}_3$ ,  $\text{I}_2$  und  $\text{ICl}$  führten erstmalig zu undecahalogenierten, arylierten Anionen des Typs  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{Ar}]^{2-}$ . Dabei wurden nicht nur

die Hydride der B-H-Einheiten, sondern auch die Wasserstoffatome der Arylringe partiell gegen Halogene ausgetauscht. Es traten vorrangig Nebenreaktionen in den *meta*-Positionen der Arylringen (bezogen auf das Dodecaborat) auf, die in einigen Fällen zu Produktgemischen führten. Die Halogenierungsreaktionen zeigten, dass die *o*-Positionen der Arylringe sterisch stark abgeschirmt vorliegen und somit nur erschwert Reaktionen eingehen. Aus diesem Grund wurde vorrangig das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]^{2-}$  Anion genutzt, in welchem die *m*-, und *p*-Positionen durch die Chlorsubstituenten blockiert sind. Dadurch konnten die Nebenreaktionen am Arylring in den meisten Fällen verhindert, bzw. minimiert werden.

Mithilfe von quantenchemischen Berechnungen konnte die katalysefreie Arylierung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  mit unterschiedlich halogenierten Aromaten ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$ ,  $\text{C}_6\text{X}_5\text{H}$ ; X = F, Cl, Br) nachvollzogen und beurteilt werden. Darauf aufbauend wurden weitere Reaktionen durchgeführt, um bisher unbekannte Arylfunktionen wie Di- und Trifluorbenzol ( $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{Ar}]^{2-}$ , Ar =  $-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ ) an das Clustergerüst anzubringen. Die Nutzung von monofunktionalisierten Aromaten mit derivatisierbaren Heteroatomen, wie der Mercaptogruppe  $-\text{SH}$ , führte nicht zur Bindungsknüpfung zwischen dem Dodecaborat mit dem aromatischen Ring, sondern mit der funktionellen Gruppe ( $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]^{2-}$ ). Reaktionen mit Pentahalogenbenzolen wie Pentachlor- und Pentafluorbenzol mit der Intention zur späteren Darstellung von Dodecaboraten mit vollständig halogener Oberfläche lieferten keine bzw. nur sehr geringe Umsätze. Dies deckt sich mit der Theorie des geringen Platzes der *o*-Position des Arylrings. Sind diese Positionen bereits mit Halogensubstituenten besetzt, war die Abstößung zum *closo*-Dodecaborat zu groß, um eine Reaktion zu ermöglichen.

Photoinduzierte Reaktionsführungen zeigten außerdem eine weitere Möglichkeit zur C-Funktionalisierung der Dodecaborate auf. Es konnten durch Spaltung der Bor-Halogen-Bindungen in den aminierten Derivaten  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$  durch energiereiches UV-Licht mittels Alkalicyaniden Cyanogruppen eingeführt werden. Mittels dieser Methode konnte das neue undecacyanisierte Anion  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{NH}_3)]^-$  in einem Produktgemisch dargestellt werden. Dieses stellt das erste monoanionische Derivat des erst kürzlich synthetisierte  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$  dar, dessen Gasphasenchemie die Edelgasbindung ermöglichte.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die Eigenschaften einiger neuer Anionen hinsichtlich ihrer Oxidationsstabilität und Gasphasenreaktivität näher analysiert. Insgesamt kristallisierte sich im Vergleich zu den perhalogenierten Anionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (X = F-I) eine Zunahme der Stabilität gegen oxidative Prozesse durch Einführung von deaktivierenden, elektronenziehenden Substituenten heraus. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zeigten,



dass vor allem die  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  und  $-\text{SCN}$  Funktionen eine Erhöhung der Elektronenbindungsenergien um bis zu 0.45 eV bewirken. Dabei schien die benötigte Energie zur Entfernung eines Elektrons durch den Einfluss der Sulfogruppe am stärksten zu steigen. Wurden hingegen Anionen mit aktivierenden, elektronenschiebenden Substituenten, wie der Aminofunktion, untersucht, zeigten diese eine Anhebung des HOMO's, was in niedrigeren Elektronenbindungsenergien resultierte. Die gezielte Funktionalisierung in einer Position führte nicht nur in der Gasphase zu größerer Oxidationsstabilität, sondern ebenfalls in Lösung. Cyclovoltammetrische Messungen in flüssigem Schwefeldioxid zeigten im Fall der nitrosubstituierten Cluster deutlich höhere Oxidationspotenziale als die herkömmlichen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  Anionen. Die Spannung, bei welcher die Anionen oxidiert werden, konnte durch die Einführung der  $-\text{NO}_2$  Gruppe um bis zu 0.31 V gegen  $\text{Fc}^{0/+}$  gesteigert werden. Für das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  konnte ein Potenzial von  $E_p^a = 2.45$  V ermittelt werden, was das bisher höchste je gemessene Oxidationspotenzial für ein *closo*-Dodecaborat ist.

Zudem zeigten einige der dargestellten Anionen Abspaltungsreaktionen bei thermischer Behandlung. Bei Erhitzen der nitro- und sulfosubstituierten *closo*-Dodecaborate auf Temperaturen bis 300 °C konnte die Abspaltung von kleineren Gasmolekülen beobachtet werden. So eliminieren die  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NO}_2)]^{2-}$  Anionen bei genügend hoher Aktivierungsenergie gasförmiges, Stickstoffmonoxid  $\text{NO}^*$ , was durch thermogravimetrische Analyse gezeigt werden konnte. Dabei sank die Temperatur  $T_{\text{Onset}}$ , an welcher die Spaltung stattfand, bei größer werdenden Halogensubstituenten (von Fluor nach Brom), was durch die niedrigeren Aktivierungsenergien quantenchemisch und die geringere freiwerdende Energie anhand von DSC-Messungen nachvollzogen werden konnte. Zurück blieben die sauerstofflokalisierten Radikalanionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{O}]^{2\cdot-}$ , dessen Hydrolyseprodukt  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{OH})]^{2-}$  durch formale  $\text{H}^+$ -Abstraktion im Rückstand nachgewiesen wurde. Hochauflösende Massenspektrometrie bestätigte die Bildung der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{O}]^{2\cdot-}$  Radikale nach der  $\text{NO}^*$ -Spaltung durch Anregung auch in der Gasphase. Der Mechanismus der Gaseliminierung erfolgt über einen dreigliedrigen (B-O-N) Übergangszustand und konnte quantenchemisch aufgeklärt und durch experimentelle Massenspektren und IRPD-Spektren, wie beispielsweise über die Bildung des Intermediates  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{ONO})]^{2-}$ , validiert werden. Die Bildung des hochreaktiven Sauerstoffradikals lässt zukünftig noch weitere Möglichkeiten für interessante Gasphasenreaktionen offen.

Analog dazu zeigten die Sulfoderivate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$  ebenfalls die Eigenschaft, sowohl thermisch, als auch in der Gasphase das kleine Gasmolekül Schwefeldioxid zu verlieren. Im Unterschied zu den nitrosubstituierten Anionen wurde jedoch ein geradelektronisches Gas abgespalten, weshalb kein Radikal, sondern direkt das Dianion  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{OH})]^{2-}$  zurückblieb.

Aufgrund von höheren Aktivierungsenergien, fand die Abspaltung des  $\text{SO}_2$  bei leicht höheren Temperaturen als die  $\text{NO}^\bullet$ -Eliminierung statt. Der Mechanismus wurde anhand von Gasphasenberechnungen ebenfalls über einen dreigliedrigen Ring, in diesem Fall B-S-O, postuliert. Die neuen formamidosubstituierten Dianionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NHC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$  zeigten zwar thermisch keinerlei Reaktion, konnten jedoch in der Gasphase durch gezielte Anregung zum  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust getrieben werden. Dabei blieb die ebenfalls an Dodecaboraten unbekannte Isocyanogruppe  $-\text{NC}$  unter Bildung der Isonitrile  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NC})]^{2-}$  zurück, was aktuell noch genauer erforscht wird.

Zusammenfassend konnte eine große Anzahl an bisher unbekanntem mono-, di- und trianionischen *closo*-Dodecaboraten synthetisiert und charakterisiert werden. Einige der untersuchten Anionen zeigten verbesserte Eigenschaften hinsichtlich ihrer Oxidationsstabilität, was sie im Vergleich zu den herkömmlichen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  Anionen zu geeigneteren Alternativen für diverse Anwendungen wie in der Batterieforschung, Stabilisierung von reaktiven Kationen oder Gasphasenreaktionen macht. Zudem war die Eigenschaft, kleinere Gasmoleküle bei thermischen Erhitzen oder durch Anregung in der Gasphase zu verlieren, bisher für *closo*-Dodecaborate unbekannt und könnte zukünftig weitere Forschungsgebiete erschließen.

Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit könnten in Zukunft weitere Reaktionen der Dodecaborate durchgeführt werden. Die Anbringung des neuen Formamido-Substituenten ( $-\text{NHC}(\text{O})\text{H}$ ) an Dodecaboraten liefert ein unsubstituiertes bzw. unalkyliertes Carbonylkohlenstoffatom, welches prädestiniert für nukleophile Angriffe ist. Auf diesem Weg könnten weitere Funktionalisierungsreaktionen mit geeigneten Nucleophilen erfolgen, um die Gruppe zu derivatisieren. Außerdem war die Bildung des durch Disulfidbrücken verbrückten Tetraanions  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{SSB}_{12}\text{I}_{11}]^{4-}$  als Nebenprodukt bei der vollständigen Iodierung zur Darstellung des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$  interessant. Dieses lag in massenspektrometrischen Analysen sowohl als  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{SSB}_{12}\text{I}_{11}]^{4-}$ , als auch als oxidiertes Radikal  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{SSB}_{12}\text{I}_{11}]^{3\bullet}$  vor, was auf eine interessante Redoxchemie dieses Anions schließen lässt. Möglicherweise könnte eine Periodierung des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{SH}]^{2-}$  eine gezieltere Synthese für das verbrückte Dodecaborat sein. Schließlich lassen auch die Bestimmungen der Elektronenbindungsenergien der monofunktionalisierten, undecahalogenierten Dodecaborate weiteren Raum für Untersuchungen. Beispielsweise könnten künftig *closo*-Dodecaborate des Typs  $[\text{B}_{12}\text{X}_{10}\text{Y}_2]^{2-}$  ( $\text{X}$  = Halogen;  $\text{Y}$  = funktionelle Gruppe) berechnet oder synthetisiert und ihre Elektronenbindungsenergien bestimmt werden. Dabei wäre interessant, inwieweit sich die Bindungsenergie des äußersten Elektrons durch zwei funktionelle Gruppen im Vergleich zu einer verändert bzw. wie sich der Einfluss der funktionellen Gruppen bei einer Mehrfachsubstitution fortsetzt.

## 10. Experimenteller Teil

### 10.1 Allgemeines

#### 10.1.1 Arbeitstechniken

Die Synthesen mit verflüssigtem Schwefeldioxid als Lösungsmittel wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss an einer Vakuumlinie (Schlenktechnik) durchgeführt. Als Reaktionsgefäße wurden Doppelschlenkgefäße mit J. Young-Ventilen und integrierter Glasfritte verwendet (siehe Abbildung 147).



Abbildung 147: Doppelschlenkgefäß mit J. Young-Ventilen und integrierter Glasfritte.

Dabei wurden die verwendeten Lösungsmittel über die Vakuumlinie in die Reaktionsgefäße kondensiert. Das Vorbereiten der NMR-Proben fand ebenfalls in der Glovebox unter  $N_2$ -Atmosphäre statt, wobei die Proben in NMR-Röhrchen mit J. Young-Hähnen überführt wurden. Einige luftempfindliche Verbindungen wurden in einer Glove-Box ( $O_2 < 5$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm) unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Die Reaktionen unter hohen Drücken wurde in speziellen, dickwandigen Hochdruckgefäßen (15 und 48 ml) der Firma Synthware® bei 180 °C durchgeführt (siehe Abbildung 148). Diese bestehen aus Borosilikatglas, besitzen ein Innengewinde mit passender PTFE-Verschlusskappe und werden mit einem Viton® O-Ring abgedichtet.



**Abbildung 148:** Dickwandiges Glasgefäß der Firma Synthware® (15 ml Fassungsvermögen) mit PTFE-Verschlusskappe und Viton® O-Ring Dichtung.

Nach Verschließen des Hochdruckgefäßes wurde ein Berst Schild während der gesamten Reaktion genutzt, um einen Schutz bei möglicher Explosion des Gefäßes zu bieten. Das Reaktionsgemisch wurde stets vor dem Öffnen des Reaktionsgefäßes auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Hochdruckgefäße wurden bis zu einem Maximum von einem Drittel des Füllvolumens befüllt.

### 10.1.2 Quantenchemische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen von Strukturparametern, Gasphasenreaktionsenthalpien (bei 298 K), und Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 16 Revision A.03<sup>[167]</sup> und Gaussian 09 Revision D.01<sup>[168]</sup> mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) vorgenommen, wobei das genutzte Funktional (PBE1PBE<sup>[169]</sup>) und der Basissatz (def2-TZVPP<sup>[170]</sup>) im Programmpaket enthalten waren. Die Ergebnisse mit beiden unterschiedlichen Programmversionen (G09 und G16) wurden verglichen und stellten sich als identisch heraus. Die meisten berechneten Strukturen sind Minima auf der Energiehyperfläche (ausgenommen Übergangszustände und einige Strukturen), was die Abwesenheit von imaginären Frequenzen beweist. Die angegebenen Punktgruppe wurden aus den Output-Files nach abgeschlossener Strukturoptimierung entnommen. Eine empirische Dispersionkorrektur wurde in einigen Fällen mit EmpiricalDispersion=GD3BJ berücksichtigt.<sup>[171]</sup> Natural bond orbital



(NBO) Berechnungen Version 3.1 waren ebenfalls im Programmpaket implementiert.<sup>[172]</sup> Berechnete Übergangszustände wurden anhand von IRC Berechnungen (intrinsic reaction coordinate) als wahre Maxima identifiziert.

Die freien Energien in H<sub>2</sub>O wurden durch single-point-Berechnungen unter Nutzung des Polarizable Continuum Model (PCM) mit der integral equation formalism Variante (IEFPCM) erhalten, wobei das Lösungsmittel als „Water“ im Programmpaket enthalten war.<sup>[173]</sup> Dafür wurden die optimierten Geometrien der Gasphasenberechnungen und deren Korrekturterme genutzt.

Die Visualisierung der berechneten Strukturen erfolgte mit dem Programm Chemcraft 1.8.<sup>[174]</sup>

### 10.1.3 Verwendete Chemikalien

**Lösungsmittel:** Als Lösungsmittel wurden Acetonitril (HPLC, VWR Chemicals), wasserfreies Acetonitril (Acros Organics) Schwefeldioxid (99.8 %, Schick) getrocknet über CaH<sub>2</sub> (90-95 %, Merck), Dichlormethan (VWR), Chloroform (Fisher Scientific), 1,2-Dichlorethan (Alfa Aesar), Tetrachlorethan (Alfa Aesar), Diethylether (Roth), wasserfreies Dimethylformamid (Acros Organics), Dimethylsulfoxid (Roth), Ethanol (Roth), Methanol (VWR) und Hexan (VWR) genutzt. Für die Kernspinresonanzspektroskopie wurden CD<sub>3</sub>CN (Deutero) und D<sub>2</sub>O (Deutero) ohne weitere Aufarbeitung als Lösungsmittel genutzt.

**Reagenzien:** Als Reagenzien wurden SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Aldrich), F<sub>2</sub> (100 %, Solvay), Br<sub>2</sub> (Acros), Cl<sub>2</sub> (Gerling, Holz + Co), I<sub>2</sub> (99.8 %, Roth), ICl (Alfa Aesar), Dimethylcarbamoylchlorid (Aldrich), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 %, Carl Roth GmbH), Brombenzol (Merck), 1,2-Dichlorbenzol (Aldrich), 1,2,3-Dichlorbenzol (Sigma Aldrich), Pentachlorbenzol (Sigma Aldrich), 1,2-Difluorbenzol (Fluoro Chem), 1,2,3-Trifluorbenzol (abcr), Pentafluorbenzol (Alfa Aesar), Thiophenol (Aldrich), NaCN (Sigma Aldrich), KCN (Sigma Aldrich), KSCN (Sigma), KI (VWR), N,N,N',N'-Tetramethylformamidiniumchlorid (Aldrich) und AlBr<sub>3</sub> (Alfa Aesar) ohne weitere Aufarbeitung genutzt.

**Fällungsreagenzien:** CsCl (Carl Roth), Et<sub>3</sub>N·HCl (abcr GmbH), [N(*n*Bu)<sub>4</sub>]Br (EGA-Chemicals), PPh<sub>4</sub>Cl (abcr GmbH), [MePPh<sub>3</sub>]Br (Acros), [NMe<sub>4</sub>]Cl (98+ %, Fluka).

**Säuren und Basen:** NaH (60 % Dispersion, Merck), KOH (85 %, Grüssing GmbH), CsOH·H<sub>2</sub>O (Acros), Ba(OH)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> (Sigma Aldrich), HCl (37 %, Acros Organics), HBr (Alfa Aesar).

## 10.1.4 Verwendete Geräte

**Schwingungsspektroskopie:** IR-Spektren unter inerten Bedingungen wurden in einer Glovebox ( $N_2$ -Atmosphäre) unter Verwendung einer Diamant-ATR-Einheit an einem Bruker Alpha P FT-IR-Spektrometer in einem Wellenzahlbereich von  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Unter nicht inerten Bedingungen wurden die Messungen an einem Bruker VERTEX 70 Spektrometer mit einer Diamant-ATR-Einheit im gleichen Wellenzahlbereich durchgeführt. Raman-Spektren von luftempfindlichen und luftstabilen Verbindungen wurden an einem Bruker MultiRam Spektrometer im Bereich von  $100-3600\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

**NMR-Spektroskopie:** Für die Kernspinresonanz-Messungen (NMR) wurde ein Bruker Avance 400 sowie ein Bruker Avance III 600 Spektrometer verwendet. Diese verwenden die folgenden Probenköpfe: 5 mm Breitband-Inversmesskopf mit automatischer Frequenzabstimmung, 5 mm QNP-Messkopf ( $^1H/^{13}C/^{31}P$ ), 5 mm Breitband-Inversmesskopf. Die Messungen wurden von den hausinternen Mitarbeitern durchgeführt. Die folgenden Tabellen zeigen die verwendeten Resonanzfrequenzen der vermessenen Kerne:

**Tabelle 30:** Resonanzfrequenzen und Standards des Bruker Avance 400 und Avance II 600 Spektrometers.

Gerät	Kern	Resonanzfrequenz [MHz]	Standard
Bruker Avance 400	$^1H$	400.13	$Si(CH_3)_4$
	$^{11}B$	128.38	$BF_3 \cdot OEt_2$
	$^{13}C$	100.63	$Si(CH_3)_4$
	$^{19}F$	376.42	$CFCl_3$
	$^{31}P$	161.98	$H_3PO_4$ (85 %)
Bruker Avance III 600	$^1H$	600.13	$Si(CH_3)_4$
	$^{11}B$	192.59	$BF_3 \cdot OEt_2$
	$^{13}C$	150.92	$Si(CH_3)_4$
	$^{31}P$	242.92	$H_3PO_4$ (85 %)

**Massenspektrometrie:** Massenspektren wurden an einem Bruker Daltonics micrOTOF ausgerüstet mit einem Agilent 1100 series (LC) Flüssigchromatograph und direkter Einspritzung gemessen. Die Feststoffproben wurde in Acetonitril oder Wasser gelöst. Die Messungen wurden von den hausinternen Mitarbeitern durchgeführt.

**IRPD-Spektroskopie:**<sup>[110]</sup> IRPD-Experimente wurde mittels 6 K ion trap triple Massenspektrometer am Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie in Leipzig von K. ASMIS und Mitarbeiter durchgeführt.<sup>[175]</sup>



**Photoelektronenspektroskopie:**<sup>[110]</sup> Die Photoelektronenexperimente wurden mit einer Apparatur bestehend aus einer Elektrospray-Ionisierungsquelle (ESI), einer temperaturgesteuerten, kryogenen Ionenfalle und einem TOF-Photoelektronenspektrometer (Time of Flight) für magnetische Flaschen von X. WANG am Pacific Northwest National Laboratory in Richland, USA durchgeführt.

**Cyclovoltammetrie:** Cyclovoltammogramme (CV) wurden bei Temperaturen unterhalb 243 K in 1-4 mM Lösungen in flüssigem Schwefeldioxid erhalten. Die Proben enthielten 0.1M  $[N(nBu)_4][AsF_6]$  als Leitsalz. Die CV's wurden unter Nutzen eines Metrohm PGSTAT 101 Potentiostaten gemessen. Das Messzellendesign war eine konventionelle Dreielektrodenanordnung mit einer 2.0 mm dicken (Durchmesser) Platin-Arbeits Elektrode, einem Platindraht-Hilfsmittel und einer Silberdraht Quasireferenzelektrode. Die CV's wurden bei einer Scanrate von 0.1 Volt pro Sekunde erhalten. Alle gemessenen Potenziale wurden gegen das formale Potenzial  $E_{Fc^{0/+}}^0$  des Redox-Paares  $Fc^{0/+}$ . Ferrocen konnte aufgrund der stark oxidierenden Eigenschaften des Analyten nicht als interner Standard genutzt werden. Da Ferrocen sich jedoch ideal in  $SO_2$  verhält, wurden die Spektren für das Redox-Paar  $Fc^{0/+}$  gegen die Ag-Pseudoreferenzelektrode kalibriert, wie zuvor beschrieben.<sup>[49,176]</sup>

**Thermische Analyse:** Thermogravimetrische Analysen (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurden gleichzeitig unter Nutzung eines Netzsch STA 449 F5 Jupiter Messgerätes erhalten. Die Experimente wurden von BJÖRN B. BEELE<sup>[110]</sup> in 40 ml Aluminiumtiegel durchgeführt, welche mit Aluminiumdeckeln verschlossen wurden. Die Proben wurden von 25 bis 450 °C mit einer Erhitzungsrate von 5 K min<sup>-1</sup> in einer Stickstoffatmosphäre mit konstantem Stickstofffluss von 25 ml min<sup>-1</sup> während der Messung erhitzt.

**Kristallstruktur-Bestimmung:** Röntgenografische Untersuchungen an Einkristallen wurden an einem Oxford Diffraction Gemini E Ultra Diffraktometer mit einem EOS CCD Flächendetektor und einem Vier-Kreis-Kappa-Goniometer mit Mo-K $\alpha$ - (0.71073 Å) und Cu-K $\alpha$ -Strahlung (1.54184 Å) durchgeführt. Die Datenreduktion, Skalierung und empirische Absorptionskorrektur erfolgten mithilfe des Programmes CrysAlis Pro.<sup>[177]</sup> Die Einkristalle wurden in einem perfluorierten Öl bei Raumtemperatur bis ca. -30 °C ausgewählt und auf einem Cryo-Loop aufgebracht. Die Messungen fanden bei T = 150 K oder bei T = 293 K statt. Alle Strukturen wurden mittels direkter Methoden (SHELXS) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  (SHELXL) verfeinert.<sup>[178]</sup> Die Strukturauflösung und -verfeinerung erfolgten mit dem Programmpaket Olex2.<sup>[179]</sup> Alle Atome ungleich

Wasserstoff wurden dabei anisotrop verfeinert. Thermische Ellipsoide für Nichtwasserstoffatome zeigen einen Wahrscheinlichkeitsbereich von 50 %, wobei die Wasserstoffatome mit einem festen Radius visualisiert sind. Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 3.0.<sup>[180]</sup>

## 11. Anhang

Energetische Daten und kartesische Koordinaten der quantenchemisch berechneten Strukturen sowie die Koordinaten der diskutierten Kristallstrukturen stehen in elektronischer Form auf dem beigelegten Datenträger zur Verfügung.

## 11.1 Kristallstrukturdaten

Tabelle 31: Kristallographische Daten, Teil 1.

	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{N}(\text{nBu})_4]_2 [\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NO}_2)]$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NO}_2)] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
Formel	$\text{C}_4\text{H}_6\text{B}_{12}\text{Cs}_2\text{F}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{75}\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{Cs}_2\text{N}_3\text{O}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NO}_2\text{P}_2$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{Cs}_2\text{N}_3\text{O}_2$
CCDC Nr	2009135	2009136	2009137	2009138	2009139
<i>M</i>	732.66	1580.71	1401.07	1733.48	913.61
Temperatur / K	150(1)	150(1)	150(1)	150(1)	150(1)
Kristallsystem	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$I2/m$	$P\bar{1}$	$I2/m$
<i>a</i> /pm	826.96(4)	1159.78(5)	1022.86(3)	1159.60(5)	988.36(3)
<i>b</i> /pm	891.86(5)	1257.85(5)	1198.24(3)	1178.46(5)	1162.57(4)
<i>c</i> /pm	1599.60(8)	2131.85(7)	1256.70(4)	1286.45(6)	1208.69(4)
$\alpha$ /°	87.492(4)	74.314(3)	90	70.881(4)	90
$\beta$ /°	88.588(4)	81.473(3)	90.102(3)	72.480(4)	98.974(3)
$\gamma$ /°	62.586(5)	77.312(3)	90	66.648(4)	90
<i>U</i> /nm <sup>3</sup>	1.04626(10)	2.9080(2)	1.52086(8)	1.49496(13)	1.37183(8)
<i>Z</i>	2	2	2	1	2
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	3.590	7.611	16.834	7.462	3.743
Anzahl von ges. Daten	9331	25895	6227	15389	3394
Anzahl von einzigart. Daten	4786	11111	1724	6922	1668
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0166	0.0334	0.0292	0.0274	0.0237
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) <sup>a</sup>	0.0204, 0.0484	0.0398, 0.0976	0.0280, 0.0693	0.0301, 0.0671	0.0241, 0.0544
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0233, 0.0496	0.0542, 0.1046	0.0318, 0.0708	0.0449, 0.0719	0.0286, 0.0569

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$$

Tabelle 32: Kristallographische Daten, Teil 2.

	[HNEt <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )] · 2 CH <sub>3</sub> CN	Cs <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )] · 4 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )]	[Ba(CH <sub>3</sub> CN) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O)] [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NO <sub>2</sub> )] · CH <sub>3</sub> CN · OEt <sub>2</sub>
Formel	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> Cs <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>39</sub> B <sub>12</sub> BaCl <sub>11</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
CCDC Nr	2009140	2009141	2009142	2009143
<i>M</i>	852.18	1144.01	1244.42	1164.64
Temperatur / K	150(1)	150(1)	149.95(10)	150(1)
Kristallsystem	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	<i>I</i> 2/m	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> /pm	1203.87(5)	989.88(5)	1502.18(9)	2637.33(7)
<i>b</i> /pm	1190.10(5)	1036.79(6)	1018.16(6)	1512.44(3)
<i>c</i> /pm	1474.56(7)	1045.69(6)	1829.11(11)	2751.96(8)
$\alpha$ /°	90	73.380(5)	90	90
$\beta$ /°	11.9010(5)	73.707(5)	100.718(6)	107.749(3)
$\gamma$ /°	90	89.224(5)	90	90
<i>U</i> /nm <sup>3</sup>	2.06945(16)	0.98446(10)	2.7487(3)	10.4545(5)
<i>Z</i>	2	1	2	8
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ )/mm <sup>-1</sup>	0.764	2.839	0.656	1.361
Anzahl von ges. Daten	8611	16402	16931	28319
Anzahl von einzigart. Daten	2584	4786	6518	12107
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0236	0.0405	0.0451	0.0273
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) <sup>a</sup>	0.0481, 0.1305	0.0319, 0.0616	0.0460, 0.0850	0.0438, 0.1027
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0573, 0.1389	0.0461, 0.0669	0.0794, 0.0972	0.0602, 0.1123

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$$

Tabelle 33: Kristallographische Daten, Teil 3.

	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> (NCO)] · CH <sub>3</sub> CN	Cs <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> (NCO)]	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> (NHC(O)NMe <sub>2</sub> )]	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> (NCO)]	[MePPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NCO)]
Formel	C <sub>51</sub> H <sub>54</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub>	CH <sub>11</sub> B <sub>12</sub> Cs <sub>2</sub> NO	C <sub>51</sub> H <sub>47</sub> B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>40</sub> B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> NOP <sub>2</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>36</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> NOP <sub>2</sub>
CCDC Nr	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
<i>M</i>	902.62	448.65	1104.56	1059.48	1116.30
Temperatur / K	150.00(10)	150.00(10)	150.00(10)	150.00(10)	149.96(11)
Kristallsystem	triclinic	orthorhombic	orthorhombic	triclinic	triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Ama</i> 2	<i>Fdd</i> 2	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /pm	1044.59(4)	1016.07(4)	1318.41(5)	992.49(4)	996.23(3)
<i>b</i> /pm	1065.25(5)	1399.09(6)	4603.16(18)	1195.73(5)	1017.56(4)
<i>c</i> /pm	2383.33(9)	947.66(3)	1803.75(5)	2227.95(9)	1253.36(5)
$\alpha$ /°	82.752(3)	90	90	86.490(3)	87.586(3)
$\beta$ /°	89.393(3)	90	90	83.902(4)	81.414(3)
$\gamma$ /°	73.668(4)	90	90	68.728(4)	77.586(3)
<i>U</i> /nm <sup>3</sup>	2.52384(19)	1.34716(9)	10.9467(7)	2.44919(19)	1.22688(8)
<i>Z</i>	2	4	8	2	1
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ )/mm <sup>-1</sup>	0.126	5.377	0.157	0.172	0.724
Anzahl von ges. Daten	24582	1909	11949	23326	11419
Anzahl von einzigart. Daten	10817	1168	4864	11402	5652
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0281	0.0290	0.0243	0.0222	0.0198
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) <sup>a</sup>	0.0686, 0.1574	0.0195, 0.0419	0.0941, 0.2572	0.0393, 0.0925	0.0312, 0.0769
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0814/0.1626	0.0212, 0.0426	0.1123, 0.2831	0.0559, 0.1023	0.0378, 0.0810

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$ ; <sup>b</sup> Bisher noch nicht in der CCDC-Datenbank hinterlegt.

Tabelle 34: Kristallographische Daten, Teil 4.

	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NHC(O)H)]	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> (NHC(O)H)]	[(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CH][B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> (N HCHNMe <sub>2</sub> )]	[PPh <sub>4</sub> ][B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> (NH CHNMe <sub>2</sub> )]· 3 CH <sub>3</sub> CN	[PPh <sub>4</sub> ][B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (NHCHNMe <sub>2</sub> )]· 1.5 CH <sub>3</sub> CN
Formel	C <sub>49</sub> H <sub>42</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> NOP <sub>2</sub>	C <sub>48.8</sub> H <sub>41.6</sub> B <sub>12</sub> Br <sub>11.2</sub> N <sub>0.8</sub> O <sub>0.8</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>23</sub> B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> N <sub>5</sub> P	C <sub>25</sub> H <sub>30.5</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> N <sub>3.5</sub> P
CCDC Nr	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>
<i>M</i>	1242.44	1736.86	514.02	873.36	930.67
Temperatur / K	150.00(10)	149.98(10)	149.96(11)	149.96(11)	149.98(10)
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /pm	1515.58(10)	1539.17(7)	932.47(7)	1036.90(5)	1541.01(6)
<i>b</i> /pm	1019.67(5)	1031.85(4)	967.54(6)	1101.02(5)	1646.68(6)
<i>c</i> /pm	1824.15(11)	1852.55(7)	1307.39(9)	1923.49(10)	1831.48(8)
$\alpha$ /°	90	90	94.790(6)	95.971(4)	88.984(3)
$\beta$ /°	101.520(6)	101.709(4)	93.948(6)	98.837(4)	65.719(4)
$\gamma$ /°	90	90	109.264(7)	105.675(4)	86.636(3)
<i>U</i> /nm <sup>3</sup>	2.7622(3)	2.8810(2)	1.10374(14)	2.06459(18)	4.2290(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2	4
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ )/mm <sup>-1</sup>	0.652	7.885	0.151	0.151	0.787
Anzahl von ges. Daten	28381	17415	9845	19.688	32478
Anzahl von einzigart. Daten	28381	6869	4981	9592	17822
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0702	0.0309	0.0195	0.0270	0.0297
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) <sup>a</sup>	0.0715, 0.1742	0.0417, 0.0850	0.0566, 0.1394	0.0525, 0.1187	0.0450, 0.1030
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1206, 0.2010	0.0667, 0.0943	0.0773, 0.1531	0.0685, 0.1260	0.0700, 0.1171

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$ ; <sup>b</sup> Bisher noch nicht in der CCDC-Datenbank hinterlegt.

Tabelle 35: Kristallographische Daten, Teil 5.

	Cs <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> (SCN)]	Cs <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>10.6</sub> H <sub>0.4</sub> (SCN)]·2 CH <sub>3</sub> CN	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (SCN)]	Cs <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> I <sub>11</sub> (SCN)]·2 CH <sub>3</sub> CN
Formel	CH <sub>11</sub> B <sub>12</sub> Cs <sub>2</sub> NS	C <sub>5</sub> H <sub>6.39</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>10.62</sub> Cs <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S	C <sub>49</sub> H <sub>40</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> NP <sub>2</sub> S	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> B <sub>12</sub> Cs <sub>2</sub> I <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S
CCDC Nr	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>
<i>M</i>	464.71	912.42	1256.49	1931.63
Temperatur / K	150(1)	149(1)	301(3)	150(1)
Kristallsystem	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>I2/m</i>
<i>a</i> /pm	1435.30(3)	971.03(4)	1326.85(7)	1066.37(2)
<i>b</i> /pm	1011.60(3)	2305.25(11)	1234.10(5)	1252.00(3)
<i>c</i> /pm	950.73(3)	1258.60(7)	1925.93(12)	1367.23(3)
$\alpha$ /°	90	90	90	90
$\beta$ /°	90	97.610(5)	110.086(6)	99.352(2)
$\gamma$ /°	90	90	90	90
<i>U</i> /nm <sup>3</sup>	1.38042(6)	2.7925(2)	2.961.8(3)	1.80112(7)
<i>Z</i>	4	4	2	2
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ )/mm <sup>-1</sup>	5.392	3.708	0.641	11.517
Anzahl von ges. Daten	5901	15269	11008	4454
Anzahl von einzigart. Daten	1743	6520	5430	1934
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0221	0.0218	0.0263	0.0192
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) <sup>a</sup>	0.0206, 0.0499	0.0512, 0.1328	0.0499, 0.1078	0.0299, 0.0742
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0230, 0.0509	0.0658, 0.1443	0.0950, 0.1227	0.0342, 0.0762

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$ ; <sup>b</sup> Bisher noch nicht in der CCDC-Datenbank hinterlegt.

Tabelle 36: Kristallographische Daten, Teil 6.

	[HNEt <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [NMe <sub>4</sub> ][B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (SO <sub>3</sub> )]	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> (SO <sub>3</sub> H)]	[HNEt <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> (SO <sub>3</sub> )]· CH <sub>3</sub> CN	[PPh <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> (SO <sub>3</sub> )]· CH <sub>3</sub> CN
Formel	C <sub>64</sub> H <sub>176</sub> B <sub>48</sub> Cl <sub>144</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>41</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	C <sub>20</sub> H <sub>51</sub> B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>74</sub> H <sub>63</sub> B <sub>12</sub> Br <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>3</sub> S
CCDC Nr	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>
<i>M</i>	3513.08	1279.48	1436.44	2147.95
Temperatur / K	150(1)	150(1)	149.9(2)	150(1)
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Cc</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> /pm	1046.05(3)	1505.80(5)	2371.08(15)	2295.30(4)
<i>b</i> /pm	1780.12(5)	1034.27(3)	1087.17(5)	1918.84(4)
<i>c</i> /pm	2130.69(5)	1831.66(6)	1938.90(12)	3818.53(7)
<i>α</i> /°	90	90	90	90
<i>β</i> /°	91.390(2)	101.027(3)	111.130(7)	90
<i>γ</i> /°	90	90	90	90
<i>U</i> /nm <sup>3</sup>	3.96637(19)	2.79997(16)	4.6620(5)	16.8180(5)
<i>Z</i>	1	2	4	8
<i>μ</i> (Mo-K <sub>α</sub> )/mm <sup>-1</sup>	0.851	0.683	9.528	5.368
Anzahl von ges. Daten	23038	16202	22443	73903
Anzahl von einzigart. Daten	8146	6568	9207	16487
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0570	0.0224	0.0392	0.0606
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (I>2σ(I)) <sup>a</sup>	0.0473, 0.0978	0.0328, 0.0770	0.0514, 0.1168	0.0445, 0.0886
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0703, 0.1055	0.0451, 0.0848	0.0580, 0.1208	0.0724, 0.0954

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$ ; <sup>b</sup> Bisher noch nicht in der CCDC-Datenbank hinterlegt.

Tabelle 37: Kristallographische Daten, Teil 7.

	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{1.8}\text{Cl}_{3.2})]$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$
Formel	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{B}_{12}\text{Cl}_3\text{Cs}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{B}_{12}\text{Cl}_{13}\text{Cs}_2\text{N}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{1.8}\text{B}_{12}\text{Cl}_{14.2}\text{Cs}_2$	$\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{B}_{12}\text{Cl}_{14}\text{P}_2$
CCDC Nr	$\text{\_b}$	$\text{\_b}$	$\text{\_b}$	$\text{\_b}$
<i>M</i>	587.05	1013.38	972.80	1377.83
Temperatur / K	150.00(10)	149.99(10)	149.98(10)	150.00(10)
Kristallsystem	triclinic	monoclinic	orthorhombic	triclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/m$	$Pnma$	$P\bar{1}$
<i>a</i> /pm	786.90(9)	976.84(4)	1328.48(6)	1180.23(5)
<i>b</i> /pm	795.79(7)	1151.82(4)	1251.49(4)	1301.32(5)
<i>c</i> /pm	1779.44(15)	1605.77(6)	1659.15(6)	2222.93(8)
$\alpha$ /°	87.316(7)	90	90	81.877(3)
$\beta$ /°	87.595(8)	93.020(4)	90	79.295(3)
$\gamma$ /°	61.739(10)	90	90	67.711(4)
<i>U</i> /nm <sup>3</sup>	0.98015(18)	1.80421(12)	2.75846(18)	3.0946(2)
<i>Z</i>	2	2	4	2
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	4.112	2.994	4.022	0.713
Anzahl von ges. Daten	7913	9967	9241	27356
Anzahl von einzigart. Daten	4166	4413	3419	11676
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0426	0.0192	0.0346	0.0523
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) <sup>a</sup>	0.0650, 0.1502	0.0484, 0.1190	0.0411, 0.0693	0.0640, 0.1354
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0796, 0.1577	0.0556, 0.1226	0.0634, 0.0753	0.1273, 0.1607

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$ ; <sup>b</sup> Bisher noch nicht in der CCDC-Datenbank hinterlegt.

**Tabelle 38:** Kristallographische Daten, Teil 8.

	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.5}\text{H}_{0.5}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10.7}\text{H}_{0.3}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)]$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)]$
Formel	$\text{C}_{10}\text{H}_{8.5}\text{B}_{12}\text{Br}_{10.5}\text{Cl}_3\text{Cs}_2\text{N}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{2.3}\text{B}_{12}\text{Br}_{10.7}\text{Cl}_3\text{Cs}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{B}_{12}\text{Cl}_3\text{Cs}_2\text{I}_{11}\text{N}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_{12}\text{Cs}_2\text{S}$
CCDC Nr	$_{-b}$	$_{-b}$	$_{-b}$	$_{-b}$
$M$	1494.87	1431.31	2095.03	515.79
Temperatur / K	293(2)	149.97(10)	149.96(11)	149.98(10)
Kristallsystem	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/m$	$Pnma$	$P2_1/m$	$C2/c$
$a/\text{pm}$	1014.95(3)	1355.77(7)	1066.93(3)	1128.16(4)
$b/\text{pm}$	1194.18(3)	1296.93(5)	1236.67(4)	1254.21(4)
$c/\text{pm}$	1649.41(5)	1707.94(8)	1695.74(6)	2434.58(8)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	90
$\beta/^\circ$	93.079(3)	90	93.830	100.224(3)
$\gamma/^\circ$	90	90	90	90
$U/\text{nm}^3$	1.99625(10)	3.0031(2)	2.23243(12)	3.39008(19)
$Z$	2	4	2	8
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	12.512	16.935	9.434	4.401
Anzahl von ges. Daten	10076	8954	12767	8198
Anzahl von einzigart. Daten	4444	3393	5480	3938
$R_{\text{int}}$	0.0299	0.0468	0.0259	0.0343
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ ) <sup>a</sup>	0.0619, 0.1240	0.0499, 0.0975	0.0585, 0.1199	0.0425, 0.0987
$R_1, wR_2$ (alle Daten)	0.0745, 0.1274	0.0819, 0.1054	0.0664, 0.1232	0.0552, 0.1066

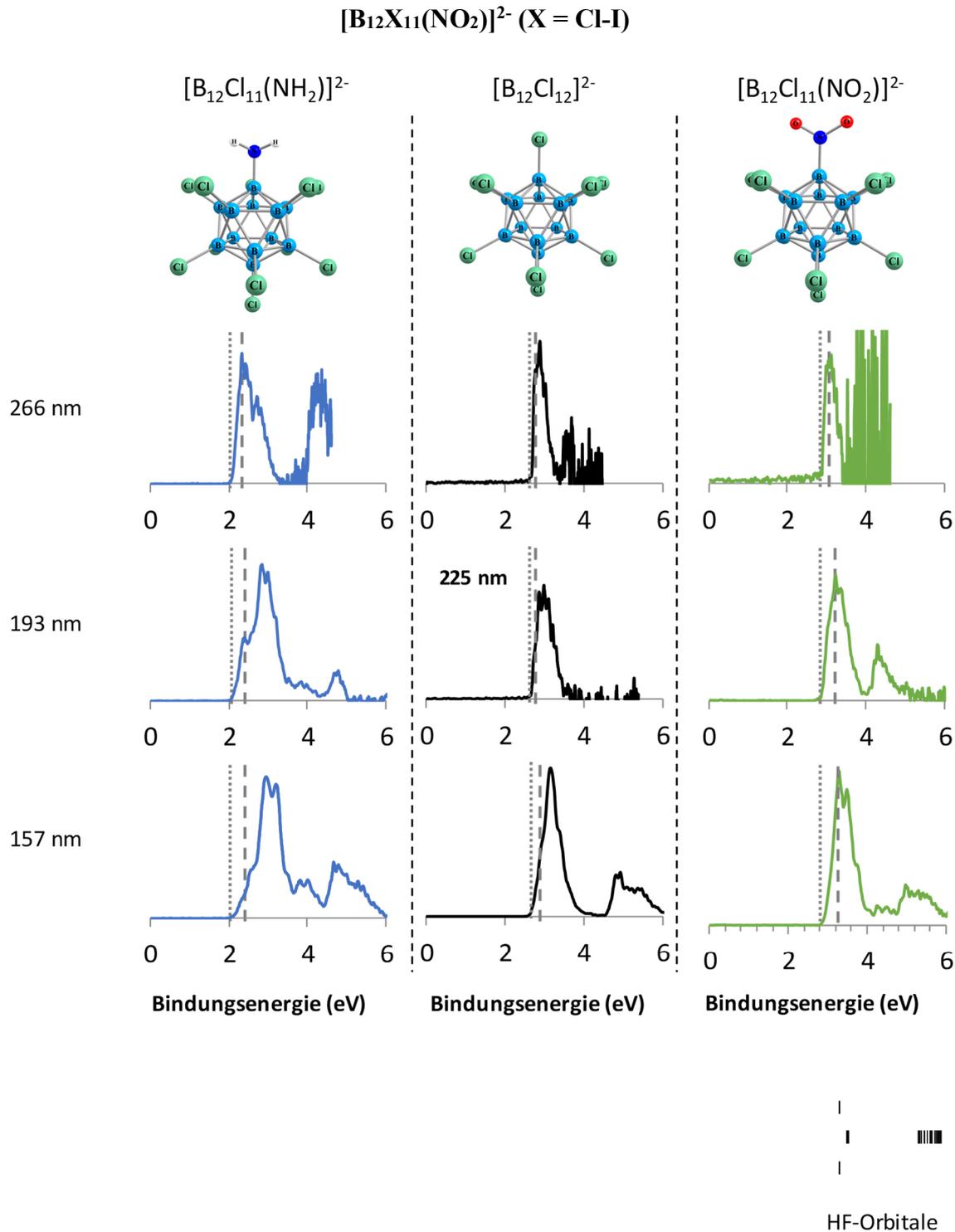
<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$ ; <sup>b</sup> Bisher noch nicht in der CCDC-Datenbank hinterlegt.

Tabelle 39: Kristallographische Daten, Teil 9.

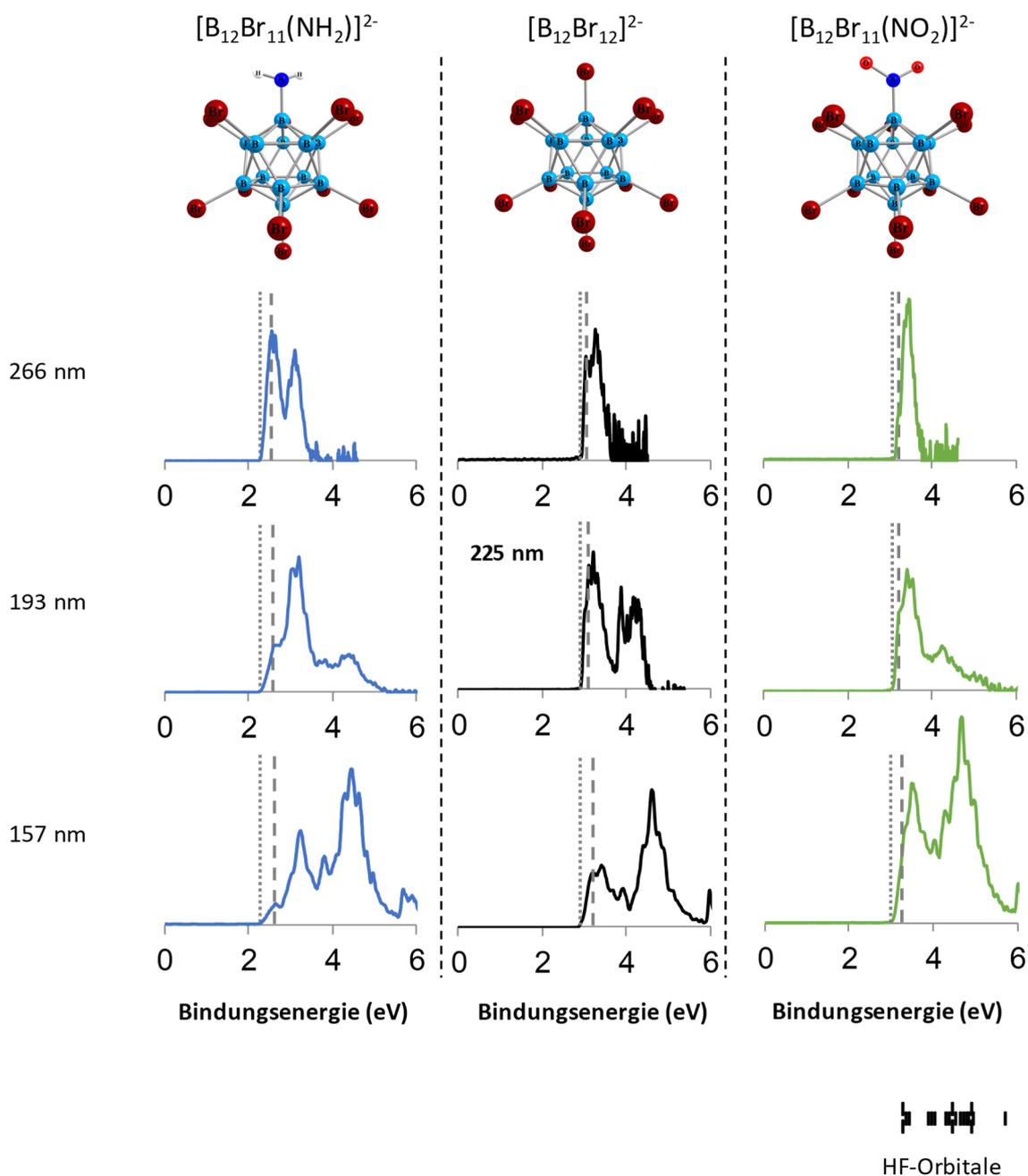
	$\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}]\text{O}_6$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}]\cdot\text{OEt}_2$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11.5}\text{I}_{0.5}]$
Formel	$\text{C}_{11.5}\text{B}_{12}\text{I}_{0.5}\text{K}_2\text{N}_{11.5}\text{O}_6$	$\text{C}_{63.5}\text{H}_{50}\text{B}_{12}\text{I}_{0.5}\text{N}_{11.5}\text{OP}_2$	$\text{C}_{59.5}\text{H}_{40}\text{B}_{12}\text{I}_{0.5}\text{N}_{11.5}\text{P}_2$
CCDC Nr	$^b$	$^b$	1979144
$M$	664.53	1244.25	1164.58
Temperatur / K	150(1)	150.00(10)	150(1)
Kristallsystem	cubic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	$Fm\bar{3}c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a/\text{pm}$	1821.78(11)	1062.34(4)	1485.99(7)
$b/\text{pm}$	1821.78(11)	1482.91(6)	1473.77(6)
$c/\text{pm}$	1821.78(11)	2135.07(9)	1520.73(7)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	101.025(4)	109.961(6)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$U/\text{nm}^3$	6.0463(11)	3.3014(2)	3.1303(3)
$Z$	8	2	2
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.852	0.346	0.332
Anzahl von ges. Daten	1151	16707	17157
Anzahl von einzigart. Daten	282	6468	7379
$R_{\text{int}}$	0.0176	0.0361	0.0213
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))^a$	0.0389, 0.1116	0.0498, 0.1222	0.0388, 0.0932
$R_1, wR_2$ (alle Daten)	0.0461, 0.1154	0.0819, 0.1349	0.0530, 0.1011

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [wF_o^4])^{1/2}$ ; <sup>b</sup> Bisher noch nicht in der CCDC-Datenbank hinterlegt.

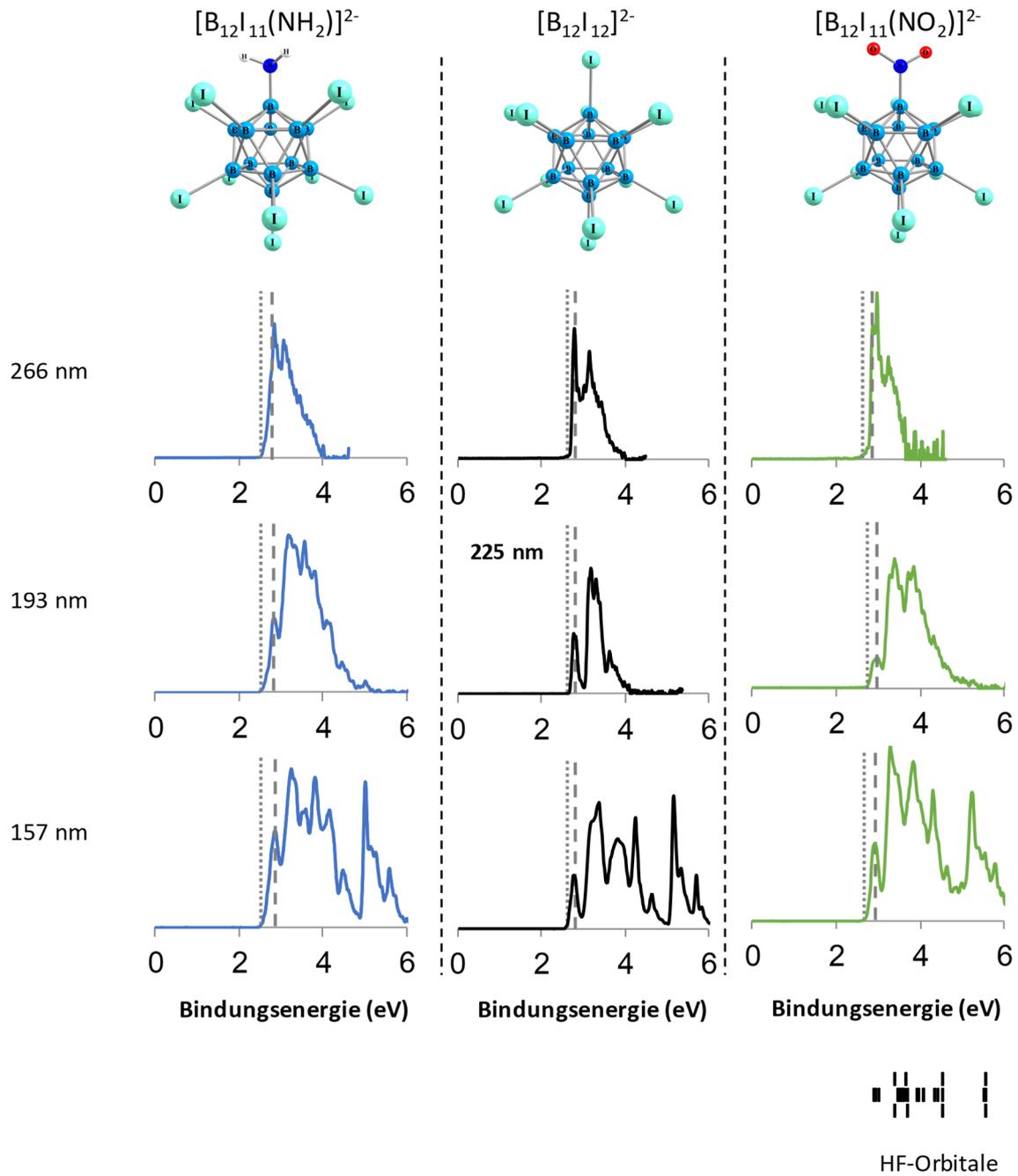
## 11.2 Photoelektronenspektren



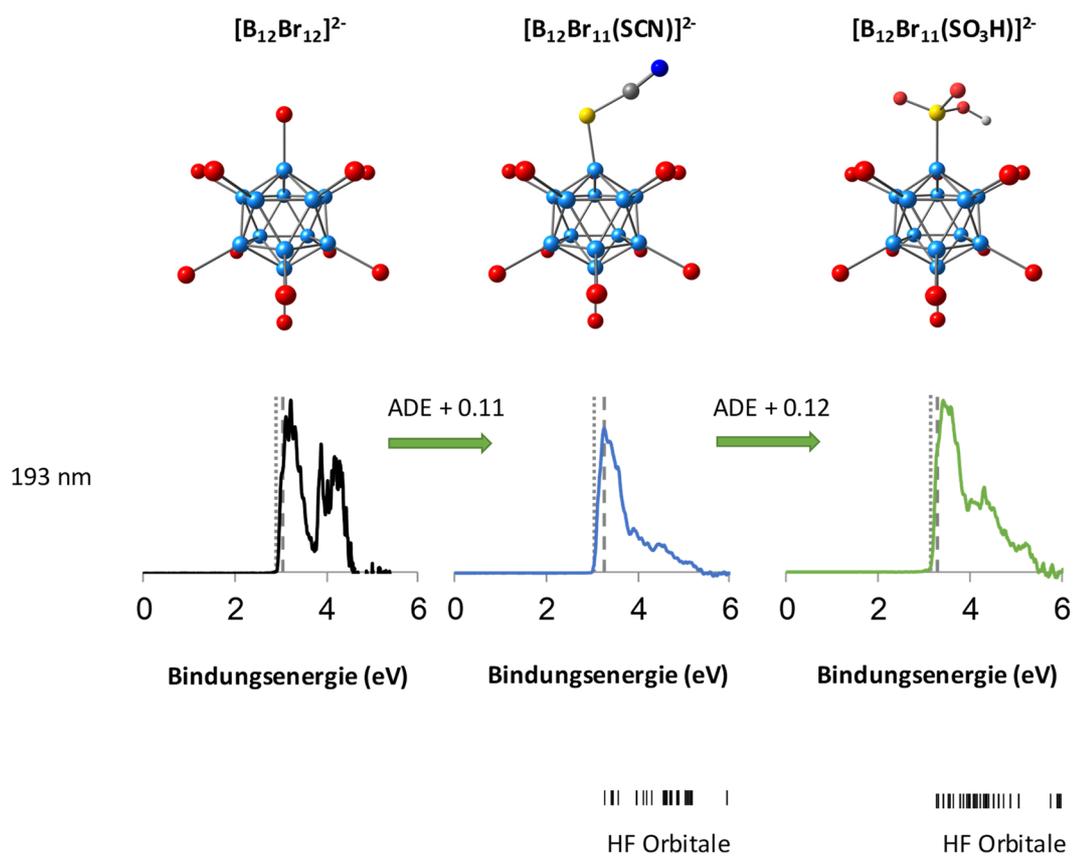
**Abbildung 149:** Photoelektronenspektren von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{X}]^{2-}$  (X =  $\text{NH}_2$ , F,  $\text{NO}_2$ ) gemessen bei verschiedenen Wellenlängen. Gestrichelte Linien weisen auf vertikale (VDE) und gepunktete Linien auf die adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) hin. Die Dichte der Zustände (DOS) vorhergesagt durch Hartree-Fock Berechnungen ist unten gezeigt. Dafür wurde die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) auf die experimentelle VDE verschoben. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>



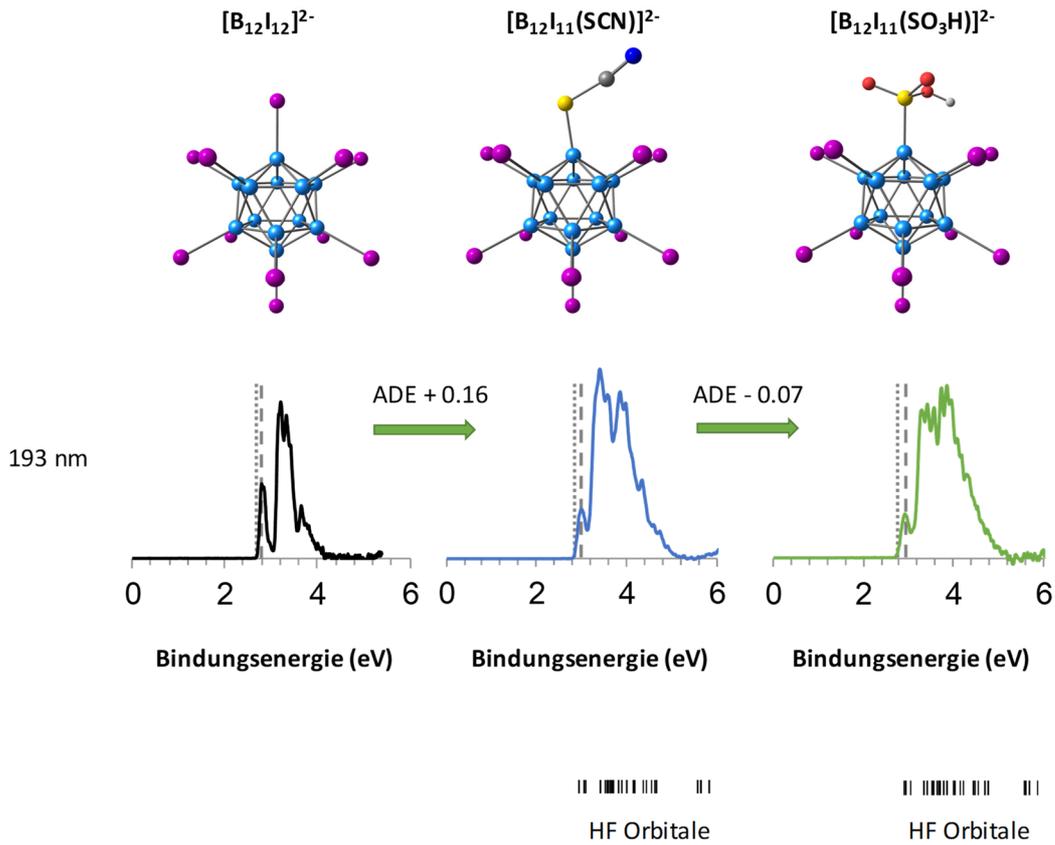
**Abbildung 150:** Photoelektronenspektren von  $[B_{12}Br_{11}X]^{2-}$  ( $X = NH_2, F, NO_2$ ) gemessen bei verschiedenen Wellenlängen. Gestrichelte Linien weisen auf vertikale (VDE) und gepunktete Linien auf die adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) hin. Die Dichte der Zustände (DOS) vorhergesagt durch Hartree-Fock Berechnungen ist unten gezeigt. Dafür wurde die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) auf die experimentelle VDE verschoben. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>



**Abbildung 151:** Photoelektronenspektren von  $[B_{12}I_{11}X]^{2-}$  ( $X = NH_2, F, NO_2$ ) gemessen bei verschiedenen Wellenlängen. Gestrichelte Linien weisen auf vertikale (VDE) und gepunktete Linien auf die adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) hin. Die Dichte der Zustände (DOS) vorhergesagt durch Hartree-Fock Berechnungen ist unten gezeigt. Dafür wurde die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) auf die experimentelle VDE verschoben. Entnommen und modifiziert aus Lit.<sup>[110]</sup>

$[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$  (X = Br, I)

**Abbildung 152:** Photoelektronenspektren von  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{X}]^{2-}$  (X = Br, SCN,  $\text{SO}_3\text{H}$ ) gemessen bei einer Wellenlänge von 193 nm. Gestrichelte Linien weisen auf vertikale (VDE) und gepunktete Linien auf die adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) hin. Die Dichte der Zustände (DOS) vorhergesagt durch Hartree-Fock Berechnungen ist unten gezeigt. Dafür wurde die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) auf die experimentelle VDE verschoben.



**Abbildung 153:** Photoelektronenspektren von  $[B_{12}I_{11}X]^{2-}$  ( $X = I, SCN, SO_3H$ ) gemessen bei einer Wellenlängen von 193 nm. Gestrichelte Linien weisen auf vertikale (VDE) und gepunktete Linien auf die adiabatischen Elektronenbindungsenergien (ADE) hin. Die Dichte der Zustände (DOS) vorhergesagt durch Hartree-Fock Berechnungen ist unten gezeigt. Dafür wurde die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) auf die experimentelle VDE verschoben.

## 12. Literatur

- [1] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [2] B. Chiswell, E. J. O'Reilly, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 707–712.
- [3] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331.
- [4] K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1025–1027.
- [5] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [6] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982–14024.
- [7] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *16*, 2066–2090.
- [8] R. W. Cockman, B. F. Hoskins, M. J. McCormick, T. A. O'Donnell, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2742–2745.
- [9] a) B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3091; b) N.M.N. Gowda, S. B. Naikar, G.K.N. Reddy in *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1984**, Vol. 28, pp. 255–299.
- [10] a) T. Klapötke, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 173–179; b) B. Buss, W. Clegg, G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Dalton Trans.* **1981**, 61–63.
- [11] M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. Mari, A. Guitard, M. J. Olivier, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2386–2394.
- [12] a) W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4599–4601; b) K. Shelly, T. Bartczak, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4325–4330.
- [13] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17–33.
- [14] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696–4705.
- [15] a) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632*, 248–250; b) T. A. Engesser, C. Friedmann, A. Martens, D. Kratzert, P. J. Malinowski, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15085–15094.
- [16] a) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8276–8283; b) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2077–2079; c) J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3403–3412; d) N. V.



- Ignat'ev, M. Finze, J.A.P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *177*, 46–54.
- [17] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [18] J. H. Golden, P. F. Mutolo, E. B. Lobkovsky, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5374–5375.
- [19] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *32*, 5124–5128.
- [20] T. M. Douglas, E. Molinos, S. K. Brayshaw, A. S. Weller, *Organometallics* **2007**, *26*, 463–465.
- [21] D. M. van Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1423–1430.
- [22] A. Wiesner, T. W. Gries, S. Steinhauer, H. Beckers, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8263–8266.
- [23] H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921–2937.
- [24] M. J. Collins, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2608–2614.
- [25] D. M. van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3453–3464.
- [26] K. Moock, K. Seppelt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, *561*, 132–138.
- [27] K. Schröder, F. Sladky, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1414–1419.
- [28] W. J. Casteel, P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 929–942.
- [29] M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. Mercier, H. Borrmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2813–2824.
- [30] C. Bolli, *Dissertation (Chemie)*, Bergische Universität Wuppertal, **2014**.
- [31] I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2721–2744.
- [32] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [33] a) S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503–510; b) S. Tsujioka, B. G. Nolan, H. Takase, B. P. Fauber, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, A1418; c) Y. Sun, M. V. Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 1625–1627; d) P. J. Malinowski, T. Jaroń, M. Domańska, J. M. Slattery, M. Schmitt, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7766–7773.
- [34] J. Bohnenberger, W. Feuerstein, D. Himmel, M. Daub, F. Breher, I. Krossing, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 624.

- [35] J. Bohnenberger, M. Schmitt, W. Feuerstein, I. Krummenacher, B. Butschke, J. Czajka, P. J. Malinowski, F. Breher, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3592–3603.
- [36] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5208–5249.
- [37] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133–139.
- [38] C. Knapp in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, **2013**, pp. 651–679.
- [39] a) W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275; b) W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 598–605; c) J. Plešek, T. Jelínek, E. Drdáková, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1559–1562; d) A. S. Batsanov, M. A. Fox, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Hughes, J. M. Malget, *Dalton Trans.* **2002**, *31*, 2624.
- [40] L. Toom, A. Kütt, I. Leito, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7499–7502.
- [41] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769.
- [42] T. Kato, F. S. Tham, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 209–216.
- [43] a) C. A. Reed, K. C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101–104; b) M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5352–5355.
- [44] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349.
- [45] K.-C. Kim, C. A. Reed, G. S. Long, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7662–7663.
- [46] M. G. Fete, Z. Havlas, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4123–4131.
- [47] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694.
- [48] M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.
- [49] R. T. Boéré, J. Derendorf, C. Jenne, S. Kacprzak, M. Kessler, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, T. Vent-Schmidt, J. Warneke, S. Weber, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4447–4459.
- [50] C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13783–13792.
- [51] C. Jenne, C. Kirsch, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13119–13124.
- [52] J. Warneke, G.-L. Hou, E. Aprà, C. Jenne, Z. Yang, Z. Qin, K. Kowalski, X.-B. Wang, S. S. Xantheas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14749–14756.



- [53] M. Wegener, F. Huber, C. Bolli, C. Jenne, S. F. Kirsch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1328–1336.
- [54] a) C. Bolli, J. Derendorf, M. Kessler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz, J. Warneke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3536–3538; 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; c) C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, M. Keßler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4552–4558.
- [55] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386–3401.
- [56] a) T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6529–6531; b) M. Lindsjö, A. Fischer, L. Kloo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2540–2543.
- [57] J. Derendorf, C. Jenne, M. Keßler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8281–8284.
- [58] a) M. M. Schwab, D. Himmel, S. Kacprzak, Z. Yassine, D. Kratzert, C. Felbek, S. Weber, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *28*, 3309–3317; b) J. Bohnenberger, B. Derstine, M. Daub, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9586–9589; c) J. Bohnenberger, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5581–5585.
- [59] C. Jenne, M. C. Nierstenhöfer, V. van Lessen, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3288–3291.
- [60] S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685–4693.
- [61] P. Dabringhaus, M. Schorpp, H. Scherer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22023–22027.
- [62] A. Chandra Sheker Reddy, Z. Chen, T. Hatanaka, T. Minami, Y. Hatanaka, *Organometallics* **2013**, *32*, 3575–3582.
- [63] a) M. P. Stewart, L. M. Paradee, I. Raabe, N. Trapp, J. S. Slattery, I. Krossing, W. E. Geiger, *J. Fluor. Chem.* **2010**, *131*, 1091–1095; b) L. Pospíšil, B. T. King, J. Michl, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 103–108.
- [64] M. Brighi, F. Murgia, R. Černý, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2020**, *1*, 100217.
- [65] J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Chem. Ber.* **2003**, *2003*, 2798–2811.
- [66] W. Levason, D. Pugh, G. Reid, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1677–1686.
- [67] a) T. Timofte, S. Pitula, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10938–10940; b) I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1966–1976; c) S. Bulut, P. Klose, M.-M. Huang, H.

- Weingärtner, P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. Friedrich, J. Menz, K. Kümmerer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13139–13154.
- [68] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7264–7272.
- [69] B. Ronig, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **2002**, *2*, 319–322.
- [70] E. Justus, K. Rischka, J. F. Wishart, K. Werner, D. Gabel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1918–1923.
- [71] A. R. Pitochelli, F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228–3229.
- [72] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159–167.
- [73] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694–4695.
- [74] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 1555–1563.
- [75] B. R. S. Hansen, M. Paskevicius, M. Jørgensen, T. R. Jensen, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3423–3430.
- [76] M. Rohdenburg, M. Mayer, M. Grellmann, C. Jenne, T. Borrmann, F. Kleemiss, V. A. Azov, K. R. Asmis, S. Grabowsky, J. Warneke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7980–7985.
- [77] M. Mayer, V. van Lessen, M. Rohdenburg, G.-L. Hou, Z. Yang, R. M. Exner, E. Aprà, V. A. Azov, S. Grabowsky, S. S. Xantheas, K. R. Asmis, X.-B. Wang, C. Jenne, J. Warneke, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2019**, *116*, 8167–8172.
- [78] M. Mayer, M. Rohdenburg, V. van Lessen, M. C. Nierstenhöfer, E. Aprà, S. Grabowsky, K. R. Asmis, C. Jenne, J. Warneke, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4591–4594.
- [79] Y. Zhang, J. Liu, S. Duttwyler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *31*, 5158–5162.
- [80] M. Saleh, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chem.* **2016**.
- [81] P. Bertocco, J. Derendorf, C. Jenne, C. Kirsch, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3459–3466.
- [82] O. Bondarev, A. A. Khan, X. Tu, Y. V. Sevryugina, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13204–13211.
- [83] A. I. Wixtrom, Y. Shao, D. Jung, C. W. Machan, S. N. Kevork, E. A. Qian, J. C. Axtell, S. I. Khan, C. P. Kubiak, A. M. Spokoyny, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 711–717.
- [84] A. I. Wixtrom, Z. A. Parvez, M. D. Savage, E. A. Qian, D. Jung, S. I. Khan, A. L. Rheingold, A. M. Spokoyny, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5867–5870.



- [85] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2298–2300.
- [86] a) J. Warneke, T. Dülcks, C. Knapp, D. Gabel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5712–5721; b) J. Warneke, C. Jenne, J. Bernarding, V. A. Azov, M. Plaumann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6300–6303.
- [87] C. Jenne, M. Keßler, J. Warneke, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5887–5891.
- [88] J. Warneke, M. E. McBriarty, S. L. Riechers, S. China, M. H. Engelhard, E. Aprà, R. P. Young, N. M. Washton, C. Jenne, G. E. Johnson, J. Laskin, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1889.
- [89] S. Brownridge, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397–481.
- [90] D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18393–18403.
- [91] W. Gu, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2726–2728.
- [92] E. V. Bukovsky, A. M. Pluntze, S. H. Strauss, *J. Fluor. Chem.* **2017**, *203*, 90–98.
- [93] a) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128; b) C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677.
- [94] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.
- [95] C. A. Reed, *Science* **2000**, *289*, 101–104.
- [96] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *19*, 3491–3493.
- [97] C. Jenne, M. C. Nierstenhöfer, *Acta Cryst. E* **2020**, *76*, 221–224.
- [98] P. Bertocco, C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, A. Klein, K. Stirnat, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16032–16036.
- [99] E. Aprà, J. Warneke, S. S. Xantheas, X.-B. Wang, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 164306.
- [100] A. I. Wixtrom, Z. A. Parvez, M. D. Savage, E. A. Qian, D. Jung, S. I. Khan, A. L. Rheingold, A. M. Spokoyny, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5867–5870.
- [101] Y. Zhang, Y. Sun, T. Wang, J. Liu, B. Spingler, S. Duttwyler, *Molecules* **2018**, *23*.
- [102] M. Lepsík, M. Srnec, J. Plešek, M. Budesínský, B. Klepetárová, D. Hnyk, B. Grüner, L. Rulíšek, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5040–5048.
- [103] R. von Bismarck, W. Preetz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 147–156.
- [104] R. von Bismarck, W. Preetz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 157–164.
- [105] W. Preetz, R. von Bismarck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 25–35.
- [106] V. van Lessen, *Dissertation (Chemie)*, Bergische Universität Wuppertal, **2020**.

- [107] W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Záliš, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *28*, 5082–5091.
- [108] W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3661–3668.
- [109] J. Holub, S. El Anwar, T. Jelínek, L. Fojt, Z. Růžicková, V. Šolínová, V. Kašička, D. Gabel, B. Grüner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *38-39*, 4499–4509.
- [110] K. R. Asmis, B. B. Beele, C. Jenne, S. Kawa, H. Knorke, M. C. Nierstenhöfer, X.-B. Wang, J. Warneke, Z. Warneke, Q. Yuan, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14594–14601.
- [111] R. D. Bach, M.-D. Su, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5379–5391.
- [112] F. Alam, A. H. Soloway, R. F. Barth, N. Mafune, D. M. Adams, W. H. Knoth, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2326–2330.
- [113] Y. Zhang, Y. Sun, T. Wang, J. Liu, B. Spingler, S. Duttwyler, *Molecules* **2018**, *23*.
- [114] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [115] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [116] R. D. Shannon, *Acta Cryst A* **1976**, *32*, 751–767.
- [117] Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1959**, *24*, 760–765.
- [118] X. Tian, T. Pape, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1524–1531.
- [119] J. W. Ledbetter, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 54–59.
- [120] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [121] W. H. Knoth, J. C. Sauer, D. C. England, W. R. Hertler, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3973–3983.
- [122] M. Komura, K. Aono, K. Nagasawa, S. Sumimoto, *Chem. Express* **1987**, 173–175.
- [123] V. A. Brattsev, J. H. Morris in *Advances in Neutron Capture Therapy* (Eds.: B. Larsson, J. Crawford, R. Weinreich), Elsevier Science B. V., Amsterdam, **1997**, p. 51.
- [124] a) I. Nakase, M. Katayama, Y. Hattori, M. Ishimura, S. Inaura, D. Fujiwara, T. Takatani-Nakase, I. Fujii, S. Futaki, M. Kirihata, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13955–13958; b) F. Basilico, W. Sauerwein, F. Pozzi, A. Wittig, R. Moss, P. L. Mauri, *J. Mass Spectrom.* **2005**, *40*, 1546–1549; c) T. Kageji, S. Nagahiro, K. Matsumoto, B. Otersen, D. Gabel, Y. Nakagawa in *Frontiers in Neutron Capture Therapy* (Eds.: M. F. Hawthorne, K. Shelly, R. J. Wiersema), Springer US, Boston, MA, **2001**, pp. 1039–1044; d) B. Gilbert, L. Perfetti, O. Fauchoux, J. Redondo, P. A. Baudat, R. Andres, M. Neumann, S. Steen, D. Gabel, D. Mercanti, M. T. Ciotti, P. Perfetti, G. Margaritondo,

- G. de Stasio, *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 1110–1118; e) B. Lechtenberg, D. Gabel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2780–2782.
- [125] H.-G. Srebny, W. Preetz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, *513*, 7–14.
- [126] a) F. Alam, A. H. Soloway, J. E. McGuire, R. F. Barth, W. E. Carey, D. Adams, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 522–525; b) S. R. Tamat, D. E. Moore, B. J. Allen, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2161–2164; c) D. Gabel, D. Moller, S. Harfst, J. Roesler, H. Ketz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2276–2278; d) E. Justus, D. Awad, M. Hohnholt, T. Schaffran, K. Edwards, G. Karlsson, L. Damian, D. Gabel, *Bioconjug. Chem.* **2007**, *18*, 1287–1293; e) A. Matsumura, Y. Shibata, T. Yamamoto, F. Yoshida, Y. Hayakawa, T. Isobe, K. Nakai, I. Sakata, S. Nakajima, N. Miwa, K. Ono, T. Nose in *Frontiers in Neutron Capture Therapy* (Eds.: M. F. Hawthorne, K. Shelly, R. J. Wiersema), Springer US, Boston, MA, **2001**, pp. 1311–1316.
- [127] a) D. N. Slatkin, D. D. Joel, R. G. Fairchild, P. L. Micca, M. M. Nawrocky, B. H. Laster, J. A. Coderre, G. C. Finkel, C. E. Poletti, W. H. Sweet, *Basic Life Sci.* **1989**, *50*, 179–191; b) P. G. Marshall, M. E. Miller, S. Grand, P. L. Micca, D. N. Slatkin, *Basic Life Sci.* **1989**, *50*, 333–351.
- [128] L. P. Meier, *Bachelorarbeit (Chemie)*, Bergische Universität Wuppertal, **2019**.
- [129] I. B. Sivaev, S. B. Katser, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Zh. Neorg. Khim.* **1995**, *40*, 807–810.
- [130] M. Miura, D. N. Slatkin, US5455022A, **1995**.
- [131] T. B. Johnson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1939**, *25*, 448–452.
- [132] C. Jenne, M. C. Nierstenhöfer, *Z. Naturforsch. B* **2019**, *74*, 373–379.
- [133] F. A. Cotton, B. A. Frenz, D. L. Hunter, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 2747.
- [134] T. Maki, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1431–1434.
- [135] M. W. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 138–142.
- [136] L. I. Zakharkin, G. L. Zhigareva, *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 83–84.
- [137] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1544–1548.
- [138] T. Koch, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 935–938.
- [139] W. H. Knoth, J. C. Sauer, J. H. Balthis, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4842–4850.
- [140] D. S. Wilbur, M.-K. Chyan, D. K. Hamlin, M. A. Perry, *Bioconjug. Chem.* **2009**, *20*, 591–602.
- [141] G. T. King, N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4309–4311.

- [142] T. Peymann, C. B. Knobler, M. Frederick Hawthorne, *Chem. Commun.* **1999**, 2039–2040.
- [143] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5601–5602.
- [144] A. A. Kamin, M. A. Juhasz, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 189–192.
- [145] K. Klimová, *Masterarbeit (Chemie)*, Universität Bielefeld, **2020**.
- [146] S. S. Batsanov, *J. Mol. Struct-Theochem.* **1999**, *468*, 151–159.
- [147] Z. Asfari, J. Harrowfield, P. Thuéry, J. Vicens, *Supramol. Chem.* **2003**, *15*, 69–77.
- [148] J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, W. R. Richmond, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1159.
- [149] R. Assmus, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, W. R. Richmond, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **1993**, *2*, 2427–2433.
- [150] R. A. Sachleben, J. C. Bryan, G. Das, T. Descazeaud, Y. Sun, B. A. Moyer, *J. Incl. Phenom. Macro.* **2002**, *43*, 55–64.
- [151] D. Ambrose, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 1381.
- [152] J. A. A. Ketelaar, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1940**, *59*, 757–760.
- [153] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [154] D. Doddrell, M. Barfield, W. Adcock, M. Aurangzeb, D. Jordan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 402–412.
- [155] A. Vöge, E. Lork, B. Ş. Sesalan, D. Gabel, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1698–1703.
- [156] E. J. M. Hamilton, Jordan, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5335–5341.
- [157] H. Zhao, J. Zhou, P. Jena, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3704–3708.
- [158] J. Warneke. Persönliche Mitteilung, **2020**.
- [159] S. Trofimenko, H. N. Cripps, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 653–654.
- [160] A. Vöge, *Dissertation (Chemie)*, Universität Bremen, **2009**.
- [161] T. F. van Lessen, *Bachelorarbeit (Chemie)*, Bergische Universität Wuppertal, **2021**.
- [162] a) W. S. Koski, J. J. Kaufman, C. F. Pachucki, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1326–1331; b) J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter (Eds.) *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [163] L. A. Leites, S. S. Bukalov, A. P. Kurbakova, M. M. Kaganski, Y.L. Gaft, N. T. Kuznetsov, I. A. Zakharova, *Spectrochim. Acta Part A* **1982**, *38*, 1047–1056.

- [164] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [165] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 560–568.
- [166] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1015–1022.
- [167] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Rev. A.03*, Wallingford, CT, **2016**.
- [168] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, Wallingford, CT, **2016**.
- [169] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- [170] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057.
- [171] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.
- [172] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*.

- [173] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [174] *Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations*. <https://www.chemcraftprog.com>.
- [175] a) N. Heine, K. R. Asmis, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *34*, 1–34; b) N. Heine, K. R. Asmis, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35*, 507.
- [176] R. T. Boéré, C. Bolli, M. Finze, A. Himmelpach, C. Knapp, T. L. Roemmele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1784–1795.
- [177] Oxford Diffraction Ltd., *CrysAlis Pro 1.171.36.28*, Paolo Alto, CA, **2009**.
- [178] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst A* **2008**, *64*, 112–122.
- [179] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [180] *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.

## 13. Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
ADE	Adiabatic electron detachment energy / adiabatische Elektronenbindungsenergie
ber.	berechnet
br	breit (Signalbreite)
$\delta$	NMR-Verschiebung in ppm
$\Delta$	Delta/Differenz
EBE	Elektronenbindungsenergie
ESI	Elektrospray-Ionisation
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IR	Infrarot
<i>m-/o-/p-</i>	<i>meta-/ortho-/para</i> -Position in einem Phenylring
MS	Massenspektrum/Massenspektrometrie
NOE	Nuclear Overhauser Effect (Kern-Overhauser-Effekt)
PPh <sub>4</sub>	Tetraphenylphosphonium
ppm	Parts per million (Einheit NMR-Verschiebung)
$r_w$	van der Waals-Radius
s, d, t, q	Singulett, Dublett, Triplett, Quartett (NMR-Aufspaltung)
TBA	Tetrabutylammonium
TDAE	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylformamidinium
VDE	Vertical electron detachment energy / vertikale Elektronenbindungsenergie
vs, s, m, w, vw	very strong, strong, medium, weak, very weak (relative Intensitäten der Schwingungsspektroskopie)
WCA	Weakly coordinating anion / Schwach koordinierendes Anion

---

## 14. Publikationsliste

### Hauptautor

*Synthesis, Electronic Properties and Reactivity of  $[B_{12}X_{11}(NO_2)]^{2-}$  ( $X = F-I$ ) Dianions*, K. R. Asmis, B. B. Beele, C. Jenne, S. Kawa, H. Knorke, M. C. Nierstenhöfer, X. Wang, J. Warneke, Z. Warneke, Q. Yuan, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 14594-14601. **Cover-Paper**

*$[Se(CH_2C(O)CH_3)_3][B_{12}F_{11}NH_3]$ ; The first selenium cation with three  $\beta$ -ketone substituents*, Carsten Jenne, Marc C. Nierstenhöfer, *Acta Cryst* **2020**, E76, 221-224.

*Homopolyatomic Chalcogen Radical Cations of Selenium and Tellurium*, Carsten Jenne, Marc C. Nierstenhöfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2, 200-207.

*Insights into the Structure of Halide-Rich Hydrochloric and Hydrobromic Acid - A Structural and Quantum-Chemical Investigation of the  $[H_6X_4O_2]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$ ) Anions* Philipp Bertocco, Christoph Bolli, Bruno A. Correia Bicho, Carsten Jenne, Marc C. Nierstenhöfer, *J. Chem. Crystallogr.* **2020**, 50, 69-76.

*Temperature- and solvate-dependent disorder in the crystal structure of  $[PNP]^+[HSO_4]^-$*  Carsten Jenne, Marc C. Nierstenhöfer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2019**, 74, 373-379.

### Cover-Paper

### Co-Autor

*First steps towards a stable neon compound: observation and bonding analysis of  $[B_{12}(CN)_{11}Ne]^-$* , M. Mayer, M. Rohdenburg, V. van Lessen, M. C. Nierstenhöfer, E. Apra, S. Grabowsky, K. R. Asmis, C. Jenne, J. Warneke, *Chem. Comm.* **2020**, 56, 4591-4594.

*Activation of  $CS_2$  and  $CO_2$  by Silylium Cations*, C. Jenne, M. C. Nierstenhöfer, V. van Lessen, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 3228-3291.



*Gaseous Cyclodextrin-closo-Dodecaborate Complexes  $\chi$ CD·[B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> ( $\chi = \alpha, \beta, \gamma$ ; X = F, Cl, Br, I): Electronic Structures and Intramolekular Interactions*, Y. Jiang, Q. Yuan, W. Cao, M. Rohdenburg, M. C. Nierstenhöfer, Z. Li, Y. Yang, C. Zhong, C. Jenne, J. Warneke, H. Sun, Z. Sun, X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, doi.org/10.1039/D1CP01131F

## 15. Tagungsbeiträge

**Bemerkung:** Im Jahr 2020 und 2021 wurde aufgrund der COVID-19-Pandemie an keiner Tagung teilgenommen.

### August 2018

*Existence and Stability of Homoatomic Open-Shell Chalcogen Cations of Se and Te - A Quantum-chemical Approach*-, Posterpräsentation im Rahmen der Wöhler-Tagung in Regensburg, Deutschland.

### Oktober 2018

*Darstellung von nitrofunktionalisierten, halogenierten closo-Dodecaboraten*, Vortrag im Rahmen des deutschen Borchemiker-Treffens 2018 in Reimlingen, Bayern.

### Juni 2019

*Halogenated closo-Dodecaborates  $[B_{12}X_{11}(NO_2)]^{2-}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) with a Nitro Group and their Increased Oxidation Stability*, Posterpräsentation im Rahmen der EuroBoron 2019 in Montpellier, Frankreich.

### Oktober 2019

*Synthese von monofunktionalisierten, undecahalogenierten Dodecaboraten*, Vortrag im Rahmen des deutschen Borchemiker-Treffens 2019 in Lichtenfels, Deutschland.

### Dezember 2019

*Synthese von schwefelsubstituierten, undecahalogenierten closo-Dodecaboraten*, Posterpräsentation im Rahmen des Stipendiatentreffes des Fonds der Chemischen Industrie 2019 in Bochum, Deutschland.