

**JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG**



**Untersuchungen zu neuen
polyhalogenierten Aminocarba-*closo*-dodecaboraten**

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Szymon Zbigniew Konieczka

aus Gdynia

Würzburg, August 2015

Eingereicht am: 24.08.2015

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

1. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius

3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 05.11.2015.

Die experimentellen Arbeiten zu der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von Juli 2011 bis August 2015 am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Maik Finze an der Julius-Maximilians-Universität in Würzburg durchgeführt.

Danksagung

In den letzten vier Jahren, in denen diese Arbeit entstanden ist, wurde ich von vielen Menschen in unterschiedlicher Art und Weise unterstützt. An dieser Stelle bedanke bei ihnen.

An erster Stelle danke ich meinem Chef Prof. Dr. Maik Finze, der mir das Vertrauen geschenkt hat, ihn als Mitarbeiter nach Würzburg begleiten zu dürfen und hier die Möglichkeit gegeben hat meine Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen. Außerdem danke ich dir für die Unterstützung während der Zeit in Würzburg. Deine Tür war immer offen und du hast mir bei Fragen zu NMR-Experimenten, Lösen von Kristallstrukturen und der Berechnung der DFT-Daten geholfen.

Natürlich bedanke ich mich auch bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, namentlich Katharina, Lisa, Tatjana, Jan, Chris, Johannes, Matze, Michael, Michel, Philipp und Raphael, für die gute Atmosphäre. Michael danke ich außerdem für die Unterstützung durch die Fluorierung meiner Verbindungen. Lisa und Michel für das Messen von Ramanspektren, Michel für die Unterstützung beim Aufsetzen von Kristallen und der Kristallstrukturbestimmung. Auch allen ehemaligen Mitarbeitern, wie Alexander, meinen Bachelorstudenten und Praktikanten, Thomas und Michael für die Mitarbeit in verschiedenen Projekten. Außerdem danke ich allen heutigen und ehemaligen Stockkollegen, die uns als neuen Arbeitskreis unglaublich gut aufgenommen haben und mich vor allem in der ersten Zeit bei allen organisatorischen Dingen unterstützt haben. Vielen Dank Max, Daniel, David, Flo, Peter, Bartosz, Heidi, Ulli, Sabrina, Johannes, Toni, Katha und Kuntze.

Für das Korrekturlesen danke ich vor allem Jan, der immer wieder Teile meiner Arbeit gelesen hat. Auch allen Teilnehmern der Korrektursession, Katha, Lisa, Jan, Matze, Michel, Chris und Johannes danke ich herzlich, sowie Sebastian und Ricarda, die mir ebenfalls an dieser Stelle geholfen haben. Für die Korrektur der englischen Zusammenfassung danke ich Dr. Rian Dewhurst.

Bei Dr. Krzysztof Radacki bedanke ich mich für die Einweisung und Hilfestellung bei den Röntgendiffraktometern, sowie Unterstützung bei komplizierten kristallographischen Problemen. Bei Dr. Katharina Edkins für die Messung einiger Kristallstrukturen. Dr. Stephan Wagner danke ich für die Messung der Massenspektren. Marie-Luise Schäfer und Dr. Rüdiger Bertermann danke ich für Messungen der NMR-Spektren und die Möglichkeit nach Absprache wichtige Zwischenmessungen machen zu dürfen. Ivo Krummenacher danke ich für die Messung der ESR-Spektren. Für die

Elementaranalysen danke ich Frau Sabine Timmroth und Frau Liselotte Michels. Frau Loretta Tietze und Frau Cornelia Walter danke ich für die Unterstützung bei allen organisatorischen Dingen. Den Mitarbeitern der Serviceabteilungen, Berthold Fertig, Manfred Reinhart, Michael Ramold, Alois Ruf und Wolfgang Obert, danke ich für ihre Hilfe bei allen technischen Problemen.

Ein besonderer Dank gilt vor allem meinen Chemielehrer Herr Igor Sigov, der es geschafft hat mich für das Fach Chemie zu begeistern.

Zu guter letzt danke ich meinen Freunden und meiner ganzen Familie. Besonders danke ich dabei meinen Eltern, die mich in der Zeit meines meinem Studium und der Doktorarbeit immer unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	9
1.1 Chemie der Carba-<i>closo</i>-dodecaborate und verwandter Verbindungen	9
1.2 Zielsetzung	11
2 Ergebnisse und Diskussion	12
2.1 Cyano-<i>nido</i>- und Cyano-<i>closo</i>-undecaborate	12
2.1.1 Optimierte Synthese des Caesium-7-cyano- <i>nido</i> -undecaborats	14
2.1.2 Umsetzung des <i>closo</i> -Undecaborats mit Trimethylsilylcyanid	16
2.1.3 Untersuchung zur Protonierung des 7-Cyano- <i>nido</i> -undecaborats	18
2.1.4 Synthese und Charakterisierung des 2-Cyano- <i>closo</i> -undecaborats	20
2.1.5 Synthese und Charakterisierung des 7,9-Dicyano- <i>nido</i> -undecaborats	24
2.1.6 Untersuchung zur Protonierung des 7,9-Dicyano- <i>nido</i> -undecaborats	29
2.1.7 Synthese und Charakterisierung des 2,3-Dicyano- <i>closo</i> -undecaborats	32
2.1.8 Weitere Umsetzung des 2,3-Dicyano- <i>closo</i> -undecaborats	35
2.1.9 Schwingungsspektroskopie zu Cyano- <i>nido</i> - und Cyano- <i>closo</i> -undecaboraten	37
2.2 Halogenierung von <i>closo</i>-Undecaboraten	40
2.2.1 Untersuchung zur vollständigen Chlorierung des <i>closo</i> -Undecaborat-Anions	41
2.2.2 Untersuchung zur selektiven Chlorierung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]$	47
2.2.3 Untersuchung zur selektiven Bromierung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]$	53
2.2.4 Untersuchung zur Halogenierung teilchlorierter <i>closo</i> -Undecaborate	54
2.2.5 Untersuchungen zur Fluorierung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]$	58
2.2.6 Untersuchung der Iodierung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]$	59
2.2.7 Untersuchung zur Halogenierung von 2-Cyano- <i>closo</i> -undecaboraten	60
2.3 Halogenierte 1-Aminocarba-<i>closo</i>-dodecaborate	62
2.3.1 Synthese und Charakterisierung polyfluorierter 1-Amino-2-cyanocarba- <i>closo</i> -dodecaborate	64
2.3.2 Cluster-Aufbaureaktionen zu weiteren halogenierten 1-Aminocarba- <i>closo</i> -dodecaboraten mit Trimethylsilylcyanid	72

2.3.3 Cluster-Aufbaureaktionen zu weiteren halogenierten 1-Aminocarba- <i>closo</i> -dodecaboraten mit Isonitrilen	74
2.3.4 Kristallstrukturen der 1-Aminocarba- <i>closo</i> -dodecaborate	78
2.4 Aminocarba-<i>closo</i>-dodecaborate mit einer an ein Boratom gebundenen Amino-Funktion	83
2.4.1 Synthese und Charakterisierung von 12-Trimethylammoniocarba- <i>closo</i> -dodecaboran	85
2.4.2 Deprotonierung von dem 12-Ammoniocarba- <i>closo</i> -dodecaboran	87
2.4.3 Synthese und Charakterisierung des 7-Ammonio-12-fluor- und 7-Ammonio-12-chlor-carba- <i>closo</i> -dodecaborans	90
2.4.4 Synthese hochfluorierter Aminocarba- <i>closo</i> -dodecaborate	92
2.4.5 Kristallstrukturen fluorierter Ammoniocarba- <i>closo</i> -dodecaborane und Aminocarba- <i>closo</i> -dodecaborate	96
2.4.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchung der fluorierten Ammoniocarba- <i>closo</i> -dodecaborane und Aminocarba- <i>closo</i> -dodecaborate	105
3 Zusammenfassung/Summary	108
4 Experimenteller Teil	118
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken	118
4.2 Analytik	118
4.2.1 NMR-Spektroskopie	118
4.2.2 ESR-Spektroskopie	120
4.2.3 Elementaranalyse	120
4.2.4 Schwingungsspektroskopie	120
4.2.5 Massenspektrometrie	120
4.2.6 Kristallstrukturanalyse	121
4.3 Synthesen	121
4.3.1 Cyano- <i>nido</i> - und Cyano- <i>closo</i> -undecaborate	121

4.3.2 Halogenierung der Tetrabutylammonium- <i>closo</i> -undecaborate	130
4.3.3 Bromierung teilchlorierter <i>closo</i> -Undecaborate	142
4.3.4 Iodierung teilchlorierter <i>closo</i> -Undecaborate	147
4.3.5 Weitere Halogenierungen von Tetrabutylammonium- <i>closo</i> -undecaborat	151
4.3.6 Halogenierung des 2-Cyano- <i>closo</i> -undecaborats	153
4.3.7 Synthese halogenerter 1-Aminocarba- <i>closo</i> -dodecaborate	155
4.3.8 Synthese von Carba- <i>closo</i> -dodecaboraten mit einer an Bor gebundenen Ammonio- oder Amino-Gruppe	163
4.3.9 Stufenweise Deprotonierung von 12-Ammoniocarba- <i>closo</i> -dodecaboran	169
4.3.10 Synthese hochfluorierter Carba- <i>closo</i> -dodecaborate mit einer an Bor gebundenen Ammonio- oder Amino-Gruppe	170
5 Kristallographischer Teil	178
6 DFT-Rechnungen	195
6.1 Mono- und Dicyano-<i>nido</i>-undecaborate	196
6.2 Mono- und Dicyano-<i>closo</i>-undecaborate	209
6.3 Fluorierte 1-Amino-X-cyanocarba-<i>closo</i>-dodecaborate (X = 2, 7, 12)	213
6.4 Fluorierte Ammonio-carba-<i>closo</i>-dodecaborane und Aminocarba-<i>closo</i>- dodecaborate	214
7 Literaturverzeichnis	216
8 Publikationsverzeichnis	225

1 Einleitung

1.1 Chemie der Carba-*closo*-dodecaborate und verwandter Verbindungen

Die ersten Arbeiten im Bereich der Borwasserstoff-Verbindungen wurden von Alfred Stock Anfang des 20. Jahrhunderts durchgeführt, der damit den Grundstein für die weitere Forschung auf diesem Gebiet legte.^[1-4] In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden ikosaedrische Bor-Cluster hergestellt, die zusammen mit den decaedrischen Systemen die thermisch und chemisch stabilsten Verbindungen in der Borat-, Carborat- und Carboran-Chemie repräsentieren.^[5-8]

In der Chemie der ikosaedrischen *closo*-Bor-Cluster sind das *closo*-Dodecaborat- und das Carba-*closo*-dodecaborat-Anion sowie die drei Isomere des Dicarba-*closo*-dodecaborans die bekanntesten und am besten untersuchten Systeme. Sie unterscheiden sich untereinander in der Ladung und der Anzahl der enthaltenen Kohlenstoffatome. Während die Dicarba-*closo*-dodecaborane als neutrale Moleküle vorliegen, handelt es sich bei dem Carba-*closo*-dodecaborat und dem *closo*-Dodecaborat um einfach beziehungsweise zweifach negativ geladene Anionen (Abbildung 1.1.1).

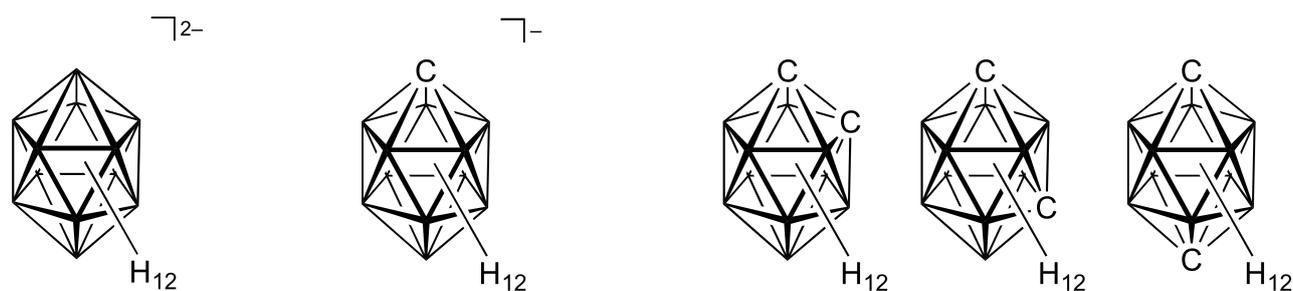


Abbildung 1.1.1: Die ikosaedrischen *closo*-Bor-Cluster (links: $[\textit{closo}\text{-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$; mittig: $[\textit{closo}\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{12}]^{-}$; rechts *ortho-closo*-1,2-, *meta-closo*-1,7- und *para-closo*-1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$).

Die Isomere des Dicarba-*closo*-dodecaborans sind dabei am besten untersucht. Das *ortho*-Carboran wird durch die Umsetzung von *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ mit substituierten beziehungsweise nicht-substituierten Acetylenen hergestellt.^[6, 9-10] Die weiteren *meta*- und *para*-Carborane werden durch thermische Umlagerungsreaktionen aus dem *ortho*-Carboran gebildet.^[11] Die Funktionalisierungen der einzelnen Derivate können dabei sowohl an den Kohlenstoff- als auch an den Bor-Einheiten des Cluster-Gerüsts durchgeführt werden und sind in einer Vielzahl von Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[11-15]

Das $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Dianion wurde erstmals 1960 durch eine Cluster-Aufbaureaktion aus dem monoiodierten Decaboran synthetisiert.^[5] Im Laufe der Jahre konnte die Synthese immer weiter optimiert werden, sodass es heute möglich ist, Salze des $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anions ausgehend von Natriumborhydrid und $BF_3 \cdot OEt_2$ in einer Eintopfsynthese, herzustellen.^[16] Das $\{closo-B_{12}\}$ -Gerüst konnte anschließend durch weitere Umsetzungen an den Bor-Einheiten funktionalisiert werden.^[17-18]

Das Carba-*closo*-dodecaborat-Anion stellt das Bindeglied zwischen den beiden oben genannten Verbindungen dar. Es liegt als einfach negativ geladenes Anion vor und besitzt eine CH-Einheit in seinem Gerüst.^[7, 19-20] Die Synthese erfolgt durch Deprotonierung des $[nido-B_{11}H_{14}]^-$ -Anions und anschließender Cluster-Aufbaureaktion durch Zugabe von Chloroform, bei der es unter Abspaltung der Chlor-Substituenten zur Insertion des Kohlenstoffatoms in das Cluster-Gerüst kommt.^[21] Die selektive Funktionalisierung des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions ist besonders gut an der Position 1, am Clusterkohlenstoffatom untersucht (Abbildung 1.1.2).^[22-26] Bisher sind Funktionalisierungen an den Bor-Einheiten am besten für das antipodale B12-Atom untersucht. Hier ist es möglich, durch Kreuzkupplungsreaktionen Substituenten einzuführen.^[27-29] Für die selektive Funktionalisierung an den Bor-Fünfringen sind deutlich weniger Beispiele bekannt. Sie werden, wie genauere Untersuchungen zu den Dicarba-*closo*-dodecaboranen und den *closo*-Dodecaboraten, den einzelnen Kapiteln der Diskussion der Ergebnisse vorangestellt und dort genauer erläutert.

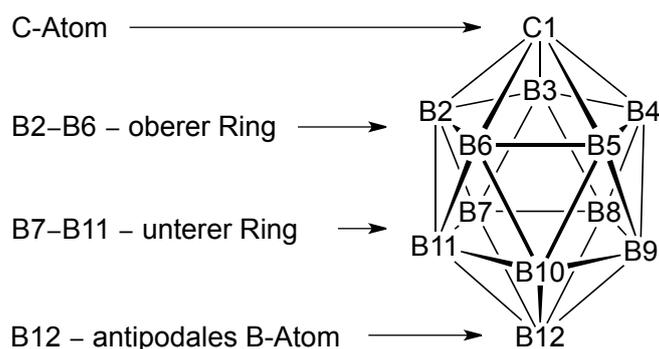


Abbildung 1.1.2: Nummerierung des $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Gerüsts.

Mögliche Anwendungsbereiche für diese Verbindungsklasse sind neben der Verwendung als schwach koordinierende Anionen zur Stabilisierung hochreaktiver Kationen wie $[Rh(CO)_4]^+$,^[30] auch medizinische Applikationen (Übertragungsreagenzien für medizinische Wirkstoffe),^[31] materialwissenschaftliche Anwendungen (Ionische Flüssigkeiten, Flüssigkristalle)^[32-36] und der Einsatz in der Katalyse als Liganden für Übergangsmetallkomplexe.^[37]

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung hochhalogener Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen mit weiteren funktionellen Gruppen am Clusterkohlenstoffatom beziehungsweise an einem der Boratome des {*closo*-1-CB₁₁}-Gerüsts. Hauptsächlich sollen dabei Amino- und Ammonio-funktionalisierte Carborat-Anionen und Carborane studiert werden.

Im Bereich hochhalogener 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborate sollten für die Synthese der bisher unbekannt chlorierten und bromierten Derivate neue Cluster-Aufbaureaktionen entwickelt werden, um diese erstmals zugänglich zu machen. Hierfür war es notwendig, die Synthese der bekannten halogenierten *closo*-Undecaborat-Anionen^[38] zu untersuchen und gegebenenfalls zu optimieren, da diese als potentielle Ausgangsverbindungen für Cluster-Aufbaureaktionen genutzt werden können. Neben den Untersuchungen zu bekannten halogenierten Systemen ist es ein Ziel, nicht halogenierte *nido*- und *closo*-Undecaborate zu untersuchen, die weitere funktionelle Gruppen an dem Cluster-Gerüst gebunden haben.

Aufbauend auf den Ergebnissen zu 2- und 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁,^[39-41] welche eine an ein Boratom gebundene Ammonio-Funktion besitzen, ist es ein weiteres Ziel, neue Synthesen für das 7-Ammonio-Derivat zu entwickeln, sowie das bekannte 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ auf seine Eigenschaften hin zu untersuchen. Die Ammonio-Derivate sollen im Weiteren an allen Bor-Einheiten des {*closo*-1-CB₁₁}-Gerüsts, die keine NH₃-Gruppe tragen, fluoriert werden und die Eigenschaften der nichtfluorierten und der polyfluorierten Systeme sollen verglichen werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Cyano-*nido*- und Cyano-*closo*-undecaborate

Cyanofunktionalisierte Borcluster sind bereits relativ lange bekannt und spielen eine wichtige Rolle bei Cluster-Aufbaureaktionen. Ein Beispiel für eine solche Spezies ist das $[6\text{-NC-}n\text{-}B_{10}H_{13}]^{2-}$ -Anion,^[42-44] das eine Zwischenstufe auf dem Syntheseweg von *nido*- $B_{10}H_{14}$ zu 1- H_3N -*closo*-1- $CB_{11}H_{11}$ darstellt.^[22-23] In der Chemie der ikosaedrischen Carborane sind cyanofunktionalisierte Derivate lange bekannt. Auf diesem Gebiet konnten bereits unterschiedliche Isomere des *ortho*-, *meta*- und *para*-Carborans hergestellt werden. Die Synthesen erfolgten hierbei im Fall des *ortho*-Carborans entweder ausgehend von einem isonitrilfunktionalisierten Cluster^[45] in einer Umlagerungsreaktion oder durch Austausch von Iod-Substituenten gegen Cyano-Substituenten in Gegenwart von Kupfer(I)-cyanid.^[46] Die *ortho*-Carborane können im Weiteren durch thermisch-induzierte Umlagerungen des Clusters in *meta*-Carborane überführt werden.^[47] Die Synthesen zu weiteren Isomeren der ikosaedrischen Carborane wurden ebenfalls untersucht.^[48-49] Neben den ikosaedrischen Clustern sind auch kleinere oktaedrische *closo*-Derivate, wie das $Cs_2[1\text{-NC-}closo\text{-}B_6H_5]$, das difunktionalisierte $Cs_2[1,6\text{-(NC)}_2\text{-}closo\text{-}B_6H_4]$ oder das über eine CH_2 -Gruppe verbrückte $[Ph_4P][1\text{-NCCH}_2\text{-}closo\text{-}B_6H_6]$ bekannt.^[50-52]

Bei den Carba-*closo*-dodecaboraten sind die am Cluster-Kohlenstoff funktionalisierten Cyano-Derivate gut untersucht.^[25-26] Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der Herstellung von $\{closo\text{-}1\text{-}CB_{11}\}$ -Derivaten mit einer an ein Boratom gebundenen Cyano-Einheit, sowie deren Nutzung für weitere Funktionalisierungen beziehungsweise der Verwendung als Ligand für Übergangsmetallkomplexe,^[53-55] wie es bereits für Isonitrile der Dicarba-*closo*-dodecaborane beschrieben wurde.^[56] Die Synthese des $[12\text{-NC-}closo\text{-}1\text{-}CB_{11}H_{11}]^{-}$ -Anions erfolgt durch eine mikrowellenunterstützte Umsetzung des an der Position 12 iodierten Derivats mit Kupfer(I)-cyanid unter Zugabe eines Palladium-Katalysators (Abbildung 2.1.1).^[53] Neben dem $[12\text{-NC-}closo\text{-}1\text{-}CB_{11}H_{11}]^{-}$ -Anion ist bislang lediglich das $[7,12\text{-(NC)}_2\text{-}closo\text{-}1\text{-}CB_{11}H_{10}]^{-}$ -Anion bekannt.^[57] Dementsprechend ist die Synthese möglicher Startmaterialien für Aufbaureaktionen zu $\{closo\text{-}1\text{-}CB_{11}\}$ -Clustern mit einer oder mehreren Cyano-Gruppen interessant. Derivate des Typs $[7\text{-NC-}n\text{-}B_{11}H_{12}]^{2-}$ ^[58] sind Verbindungen, die als Edukte für bekannte Cluster-Aufbaureaktionen dienen könnten, um so bislang synthetisch nicht zugängliche Carba-*closo*-dodecaborat-Cluster herzustellen.

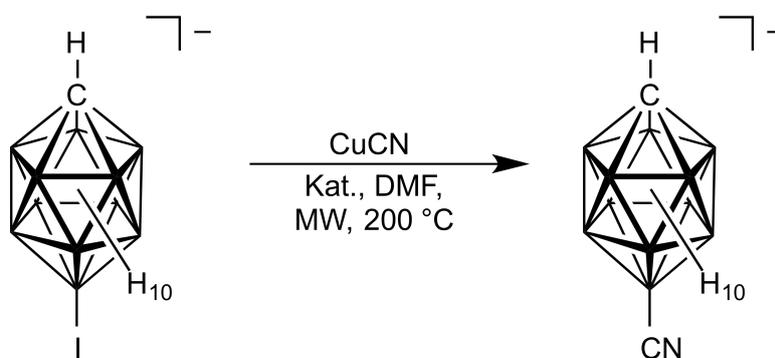


Abbildung 2.1.1: Schema der Umsetzung des [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻-Anions mit CuCN zum [12-NC-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻-Anion.^[53]

Die Chemie der selektiven Funktionalisierung des [*nido*-B₁₁H₁₄]⁻ und des [*closo*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anions ist bisher nur wenig untersucht. Beispiele für bekannte Derivate sind die Basen-Addukte der *nido*-Undecaborate B₁₁H₁₃L (L = Amine, Phosphane) die ausgehend von B₁₁H₁₃(SMe₂) durch Austausch von Me₂S gegen Amine oder Phosphane in Benzol hergestellt werden können. Diese wurden im Weiteren deprotoniert und als Anionen des Typs [*nido*-B₁₁H₁₂L]⁻ isoliert.^[59] *nido*-B₁₁H₁₃(SMe₂) war lange eine wichtige Vorstufe für die Synthese des [*closo*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anions. Es wird durch Deprotonierung mit *tert*-Butyllithium zum *closo*-Undecaborat geschlossen.^[60] Eine neuere Methode erlaubt es, das [*closo*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anion auf direktem Wege aus [Me₃NH][*nido*-B₁₁H₁₄] durch Oxidation mit Blei(IV)-dioxid herzustellen.^[61] Außerdem ist die Synthese des bereits erwähnten [7-NC-*nido*-B₁₁H₁₂]⁻-Anions untersucht worden, das ausgehend von K₂[*closo*-B₁₁H₁₁] durch Umsetzung mit einer konzentrierten Kaliumcyanid-Lösung synthetisiert wurde.^[58]

Im Bereich der *closo*-Undecaborate sind selektive Substitutions-Reaktionen ebenfalls wenig untersucht. Neben den perhalogenierten Derivaten^[38] konnte vor einigen Jahren auch das [3-NC-*closo*-B₁₁F₁₀]²⁻-Anion hergestellt werden. Ausgehend von K[1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁]^[62] kommt es durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid zu einer zweifachen Deprotonierung der Amino-Funktion am Clusterkohlenstoffatom und nachfolgend zu einer Umlagerung des Clusters, bei der das {*closo*-B₁₁}-Gerüst gebildet wird (Abbildung 2.1.2).^[63]

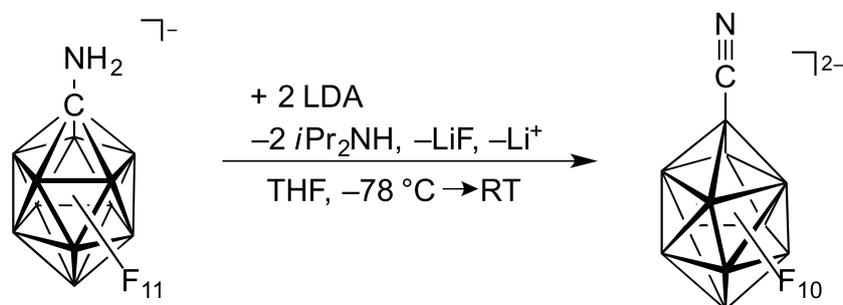


Abbildung 2.1.2: Schema der Umsetzung des [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁]⁻-Anions mit Lithiumdiisopropylamid zum [3-NC-*closo*-B₁₁F₁₀]²⁻-Anion.^[63]

Für die im Folgenden vorgestellten Cyano-*nido*- und Cyano-*closo*-undecaborate diente das bereits bekannte 7-Cyano-*nido*-undecaborat als Ausgangsmaterial. Allerdings waren relativ lange Reaktionszeiten und ein hoher Einsatz an Kaliumcyanid notwendig um dieses Edukt herzustellen.^[58] Für die folgenden Synthesen war es daher notwendig, die Synthese genauer zu untersuchen und wenn möglich zu optimieren.

2.1.1 Optimierte Synthese des Caesium-7-cyano-*nido*-undecaborats

Während bei der ursprünglichen Synthese des 7-Cyano-*nido*-undecaborats das Kalium-Salz des [closo-B₁₁H₁₁]²⁻-Anions mit ca. 200 Äquivalenten Kaliumcyanid in Wasser bei 110 °C über 72 Stunden umgesetzt wird, senkte eine Temperaturerhöhung auf 140 °C die Reaktionszeit auf 14 Stunden (Abbildung 2.1.3). Ein weiterer Vorteil ist zudem, dass die Reaktion bei dieser Temperatur mit deutlich weniger Kaliumcyanid (100 Äquivalente) durchgeführt werden kann. Bei einem weiteren Absenken der Menge an Kaliumcyanid unter 100 Äquivalente wurde ein langsamerer oder sogar teilweise unvollständiger Umsatz beobachtet. Wurde die Menge an Kaliumcyanid beispielsweise auf 30 Äquivalente reduziert, war der Umsatz erst nach mehreren Tagen und weiteren Zugaben von Kaliumcyanid vollständig. Außerdem kam es zu einer Verschlechterung der Ausbeuten. Cs₂[7-NC-*nido*-B₁₁H₁₂] konnte im Anschluss durch Fällung mit Caesiumchlorid aus wenig Wasser als farbloser Feststoff isoliert werden. Eine signifikante Auswirkung auf die Ausbeute, die bei der bekannten Vorschrift bei 67% lag,^[58] konnte mit Ausbeuten um 70% nicht festgestellt werden. Bei der Reaktionsverfolgung mittels ¹¹B{¹H}-NMR- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie werden Borsäure und das Trihydridocyanoborat-Anion^[64] als Nebenspezies

beobachtet. Beide blieben bei der Fällung des $[7\text{-NC-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions als Caesium-Salz aus Wasser in Lösung und konnten abgetrennt werden.

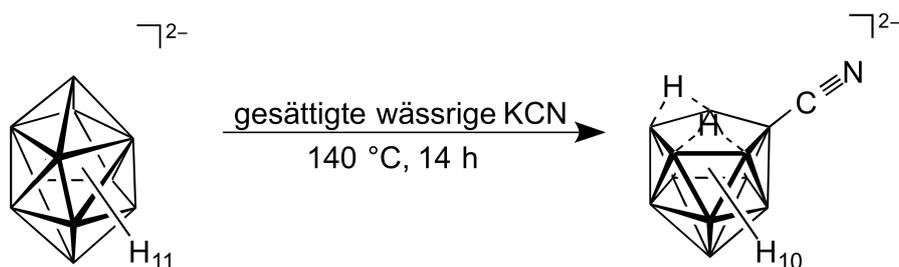


Abbildung 2.1.3: Schema der Synthese des $[7\text{-NC-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions, ausgehend vom $[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion.

Bei der Reaktion greift das Cyanid-Anion ein Boratom des fluktuierenden $\{closo\text{-B}_{11}\}$ -Gerüsts als Nukleophil an. Dabei sind verschiedene Angriffspositionen möglich. Zum einen kann das Cyanid-Anion das B1-Atom angreifen, das nur scheinbar eine Konnektivität von 6 besitzt.^[58] Die Atomabstände des B1-Atoms zu den Boratomen 4, 5, 6 und 7 sind deutlich länger (1.988(5) – 2.026(4) Å) als die Abstände zu den Atomen in den Positionen 2 (1.747(6) Å) und 3 (1.744(6) Å).^[60] Somit besitzt das B1-Atom eher eine Konnektivität von 2 im $\{closo\text{-B}_{11}\}$ -Gerüst und ähnelt einem Boran mit einem typischen „elektrophilen“ Charakter.^[58]

Eine weitere Möglichkeit ist der Angriff des Cyanid-Anions an der Position 4 beziehungsweise den drei äquivalenten Positionen 5, 6 und 7 des $[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions (Abbildung 2.1.4). Eine ähnliche Reaktion ist bereits vom 2,3-Dicarba-*closo*-undecaboran bekannt.^[65] Im Gegensatz zum fluktuierenden Undecaborat-Anion handelt es sich beim 2,3-Dicarba-*closo*-undecaboran allerdings um ein starres System.^[66] Dadurch kann bei der Reaktion des 2,3-Dicarba-*closo*-undecaborans eine genauere Aussage getroffen werden, welches Boratom bei der Reaktion angegriffen wird.

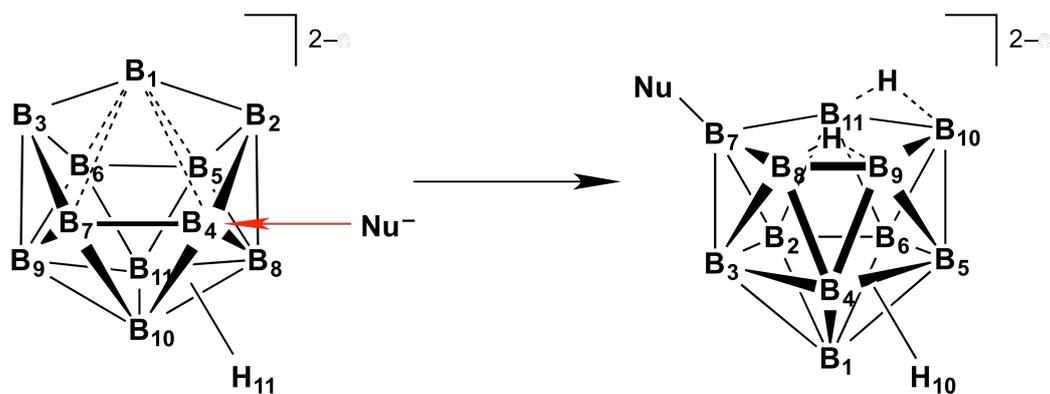


Abbildung 2.1.4: Schema des nukleophilen Angriffs durch das Cyanid-Anion an der Position 4 des $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anions.

Wird bei dem $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anion von einem Angriff des Cyanids an der Position 4 ausgegangen, kommt es im weiteren Schritt zum Umklappen des Boratoms an der Position 1 und damit zur Öffnung des Clusters. Die Boratome an den Positionen 1, 2, 3, 4 und 7 bilden den Bor-Fünfring an der offenen Fläche des neugebildeten *nido*-Derivats. Das angegriffene Boratom nimmt dabei die Position 7 des $\{nido-B_{11}\}$ -Clusters ein.

2.1.2 Umsetzung des *closo*-Undecaborats mit Trimethylsilylcyanid

Neben der Umsetzungen des $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anions mit Kaliumcyanid ist es von Interesse, weitere Cyanid-Quellen für die Synthese des $[7-NC-nido-B_{11}H_{12}]^{2-}$ -Anions zu untersuchen, welche auch in nicht-wässrigem Medium eingesetzt werden können. Dabei fiel die Wahl auf Trimethylsilylcyanid, da es bei der Reaktion sowohl als Cyanierungs-Reagenz, als auch als Lösemittel eingesetzt werden kann. Da sowohl das Kalium- als auch das Tetraethylammonium-Salz des $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anions nahezu unlöslich in Trimethylsilylcyanid sind, wurden Versuche im NMR-Maßstab mit dem Tetrabutylammonium-Salz durchgeführt. Das Salz löste sich zwar besser allerdings nicht vollständig in Trimethylsilylcyanid. Bei Raumtemperatur wurde kein Umsatz beobachtet, sodass die Reaktion bei 130 °C und in einem zweiten Versuch bei 160 °C, also ähnlich hohen Temperaturen wie bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid im wässrigen Medium, durchgeführt wurde. Hierbei wurde eine langsame Reaktion beobachtet, die nach 4 Tagen abgebrochen wurde. Der anfänglich nicht gelöste Feststoff ging bei der Reaktion vollständig in Lösung. Die beobachteten Signale in den $^{11}B\{^1H\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren sind charakteristisch für *nido*-Undecaborate. Jedoch erlaubten die Spektren keine genaue Aussagen über den Reaktionsverlauf

und die erhaltenen Produkte. Daher wurden massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass es nicht zur selektiven Bildung eines Cyano-*nido*- beziehungsweise Cyano-*closo*-undecaborats kommt. Vielmehr entstehen sowohl bei 130 °C als auch bei 160 °C in Trimethylsilylcyanid Gemische aus mehrfach substituierten Cyano-*nido*- oder Cyano-*closo*-undecaboraten. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei 160 °C eine Isocyano-Gruppe in den Cluster insertiert und ein cyanosubstituiertes $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Gerüst gebildet wird (Abbildung 2.1.5). Für das Produktgemisch des Versuchs bei 130 °C wurden Isotopenmuster detektiert, die charakteristisch für cyanosubstituierte *closo*-Undecaborate sind. Die Protonierung aller massenspektrometrisch detektierten Borate erfolgte wahrscheinlich durch die verwendeten Lösemittel bei der Vorbereitung der Proben.

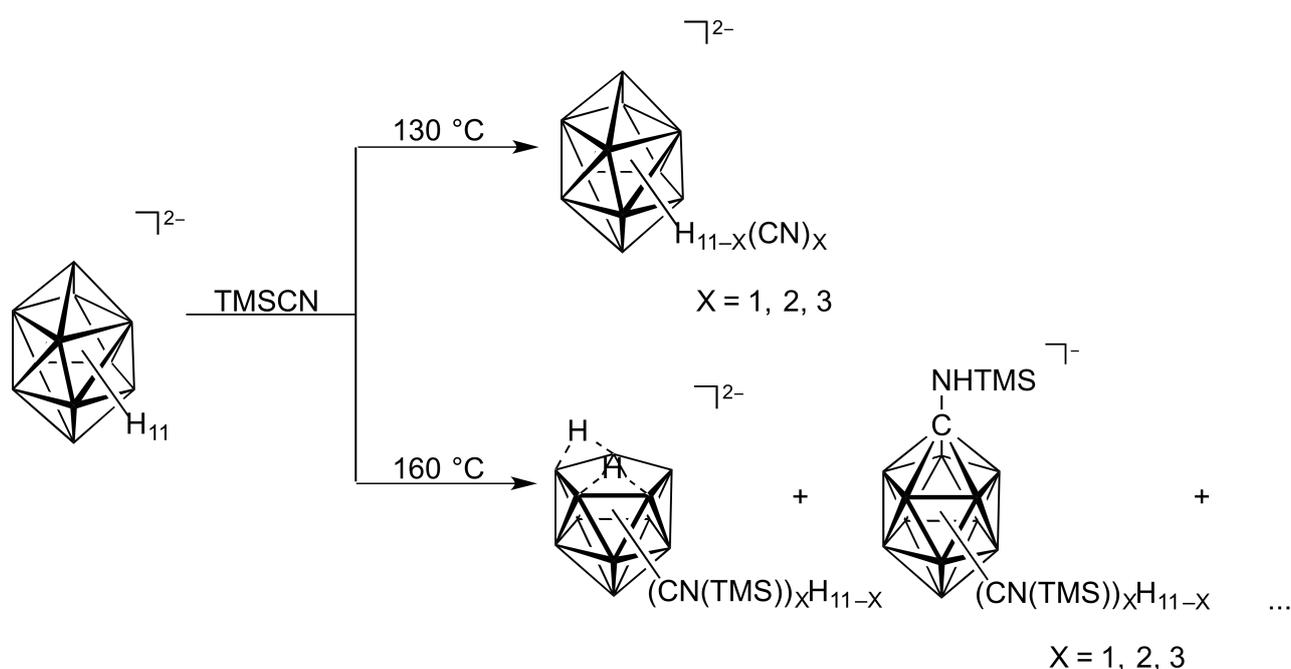


Abbildung 2.1.5: Reaktionsschema der Umsetzung des $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anions mit Trimethylsilylcyanid bei 130 und 160 °C.

Neben der Umsetzung des Tetrabutylammonium-Salzes des $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anions wurde untersucht, wie und ob das $[nido-B_{11}H_{14}]^{-}$ -Anion als Trimethylammonium-Salz mit Trimethylsilylcyanid reagiert. Bis 130 °C wurde keine Reaktion beobachtet. Nach Erhöhung der Temperatur auf 160 °C wurde anhand der ^{11}B -NMR-Spektren ein Umsatz zu einer neuen Spezies beobachtet. Allerdings lassen sich allein durch die NMR-Spektren keine Rückschlüsse auf die Reaktionsprodukte ziehen.

2.1.3 Untersuchung zur Protonierung des 7-Cyano-*nido*-undecaborats

Die Protonierung des $[7\text{-NC-}n\text{id o-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions erfolgte durch Rühren des Caesium-Salzes in 7%iger Salzsäure und sofortiger Extraktion mit Diethylether. Das $[7\text{-NC-}n\text{id o-B}_{11}\text{H}_{13}]^{-}$ -Anion wurde mit Tetraethylammoniumchlorid aus saurer wässriger Lösung gefällt und als farbloser Feststoff isoliert (Abbildung 2.1.6).

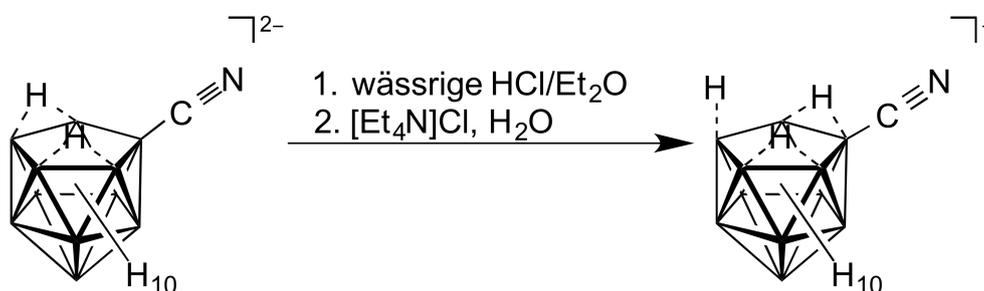


Abbildung 2.1.6: Reaktionsschema der Protonierung des $[7\text{-NC-}n\text{id o-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions zum $[7\text{-NC-}n\text{id o-B}_{11}\text{H}_{13}]^{-}$ -Anion.

In dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden, wie für die Verbindung erwartet, sieben Signale gefunden, von denen sechs der Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum zu Dubletts aufspalten. Beim Vergleich der ^{11}B -NMR-Spektren der protonierten mit der deprotonierten Spezies werden deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Kerne des an die Cyano-Gruppe gebundenen Boratoms und der an Wasserstoff gebundenen Boratome festgestellt (Abbildung 2.1.7). Während die Signale der an Wasserstoff gebundenen Boratome bei der protonierten Spezies teilweise stark zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben sind, ist für das Boratom an der Cyano-Gruppe eine Verschiebung von 9.4 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen zu beobachten. Die höchste Verschiebung mit 15.5 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen wird allerdings für das B1-Atom, das gegenüber der offenen Fläche des $\{n\text{id o-B}_{11}\}$ -Clusters liegt, gefunden. Allgemein gilt, dass die Protonierung des *nido*-Derivats einen größeren Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Boratome am Bor-Fünfring an der offenen Fläche hat. Insbesondere für die Signale der Atome B2-, B3- und B5-Atom sind die Änderungen relativ klein.

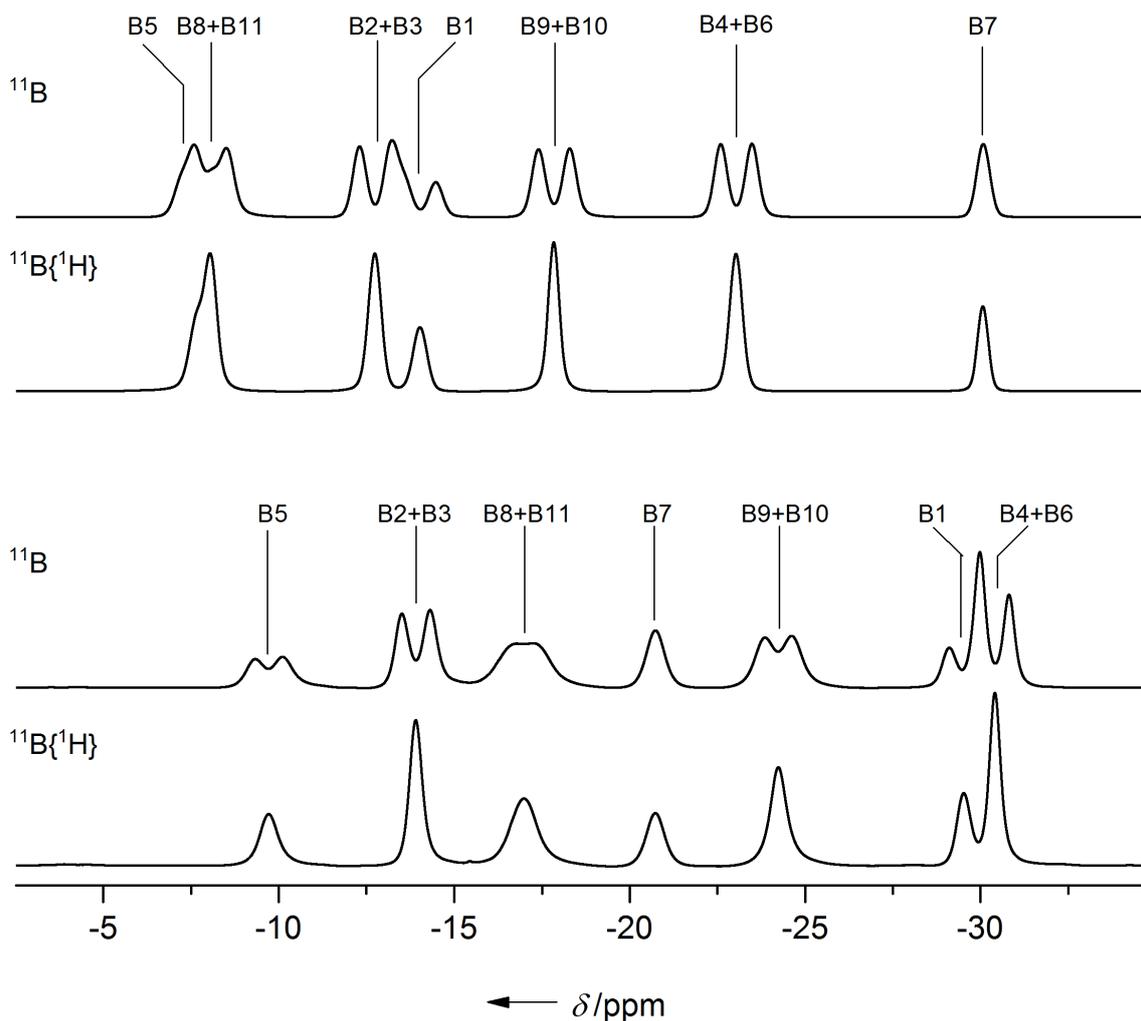


Abbildung 2.1.7: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren von $[\text{Et}_4\text{N}][7\text{-NC-}n\text{-ido-B}_{11}\text{H}_{13}]$ (oben in CD_3CN) und von $\text{Cs}_2[7\text{-NC-}n\text{-ido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ (unten in DMSO-d_6).

Die Protonierung hat einen analogen Einfluss auf die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Signale der an Bor gebundenen Wasserstoffatome wie für $\delta(^{11}\text{B})$ der entsprechenden Boratome. Auch hier sind die Signale der *exo*-ständigen Wasserstoff-Kerne zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Für die Signale der drei beziehungsweise zwei *endo*-ständigen Wasserstoff-Kerne an der offenen Fläche des Clusters wird die größte Veränderung der Signallage von -5.24 ppm zu -3.36 ppm beobachtet. Wie in Tabelle 2.1.1 zusammengefasst, zeigen diese eine ähnliche Verschiebung der Signale für die *endo*-ständigen Wasserstoffatome wie beim unsubstituierten $[\text{Me}_3\text{NH}][n\text{-ido-B}_{11}\text{H}_{14}]$.^[67-68] Aufgrund des schnellen Austauschs wird für drei beziehungsweise zwei verbrückenden Wasserstoffatome nur ein Signal gefunden.

Tabelle 2.1.1: ^1H - $\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-spektroskopische Verschiebung der *endo*-ständigen Wasserstoffatome ausgewählter $\{\text{nido-B}_{11}\}$ -Cluster (δ in ppm).

Salz	$\delta(\text{endoH})$
$[\text{Me}_3\text{NH}][\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]^{[67-68]}$	-3.61 ^[a]
$[\text{Et}_4\text{N}][7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{13}]$	-3.36
$\text{Cs}_2[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$	-5.24

[a] Daten aus eigener Messung.

2.1.4 Synthese und Charakterisierung des 2-Cyano-*closo*-undecaborats

Die Synthese von $\text{Cs}_2[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]$ erfolgte aus dem Kalium-Salz des $[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions. Dabei wurde das Salz in wässriger Kaliumhydroxid-Lösung gelöst und durch Zugabe von Blei(IV)-dioxid, analog zu der Synthese des $\text{K}_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ aus $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]$,^[61] zum $[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anion umgesetzt (Abbildung 2.1.8). Nach 24 Stunden wurde vollständiger Umsatz beobachtet und das $[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anion als Caesium-Salz in Form eines weißen Feststoffs isoliert. Aus dem Caesium-Salz wurden anschließend das Tetraethylammonium- und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Salz hergestellt. Alle Verbindungen wurden NMR-, IR- und Raman-spektroskopisch charakterisiert.

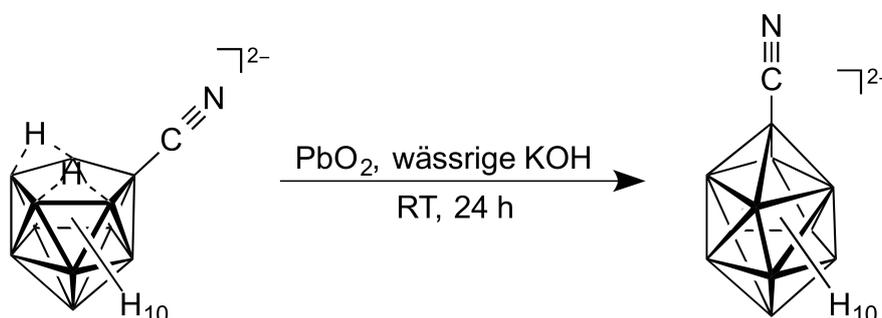


Abbildung 2.1.8: Reaktionsschema zur Synthese des $[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anions, ausgehend vom $[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion.

In dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden für das $[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anion, durch die eingangs beschriebene Fluktuation des $\{\text{closo-B}_{11}\}$ -Gerüsts, nur 2 Signale im Verhältnis von 1:10 beobachtet. Dabei spaltet das Signal mit höherer Intensität durch die Kopplung des Bor-Kerns zum Wasserstoff-Kern im ^{11}B -NMR-Spektrum zu einem Dublett auf, während für das Signal des an die Cyano-

Gruppe gebundenen Boratoms ein Singulett gefunden wird. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum wird ebenfalls, durch die Fluktuation bedingt, nur ein Signal für die an Bor gebundenen Wasserstoffatome beobachtet.

Während der Reaktion wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch festgestellt, dass ein großer Teil des $[7\text{-NC-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions bereits nach wenigen Minuten zum $[2\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anion reagiert. Neben dem gewünschten Produkt entsteht bei der Reaktion eine weitere Spezies. Aus der Literatur ist bekannt, dass ausgehend von $[\text{Me}_3\text{NH}][nido\text{-B}_{11}\text{H}_{14}]$ bei Umsetzung in wässriger Natriumhydroxid-Lösung mit Blei(II)-chlorid, das $[closo\text{-1-PbB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion gebildet wird.^[69] Auch bei der Umsetzung des $[nido\text{-B}_{11}\text{H}_{14}]^{2-}$ -Anions zum $[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion wird eine Zwischenstufe beobachtet, die langsam zum $[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion abgebaut wird.^[61] Bei dieser unbekanntem Spezies handelt es sich wahrscheinlich um das $[closo\text{-1-PbB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion. In Analogie zu diesen Ergebnissen beziehungsweise Beobachtungen, könnte es sich bei der in diesem Versuch beobachteten Zwischenspezies um ein Anion des Typs $[X\text{-NC-}closo\text{-1-PbB}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ handeln (Abbildung 2.1.9).

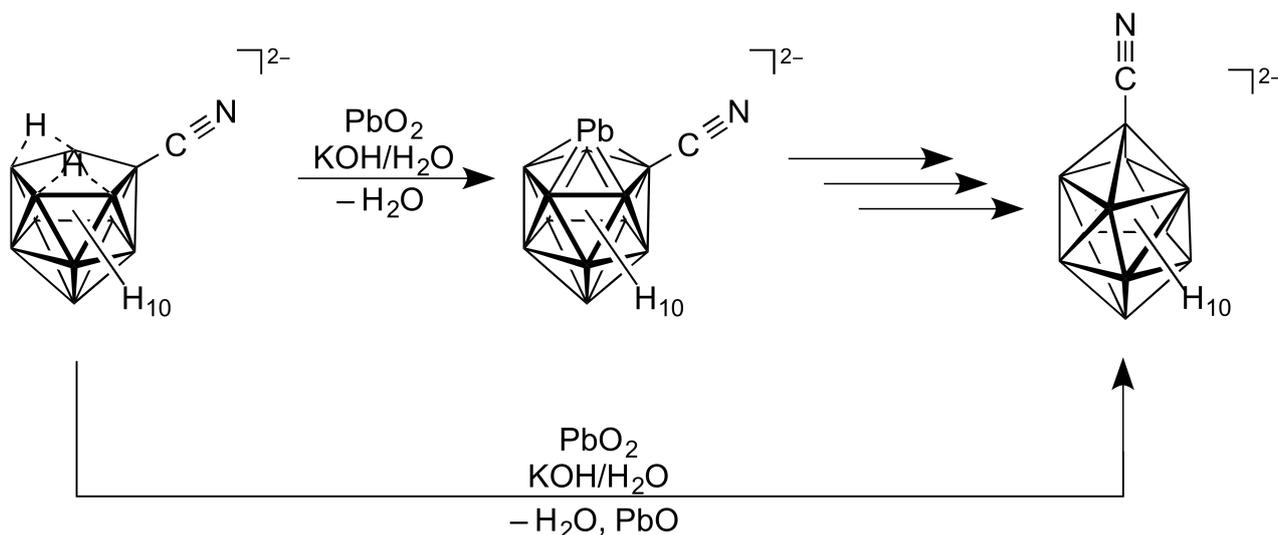


Abbildung 2.1.9: Reaktionsschema der Synthese des $[2\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anions über den direkten Weg (unten), und das $[2\text{-NC-}closo\text{-1-PbB}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anion (oben).

Ein schnellerer Abbau der Spezies durch weitere Zugabe oder höhere Einsatzmengen von Blei(IV)-dioxid erfolgte hierbei nicht. Leider sind aufgrund der erhaltenen Daten aus den ^{11}B -NMR-Spektren keine genaueren Aussagen möglich, da die Verbindung zum einen nur in geringen Mengen auftritt. Zum anderen lassen die relativ breiten Signale, welche sich wahrscheinlich überlagern, im ^{11}B -NMR-Spektrum kaum eine Möglichkeit zu, Bor-Blei-Kopplungen in Form von Blei-Satelliten zu

detektieren. Bei dem bekannten $[closo-1-PbB_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anion werden diese mit einer Kopplungskonstante von 260 Hz beobachtet.^[69] Außerdem ist es möglich, dass die bleihaltige Zwischenspezies nicht als ein Isomer vorliegt, sondern in Form aller möglichen Isomere. Die Cyano-Funktion kann am oberen Bor-Ring, am unteren Ring oder am antipodalen Bor-Atom, dem Pb-Atom gegenüberliegend gebunden sein. Somit ist durch die geringe Menge, in der die Verbindung detektiert wird, kaum eine Möglichkeit gegeben die beobachteten Signale näher zuzuordnen. Die Daten lassen den Schluss zu, dass die Reaktion zu großen Teilen (ca. 80%) ohne diese Zwischenstufe nach wenigen Minuten direkt vom $[7-NC-nido-B_{11}H_{12}]^{2-}$ -Anion zum $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anion verläuft. Ein weiterer Teil verläuft über das $[X-NC-closo-1-PbB_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anion ($X = 2, 7, 12$), das sich im ersten Schritt bildet und in 24 Stunden weiter zum $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anion abgebaut wird (Abbildung 2.1.9). Es ist erforderlich, dass die Zwischenstufe vollständig abgebaut wird, da sie während der Aufarbeitung nicht abgetrennt werden kann.

Einen Hinweis, dass es sich bei der beobachteten Zwischenstufe wahrscheinlich um das $[2-NC-closo-1-PbB_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anion handelt, liefert die Einkristallstruktur. Das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Salz des $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anions konnte aus Acetonitril kristallisiert werden. Einzelheiten zu der Messung sind in Tabelle 5.1 im kristallographischen Teil der Arbeit zusammengefasst. Die Verbindung $[EMIM]_2[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle (Abbildung 2.1.10) und enthält zu 1.5 % das $[X-NC-closo-1-PbB_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anion. Eine sinnvolle Diskussion der Struktur des $[X-NC-closo-1-PbB_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anions ist aufgrund der Datenlage allerdings nicht möglich.

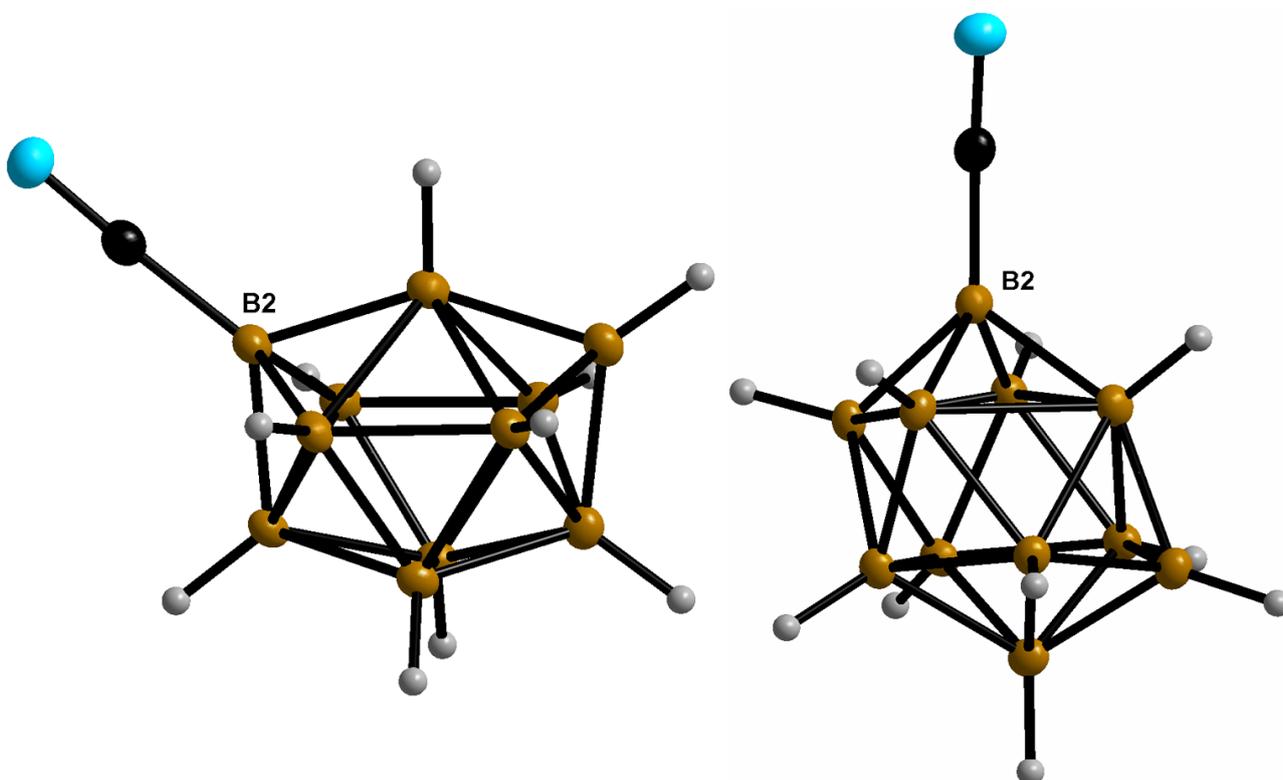


Abbildung 2.1.10: Ein $[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anion im Kristall des EMIM⁺-Salzes in verschiedenen Perspektiven (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 2.1.2 sind ausgewählte Bindungslängen aufgeführt, welche mittels einer Einkristallstrukturanalyse bestimmt wurden und mit berechneten Werten gut übereinstimmen. Bei dem Vergleich der Bindungslängen fällt auf, dass sich trotz der Cyano-Gruppe die Bindungen des Boratoms an Position 1 zu den Positionen 2 und 3 nur marginal unterscheiden. Auch alle weiteren Bor–Bor-Abstände zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den bekannten Werten des $[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions.^[60] Somit hat der Cyano-Substituent keinen großen Einfluss auf die Struktur des Clusters. Für den Bor–Kohlenstoff- und den Kohlenstoff–Stickstoff-Abstand werden im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Cyano-Boraten gute Übereinstimmungen gefunden ($[1\text{-NC-closo-B}_6\text{H}_5]^{2-}$: 1.5420(3) Å für B–C; 1.1640(3) Å für C≡N und $[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$: 1.55(1) Å für B–C; 1.16(1) Å für C≡N).^[50, 52, 63] Die Bor–Bor-Abstände von 1.665(2) bis 2.057(2) Å sind in einem ähnlichen Bereich wie die von $[\text{NBzEt}_3]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$.^[60] Im Vergleich zum bereits bekannten $[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anion (1.63(1) und 2.29(1) Å)^[63] sind die Atomabstände tendenziell etwas kürzer.

Tabelle 2.1.2: Ausgewählte experimentell ermittelte und berechnete^[a] Atomabstände (Å) und -winkel (°) des [2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀]²⁻-Anions.

	exp.	berech.		exp.	berech.
$d(\text{B1-B2})$	1.745(2)	1.743	$d(\text{B4-B10/B5-11})$	1.775(2)	1.777
$d(\text{B1-B3})$	1.727(2)	1.737	$d(\text{B6-B9/B7-B9})$	1.796(2)	1.796
$d(\text{B1-B4/B5})$	2.050(2)	2.048	$d(\text{B6-B11/B7-B10})$	1.788(2)	1.788
$d(\text{B1-B6/B7})$	1.998(2)	2.020	$d(\text{B8-B10/B8-B11})$	1.789(2)	1.786
$d(\text{B2-B4/B5})$	1.668(2)	1.668	$d(\text{B9-B10/B9-B11})$	1.789(2)	1.788
$d(\text{B2-B8})$	1.757(2)	1.758	$d(\text{B10-B11})$	1.827(2)	1.830
$d(\text{B3-B6/B7})$	1.672(2)	1.671	$d(\text{B2-C2})$	1.542(2)	1.543
$d(\text{B3-B9})$	1.751(2)	1.756	$d(\text{C2-N2})$	1.157(2)	1.164
$d(\text{B4-B7/B5-B6})$	1.852(2)	1.866			
$d(\text{B4-B8/B5-B8})$	1.802(2)	1.799	B2-C2-N2	177.60(15)	179.507

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

2.1.5 Synthese und Charakterisierung des 7,9-Dicyano-*nido*-undecaborats

Die Synthese des 7,9-Dicyano-*nido*-undecaborats erfolgte aus dem Kalium-Salz des 2-Cyano-*closo*-undecaborats durch Umsetzung mit einer wässrigen Kaliumcyanid-Lösung (Abbildung 2.1.11). Die Reaktion wurde, im Vergleich zu der Cluster-Öffnung des [*closo*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anions zum [7-NC-*nido*-B₁₁H₁₂]²⁻-Anion, mit weniger Äquivalenten Kaliumcyanid (ca. 22 Äquivalente) und auch bei geringerer Temperatur (100 °C) durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde stündlich ¹¹B-NMR-spektroskopisch untersucht und der vollständige Umsatz nach drei Stunden beobachtet. Die Verbindung konnte nach erfolgter Aufarbeitung, erst als Caesium-Salz und ausgehend von diesem als Tetraethylammonium-Salz isoliert werden.

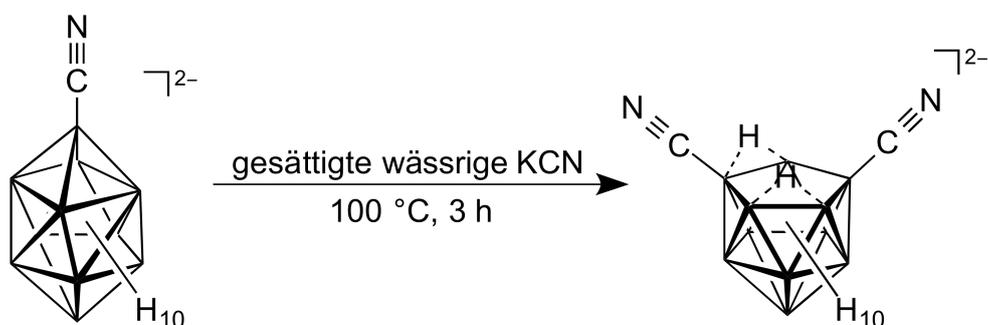


Abbildung 2.1.11: Reaktionsschema der Synthese des $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anions ausgehend vom $[2\text{-NC-closo-B}_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anion.

In dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden 7 Signale detektiert. Im Vergleich zu dem ^{11}B -NMR-Spektrum spalten 6 der Signale durch die Kopplung zu Wasserstoff zu Dubletts auf, während das Signal bei -24.4 ppm als Singulett beobachtet wird. Auch im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum werden die erwarteten Verschiebungen für die neun *exo*-ständigen Wasserstoff-Kerne im positiven Bereich und die *endo*-ständigen Wasserstoff-Kerne in negativen Bereich bei -4.89 ppm (Cs^+ -Salz) beziehungsweise -4.77 ppm ($[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salz) gefunden. Zum Vergleich der experimentellen Daten mit den berechneten, wurde für die erhaltenen Isomere angenommen, dass die Positionen der verbrückenden Wasserstoffatome durch den schnellen Austausch keinen Einfluss auf die Symmetrie haben. Entsprechend sind die Daten in Tabelle 2.1.3 für lokale C_{2v} -Symmetrie aufgeführt, d. h. die berechneten Verschiebungen wurden gemittelt. Bei einem Vergleich der ^{11}B -NMR-Daten fällt auf, dass die Verschiebungen des Isomers $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}H_{11}]^{2-}$ **C1b**, eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigen, während die Verschiebungen des Isomers **Csb** mit tatsächlicher C_{2v} -Symmetrie stark von den experimentellen Daten abweichen (Abbildung 2.1.12).

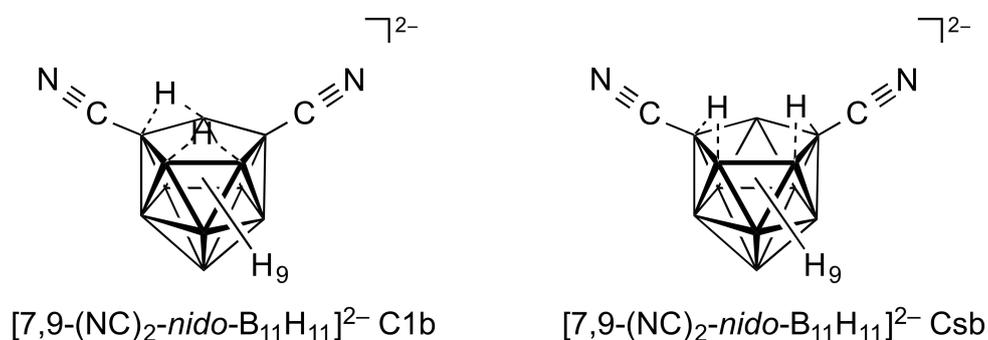


Abbildung 2.1.12: Die Isomere $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}H_{11}]^{2-}$ **C1b** und $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}H_{11}]^{2-}$ **Csb**.

Tabelle 2.1.3: Berechnete^[a] und experimentelle ¹¹B-NMR-spektroskopische Daten ausgewählter Isomere des [7,9-(NC)₂-*nido*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anions (δ in ppm).

	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ exp.	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ C1b	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ Csb
δ (B1)	-29.3	-32.1	-33.8
δ (B2/B5)	-10.7	-11.6	-27.3
δ (B3/B4)	-21.4	-22.5	-15.5
δ (B6)	-29.9	-32.8	-16.5
δ (B7/B9)	-24.4	-27.0	-27.4
δ (B8)	-21.1	-18.6	-7.7
δ (B10/B11)	-20.1	-22.3	-29.7

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

Bei der Reaktion wird nahezu ausschließlich ein Cyano-Derivat gebildet wird, obwohl bis zu sechs verschiedene Isomere gebildet werden könnten. Laut den ¹¹B-NMR-Spektren werden etwa 15 % der weiteren Isomere, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, erhalten. Dies spricht dafür, dass der nukleophile Angriff des Cyanid-Anions am [2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀]²⁻-Anion, wie bereits im Kapitel 2.1.1 beschrieben, an einem der Boratome der Positionen 6 beziehungsweise 7 erfolgt (Abbildung 2.1.13). Ein Angriff an den Positionen 4 und 5 kann zumindest für das Hauptprodukt ausgeschlossen werden, da die beiden Cyano-Gruppen an zwei in direkter Nachbarschaft stehenden Boratomen gebunden sein müssten. Auch ein Angriff an der Position 1 hätte zur Folge, dass das [7,8-(NC)₂-*nido*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anion als Hauptspezies vorläge. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Angriff wahrscheinlich bevorzugt an den Positionen 6 und 7 stattfindet. Die weitere Abtrennung, der als Verunreinigungen anfallenden Isomere, ist durch die Fällung von [Et₄N]₂[7,9-(NC)₂-*nido*-B₁₁H₁₁] möglich.

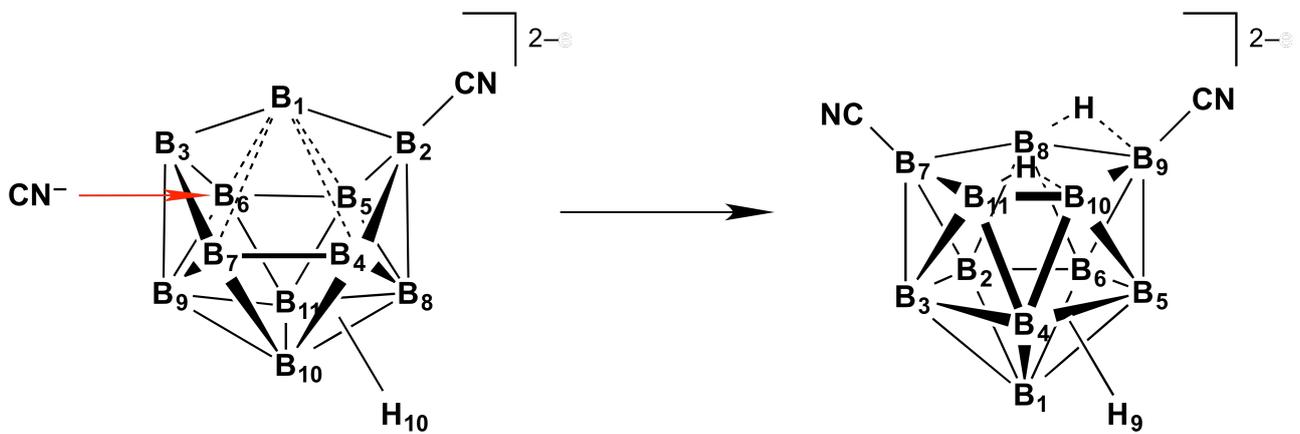


Abbildung 2.1.13: Schema zum nukleophilen Angriff durch das Cyanid-Anion am [2-NC-closo-B₁₁H₁₀]²⁻-Anion.

Farblose Kristalle des Tetraethylammonium-Salzes konnten durch Diffusion von Diethylether zu einer Lösung des Salzes in Aceton erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Einzelheiten zu der Messung sind in Tabelle 5.2 aufgeführt (Abbildungen 2.1.14 und 2.1.15).

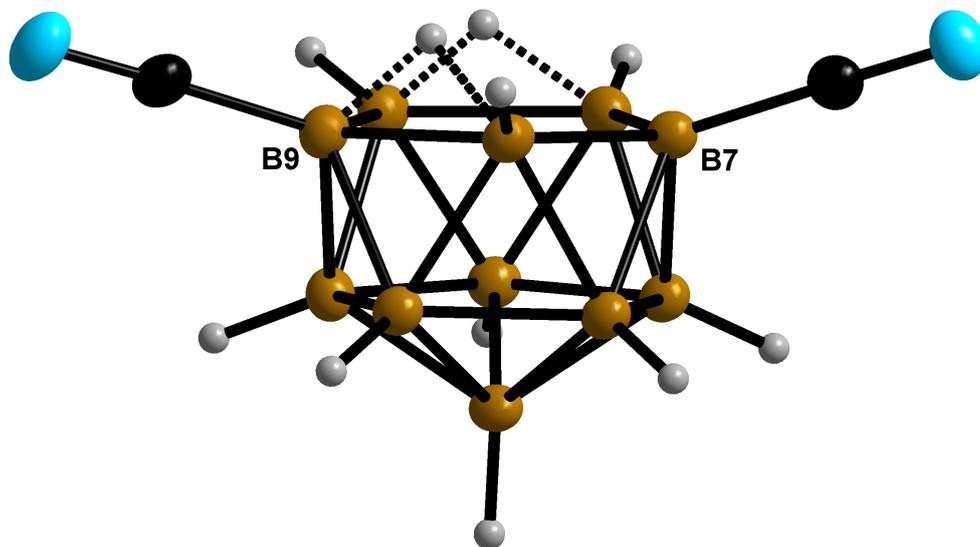


Abbildung 2.1.14: Das [7,9-(NC)₂-nido-B₁₁H₁₁]²⁻-Anion in seinem [Et₄N]⁺-Salz (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

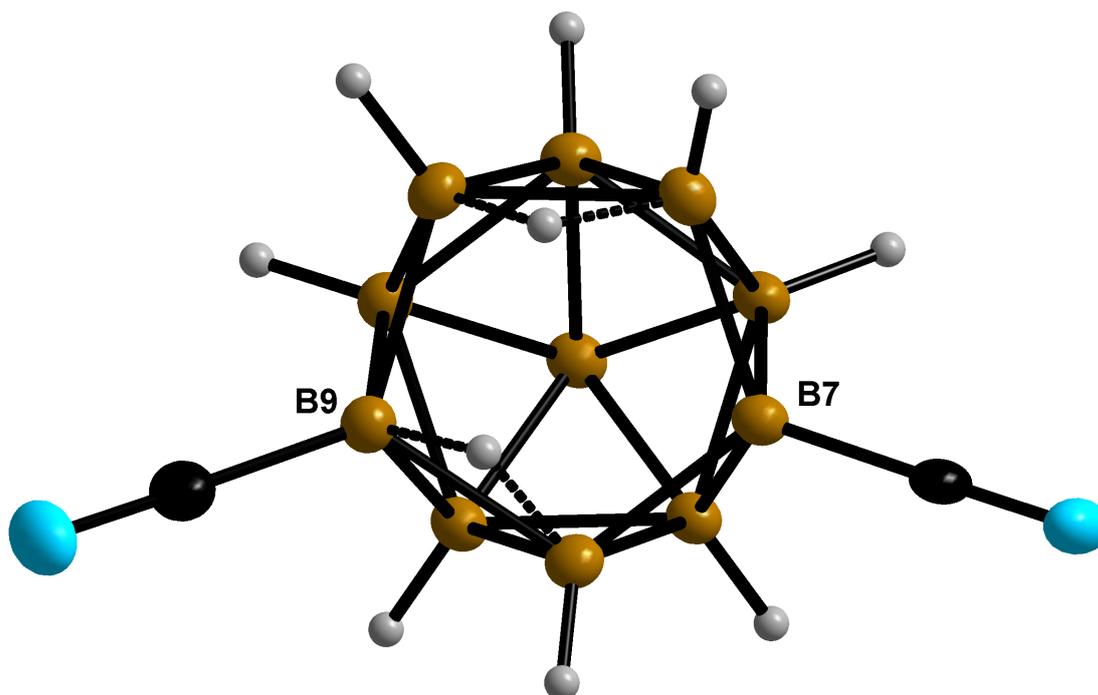


Abbildung 2.1.15: Das $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion in seinem $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salz in der Ansicht von oben (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 2.1.4 sind ausgewählte Atomabstände des $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions aufgeführt. Die Abstände $d(\text{B}8\text{--B}9)$ und $d(\text{B}10\text{--B}11)$ sind signifikant länger als die weiteren B–B-Abstände im $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion, was auf die verbrückenden, *endo*-ständigen Wasserstoffatome zurückzuführen ist. Außerdem sind die Abstände des cyanosubstituierten B9-Atoms zu seinen Nachbarn tendenziell etwas kürzer als die Abstände des an Wasserstoff gebundenen B10-Atoms. Das kann durch den Einfluss der elektronenziehenden Eigenschaften der Cyano-Gruppe begründet werden. Die Bor–Kohlenstoff- und Kohlenstoff–Stickstoff-Abstände sind im typischen Bereich.^[50, 52]

Tabelle 2.1.4: Ausgewählte experimentell ermittelte und berechnete^[a] Atomabstände (Å) und -winkel (°) des [7,9-(NC)₂-*nido*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anions.

	exp.	berech.		exp.	berech.
<i>d</i> (B1–B2)	1.773(3)	1.778	<i>d</i> (B5–B9)	1.766(3)	1.770
<i>d</i> (B1–B3)	1.774(3)	1.778	<i>d</i> (B5–B10)	1.780(3)	1.774
<i>d</i> (B1–B4)	1.789(3)	1.797	<i>d</i> (B6–B10)	1.791(3)	1.788
<i>d</i> (B1–B5)	1.759(3)	1.752	<i>d</i> (B6–B11)	1.802(3)	1.801
<i>d</i> (B1–B6)	1.800(3)	1.799	<i>d</i> (B7–B8)	1.773(3)	1.780
<i>d</i> (B2–B3)	1.762(3)	1.759	<i>d</i> (B7–B11)	1.795(3)	1.793
<i>d</i> (B2–B6)	1.788(3)	1.796	<i>d</i> (B8–B9)	1.880(3)	1.907
<i>d</i> (B2–B7)	1.759(3)	1.762	<i>d</i> (B9–B10)	1.853(3)	1.863
<i>d</i> (B2–B11)	1.791(3)	1.798	<i>d</i> (B10–B11)	1.901(3)	1.901
<i>d</i> (B3–B4)	1.779(3)	1.793	<i>d</i> (B7–C7)	1.552(2)	1.551
<i>d</i> (B3–B7)	1.767(3)	1.763	<i>d</i> (B9–C9)	1.561(3)	1.556
<i>d</i> (B3–B8)	1.780(3)	1.794	<i>d</i> (C7–N7)	1.154(2)	1.165
<i>d</i> (B4–B5)	1.794(3)	1.792	<i>d</i> (C9–N9)	1.150(2)	1.162
<i>d</i> (B4–B8)	1.806(3)	1.808			
<i>d</i> (B4–B9)	1.777(3)	1.786	B7-C7-N7	178.86(18)	178.255
<i>d</i> (B5–B6)	1.775(3)	1.779	B9-C9-N9	178.04(19)	177.970

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

2.1.6 Untersuchung zur Protonierung des 7,9-Dicyano-*nido*-undecaborats

Analog zu der Protonierung des 7-Cyano-*nido*-undecaborat-Anions (Kapitel 2.1.3) wurde auch die Protonierung des 7,9-Cyano-*nido*-undecaborat-Anions untersucht. Dafür wurde Cs₂[7,9-(NC)₂-*nido*-B₁₁H₁₁] in 7%iger Salzsäure protoniert und mit Diethylether extrahiert. Leider schlugen alle Versuche, das [7,9-(NC)₂-*nido*-B₁₁H₁₂]⁻-Anion als Tetraethylammonium-Salz zu isolieren, fehl. Bei der Fällung des Monoanions mit Tetraethylammoniumchlorid aus saurer wässriger Lösung wurde stets das [7,9-(NC)₂-*nido*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anion erhalten. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit das Monoanion zu isolieren, wurde die etherische Phase eingeeengt und die aufkonzentrierte Lösung NMR-spektroskopisch analysiert (Abbildung 2.1.16).

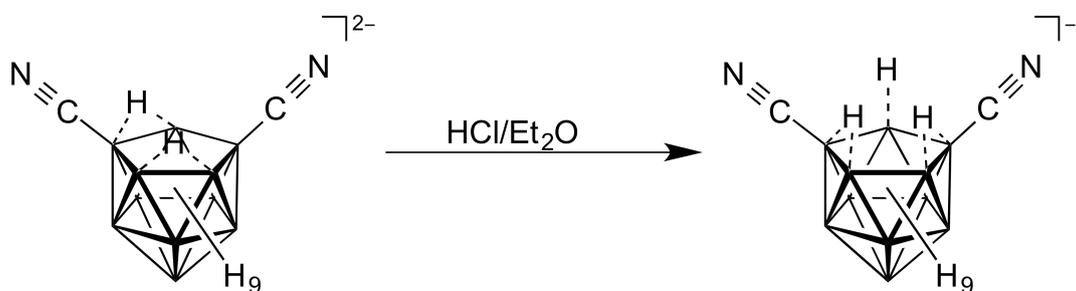


Abbildung 2.1.16: Schema der Protonierung des $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions zum $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{-}$ -Anion.

Die NMR-spektroskopischen Daten der Anionen $[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{13}]^{-}$ und $[7,9-(NC)_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{-}$ zeigen einen analogen Effekt für die chemischen Verschiebungen der Signale der ^{11}B -Kerne als Folge der Protonierung an der offenen Fläche (Abbildung 2.1.17). Die Signale der an Wasserstoff gebundenen ^{11}B -Kerne zeigen eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen und das Signal der an die Cyano-Gruppen gebundenen ^{11}B -Kerne ist zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Der stärkste Effekt wird wieder für das gegenüber der offenen Fläche liegende B1-Atom mit einer Verschiebung von 16.3 ppm beobachtet. Auch hier ist die Verschiebung der Signale der ^{11}B -Kerne der Boratome an der offenen Fläche ausgeprägter, als die derer am unteren Bor-Fünfring. In Abbildung 2.1.14 sind die ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren des nicht isolierten Monoanions in Diethylether und des Tetraethylammoium-Salzes des Dianions in deuteriertem Acetonitril dargestellt. Bei den NMR-Spektren des Monoanions zeigt sich, dass bereits in Diethylether teilweise Zersetzung der Zielverbindung stattfindet.

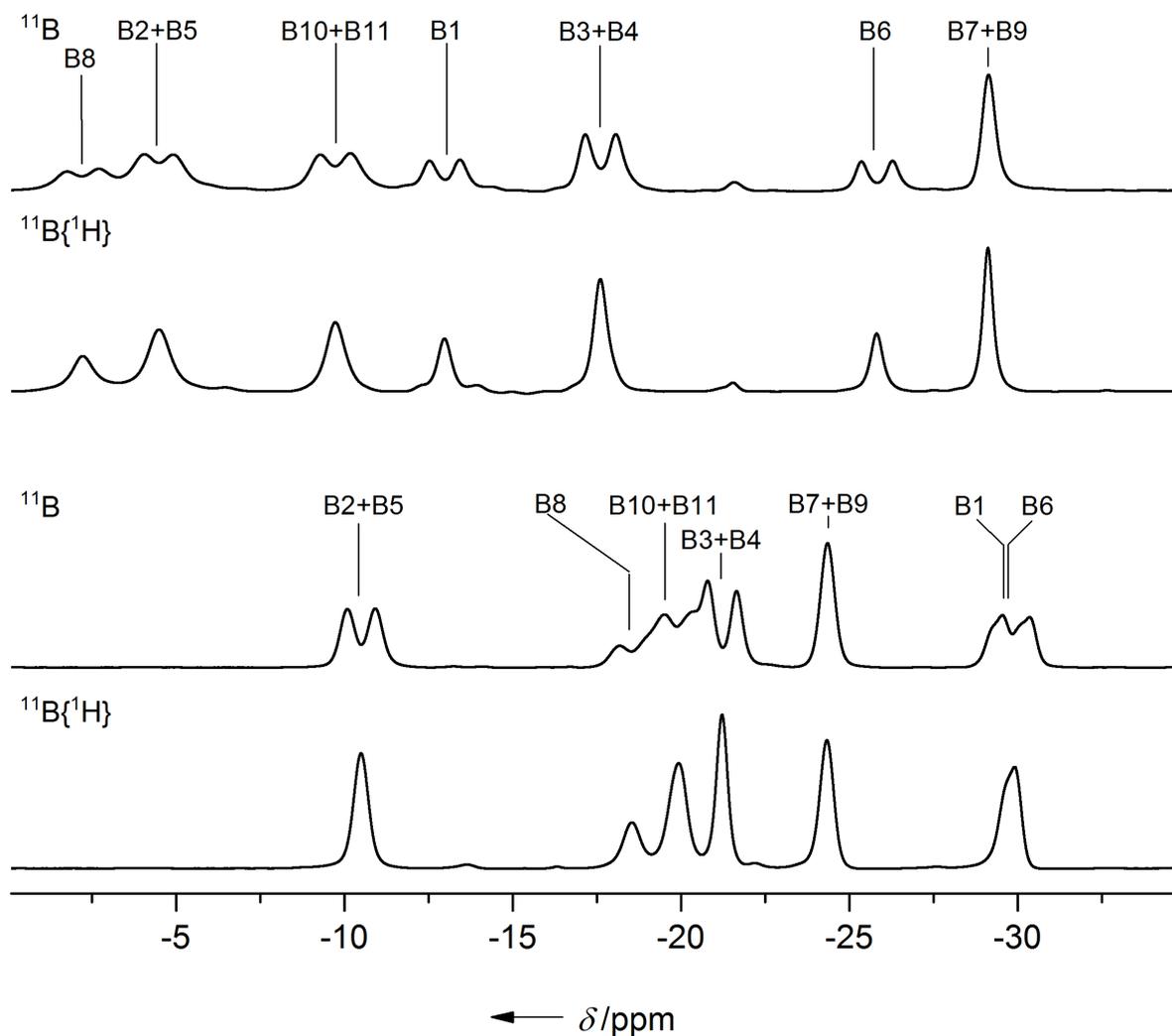


Abbildung 2.1.17: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{H}(\text{solv})[7,9\text{-(NC)}_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ (oben in Et_2O) und von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[7,9\text{-(NC)}_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (unten in CD_3CN).

Eine Diskussion der $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Daten von $\text{H}(\text{solv})[7,9\text{-(NC)}_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ ist aufgrund der Qualität des Spektrums kaum möglich. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für die Kohlenstoff-Kerne der Cyano-Substituenten ein breites Quartett bei 127.1 ppm durch die Kopplung der Kohlenstoff-Kerne zum ^{11}B -Kern beobachtet. Im Vergleich zum $[7,9\text{-(NC)}_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion ist das Signal um 9 ppm zu niedrigerer Resonanzfrequenz verschoben ($[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salz 137.0 ppm, Cs^+ -Salz 135.8). Dieser Effekt ähnelt dem bei der Protonierung des $[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions zum $[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{13}]^-$ -Anion beobachteten. Das Signal des Kohlenstoff-Kerns ist dabei von 141.2 ppm für $\text{Cs}_2[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ zu 129.2 ppm für $[\text{Et}_4\text{N}][7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{13}]$ verschoben. Die für verschiedene Isomere berechneten chemischen Daten spiegeln die experimentellen Beobachtungen wieder (Tabelle 7.1.3 und 7.1.7).

2.1.7 Synthese und Charakterisierung des 2,3-Dicyano-*closo*-undecaborats

Die Synthese von $\text{Cs}_2[2,3-(\text{NC})_2\text{-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_9]$ erfolgte, wie bereits für $\text{K}_2[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{[61]}$ und $\text{Cs}_2[2\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]$ beschrieben, durch Oxidation mit Blei(IV)-dioxid in wässriger Kaliumhydroxid-Lösung (Abbildung 2.1.18). Die Reaktion verlief im Vergleich zu den zuvor diskutierten oxidativen Clusterschließungen deutlich schneller. Nach 45 Minuten wurde bereits ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein Eduktsignal beobachtet. Allerdings wurden neben den vermuteten Signalen des erwarteten Produkts, weitere nicht zuordenbare Signale gefunden. Nach einer Stunde setzte bereits der Beginn der Zersetzung des Clusters ein. Durch Abfiltrieren des überschüssigen Blei(IV)-dioxids und des gebildeten Blei(II)-oxids wurde die Reaktion beendet und anschließend $\text{Cs}_2[2,3-(\text{NC})_2\text{-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_9]$ isoliert. Bei der Fällung des Caesium-Salzes wurden nahezu alle Verunreinigungen abgetrennt, die bei der Reaktion gebildet wurden. Die Verunreinigungen konnten nicht weiter identifiziert werden. Allerdings könnte es sich, ähnlich wie bei der Synthese des $[2\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anions, um ikosaedrische Cluster handeln, bei denen eine Ecke durch ein Bleiatom besetzt ist. Dabei wäre die Anzahl möglicher Isomere aufgrund des zweiten Cyano-Substituenten relativ groß. Weitere Analysemethoden, wie Massenspektrometrie oder Kristallographie, lieferten bislang keine Hinweise, ob diese Annahme korrekt ist, oder nicht. Das Caesium-Salz wurde anschließend in das Tetraethylammoium-Salz überführt.

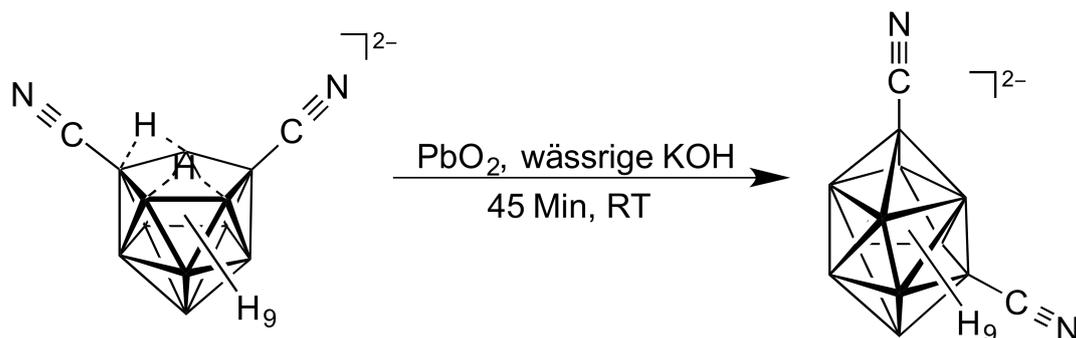


Abbildung 2.1.18: Reaktionsschema der Umsetzung des $[7,9-(\text{NC})_2\text{-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions mit PbO_2 zum $[2,3-(\text{NC})_2\text{-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_9]^{2-}$ -Anion.

Wie bei anderen $\{closo\text{-B}_{11}\}$ -Derivaten werden auch für das $[2,3-(\text{NC})_2\text{-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_9]^{2-}$ -Anion aufgrund der Fluktuation des $\{closo\text{-B}_{11}\}$ -Gerüsts im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur zwei Signale beobachtet und nur ein Signal für die 9 Wasserstoffatome im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum.

Vom Tetraethylammonium-Salz des Dicyano-*closo*-Derivats konnten Kristalle durch Diffusion von Diethylether zu einer Lösung der Verbindung in Acetonitril erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle. Einzelheiten zur Messung sind in Tabelle 5.3 festgehalten. Im Kristall liegen zwei Isomere des $[(NC)_2\text{-}closo\text{-}B_{11}H_9]^{2-}$ -Anions vor. Es handelt sich dabei um die beiden laut DFT-Rechnung bestimmten (Tabelle 6.2.5), stabilsten Isomere $[2,3\text{-}(NC)_2\text{-}closo\text{-}B_{11}H_9]^{2-}$ und $[2,6\text{-}(NC)_2\text{-}closo\text{-}B_{11}H_9]^{2-}$ (Abbildung 2.1.19). Diese liegen im Verhältnis von 43:57 im Einkristall vor.

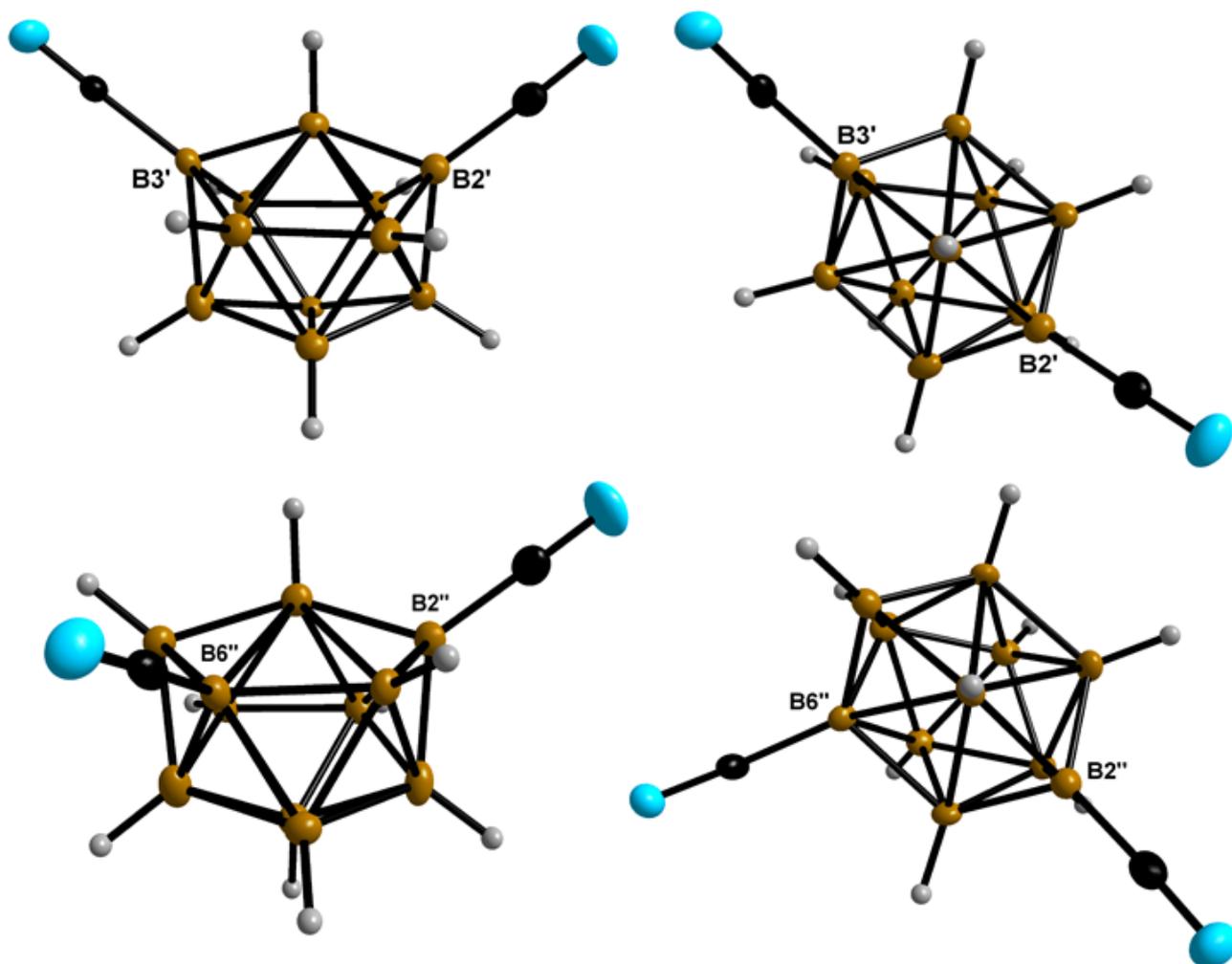


Abbildung 2.1.19: Das $[2,3\text{-}(NC)_2\text{-}closo\text{-}B_{11}H_9]^{2-}$ - (oben) und das $[2,6\text{-}(NC)_2\text{-}closo\text{-}B_{11}H_9]^{2-}$ -Anion (unten) im $[Et_4N]^+$ -Salz aus der Seitenansicht (links) und aus der Ansicht von oben (rechts) (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In den Tabellen 2.1.5 und 2.1.6 sind ausgewählte Atomabstände des $[2,3-(\text{NC})_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_9]^{2-}$ - und des $[2,6-(\text{NC})_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_9]^{2-}$ -Anions aufgeführt. Im Fall des $[2,3-(\text{NC})_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_9]^{2-}$ -Anions wurden die Atomabstände gemittelt. Wie bereits bei den bekannten $\{\text{closo-B}_{11}\}$ -Clustern sind die Abstände des Boratoms an der Position 1 zu den Boratomen 4, 5, 6 und 7 mit 2.05(2) Å und 1.992(10) bis 2.082(12) Å relativ lang. Die Bor–Kohlenstoff-Abstände mit 1.56(2) Å (2,3) und 1.543(4) und 1.552(13) Å (2,6) sind ähnlich zu den bereits aus der Literatur bekannten Bor–Kohlenstoff-Abstände für Cyano-Gruppen.^[50, 52, 63]

Tabelle 2.1.5: Ausgewählte experimentell ermittelte und berechnete^[a] Atomabstände (Å) und -winkel (°) des $[2,3-(\text{NC})_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions.

	exp.	berech.
$d(\text{B1-B2/B3})$	1.71(2)	1.735
$d(\text{B2-B4/B5} / \text{B3-B6/B7})$	1.68(2)	1.668
$d(\text{B1-B4/B5/B6/B7})$	2.05(2)	2.039
$d(\text{B2-B8} / \text{B3-B9})$	1.79(2)	1.754
$d(\text{B4/B5-B8} / \text{B6/B7-B9})$	1.840(14)	1.801
$d(\text{B4/B7-B10} / \text{B5/B6-B11})$	1.78(2)	1.780
$d(\text{B8-B10/B11} / \text{B9-B10/B11})$	1.79(2)	1.784
$d(\text{B10-B11})$	1.89(2)	1.829
$d(\text{B2/B3-C2/C3})$	1.56(2)	1.543
$d(\text{C2/C3-N2/N3})$	1.12(3)	1.163
B2-C2-N2/B3-C3-N3	177.8(2)	179.196

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabelle 2.1.6: Ausgewählte experimentell ermittelte und berechnete^[a] Atomabstände (Å) und -winkel (°) des [2,6-(NC)₂-*closo*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anions.

	exp.	berech.		exp.	berech.
<i>d</i> (B1–B2)	1.723(9)	1.732	<i>d</i> (B5–B11)	1.771(9)	1.790
<i>d</i> (B1–B3)	1.761(10)	1.747	<i>d</i> (B6–B9)	1.681(10)	1.791
<i>d</i> (B1–B4)	1.992(10)	2.053	<i>d</i> (B6–B11)	1.762(10)	1.778
<i>d</i> (B1–B5)	2.020(12)	2.034	<i>d</i> (B7–B9)	1.780(2)	1.794
<i>d</i> (B1–B6)	2.082(12)	2.060	<i>d</i> (B7–B10)	1.757(15)	1.790
<i>d</i> (B1–B7)	1.965(14)	1.992	<i>d</i> (B8–B10)	1.782(4)	1.786
<i>d</i> (B2–B4)	1.707(4)	1.669	<i>d</i> (B8–B11)	1.816(4)	1.783
<i>d</i> (B2–B5)	1.689(10)	1.669	<i>d</i> (B9–B10)	1.785(5)	1.783
<i>d</i> (B2–B8)	1.712(4)	1.757	<i>d</i> (B9–B11)	1.792(5)	1.793
<i>d</i> (B3–B6)	1.666(12)	1.669	<i>d</i> (B10–B11)	1.801(4)	1.825
<i>d</i> (B3–B7)	1.677(15)	1.670	<i>d</i> (B2–C2)	1.543(4)	1.543
<i>d</i> (B3–B9)	1.689(8)	1.762	<i>d</i> (B6–C6)	1.552(13)	1.555
<i>d</i> (B4–B7)	1.82(2)	1.861	<i>d</i> (C2–N2)	1.143(4)	1.163
<i>d</i> (B4–B8)	1.798(4)	1.797	<i>d</i> (C6–N6)	1.18(2)	1.163
<i>d</i> (B4–B10)	1.774(4)	1.774			
<i>d</i> (B5–B6)	1.860(13)	1.861	B2–C2–N2	177.6(3)	179.166
<i>d</i> (B5–B8)	1.758(8)	1.799	B6–C6–N6	178(2)	178.466

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

2.1.8 Weitere Umsetzung des 2,3-Dicyano-*closo*-undecaborats

Bei einer Umsetzung von K₂[2,3-(NC)₂-*closo*-B₁₁H₉] mit einer gesättigten Kaliumcyanid-Lösung findet bei 45 °C eine erneute Öffnung des Clusters statt. Eine Fällung als Caesium-Salz schlug fehl. Es wurde lediglich ein schleimiger Rückstand erhalten. Massenspektrometrische und ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die genaue Zusammensetzung zu. Dennoch wurde ein Teil des Produkts mit Blei(IV)-dioxid umgesetzt. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt und der Reaktionsverlauf beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten deuten auf eine weitere Clusterschließung zu substituierten {*closo*-B₁₁}-Clustern hin. Der isolierte schleimige Feststoff, zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum charakteristische

Signale für ein dreifach substituiertes Cyano-*closo*-undecaborat-Anion. Massenspektrometrisch wurden Peaks mit der erwarteten Massenverteilung für das $[(NC)_3\text{-}closo\text{-}B_{11}H_8]^{*-}$ -Radikalanion detektiert. In Abbildung 2.1.20 sind die MALDI-Massenspektren aller zuvor diskutierten und in Substanz isolierten Derivate, sowie das Massenspektrum des vermutlichen $[(NC)_3\text{-}closo\text{-}B_{11}H_8]^{*-}$ -Radikalanions dargestellt. Die *closo*-Undecaborat-Anionen werden dabei als Radikalanionen detektiert, während die *nido*-Undecaborate als protonierte Monoanionen detektiert werden. Die Protonierung erfolgt dabei wahrscheinlich durch die verwendete Matrix (α -Cyano-4-hydroxymizsäure).

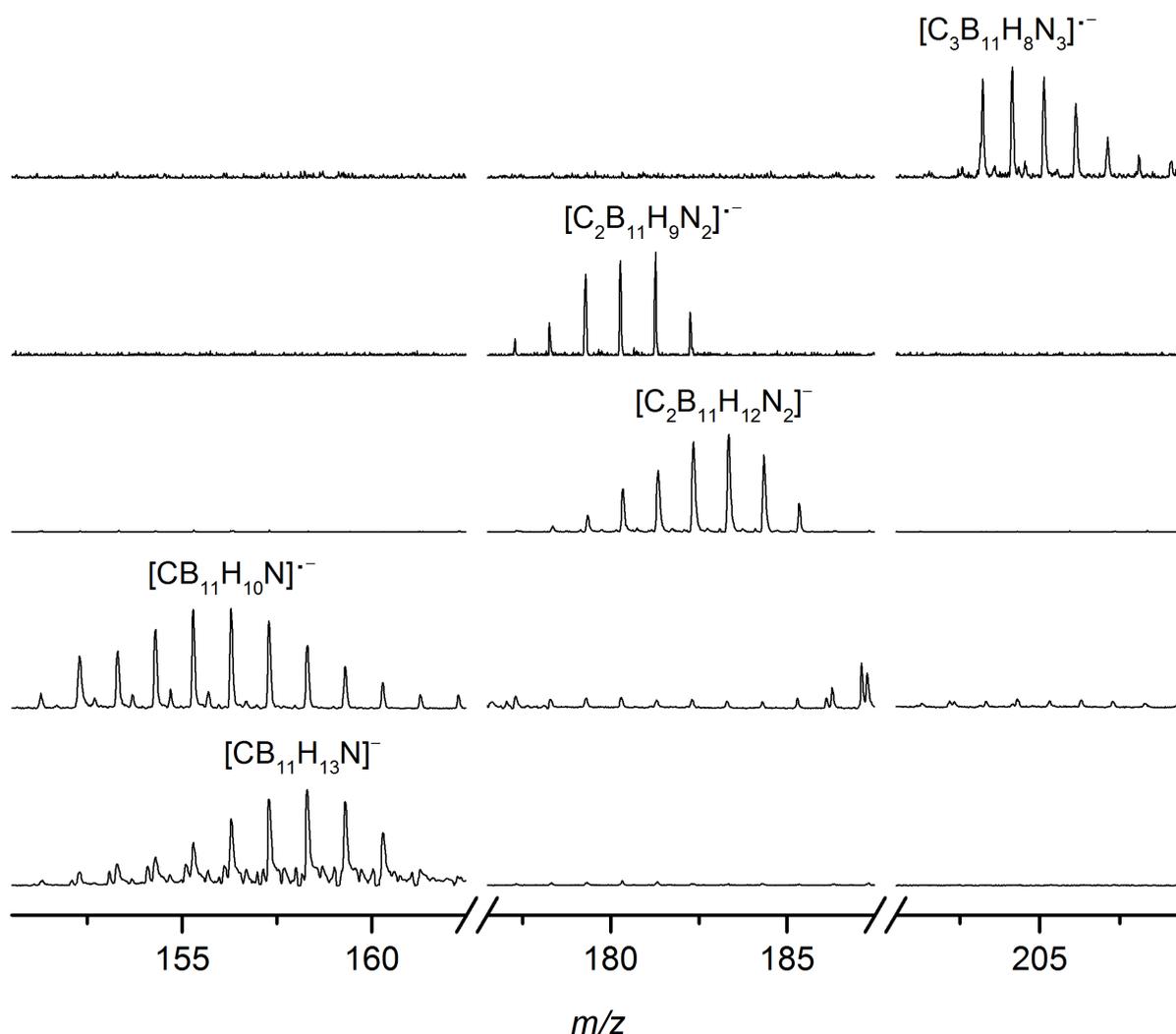


Abbildung 2.1.20: Massenspektren des $[(NC)_3\text{-}closo\text{-}B_{11}H_8]^{*-}$, $[(NC)_2\text{-}closo\text{-}B_{11}H_8]^{*-}$, $[(NC)_2\text{-}nido\text{-}B_{11}H_{12}]^-$, $[NC\text{-}closo\text{-}B_{11}H_{10}]^{*-}$ und $[NC\text{-}nido\text{-}B_{11}H_{13}]^-$ -Anionen in THF (von oben nach unten).

Somit konnte gezeigt werden, dass eine weitere Substitution des $[2,3-(NC)_2-closo-B_{11}H_9]^{2-}$ -Anions möglich ist. Die Isolierung war mit den Methoden, wie im Fall der einfach und zweifach cyanosubstituierten Derivate, nicht erfolgreich.

2.1.9 Schwingungsspektroskopie zu Cyano-*nido*- und Cyano-*closo*-undecaboraten

Für die hergestellten Mono- und Dicyano-*closo*-undecaborate werden für alle Derivate charakteristische Schwingungsbanden in den IR- und den Raman-Spektren beobachtet (Tabelle 2.1.7).

Tabelle 2.1.7: Ausgewählte charakteristische experimentelle Banden der hergestellten Mono- und Dicyano-Anionen ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}).

Salz	$\tilde{\nu}$ (B- <i>exo</i> H)		$\tilde{\nu}$ (B- <i>endo</i> H)		$\tilde{\nu}$ (C \equiv N)	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$Cs_2[7-NC-nido-B_{11}H_{12}]$	2453	2526 2497	2162	2159	2185	2187
$[Et_4N][7-NC-nido-B_{11}H_{13}]$	2531	2558 2538	2206	2207	2206	2207
$Cs_2[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]$	2453	2526 2463	–	–	2191	2191
$[Et_4N]_2[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]$	2461	2517 2468	–	–	2180	2182
$EMIM_2[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]$	2461	2509 2469	–	–	2179	2178
$Cs_2[7,9-(NC)_2-nido-B_{11}H_{11}]$	2500	2520	2158	2160	2197	2198
$[Et_4N]_2[7,9-(NC)_2-nido-B_{11}H_{11}]$	2491	2523	2160	2161	2212 2188	2212 2188
$Cs_2[2,3-(NC)_2-closo-B_{11}H_9]$	2465	2505	–	–	2181	2187 2174
$[Et_4N]_2[2,3-(NC)_2-closo-B_{11}H_9]$	2465	2523 2489	–	–	2181	2188 2184

Alle Cyano-*closo*-undecaborate zeigen in ihren IR-Spektren Schwingungsbanden für die B–H-Streckschwingung. Die C \equiv N-Streckschwingung ist in den IR-Spektren nur als schwache Bande zu beobachten. In den Raman-Spektren sind die Intensitäten der Schwingungsbanden umgekehrt, die C \equiv N-Streckschwingungen werden als starke oder mittelstarke Schwingungsbanden beobachtet,

während die B-H-Schwingungsbanden schwach sind. Die Bandenlage der $C\equiv N$ -Streckschwingung von $Cs_2[2\text{-NC-}closo\text{-}B_{11}H_{10}]$ (2191 cm^{-1}) und von $Cs_2[2,3\text{-(NC)}_2\text{-}closo\text{-}B_{11}H_9]$ (2187 und 2174 cm^{-1}) (Abbildung 2.1.20) ähneln der für $K_2[3\text{-NC-}closo\text{-}B_{11}F_{10}]$ (2199 cm^{-1})^[63] in der Literatur beschriebenen.

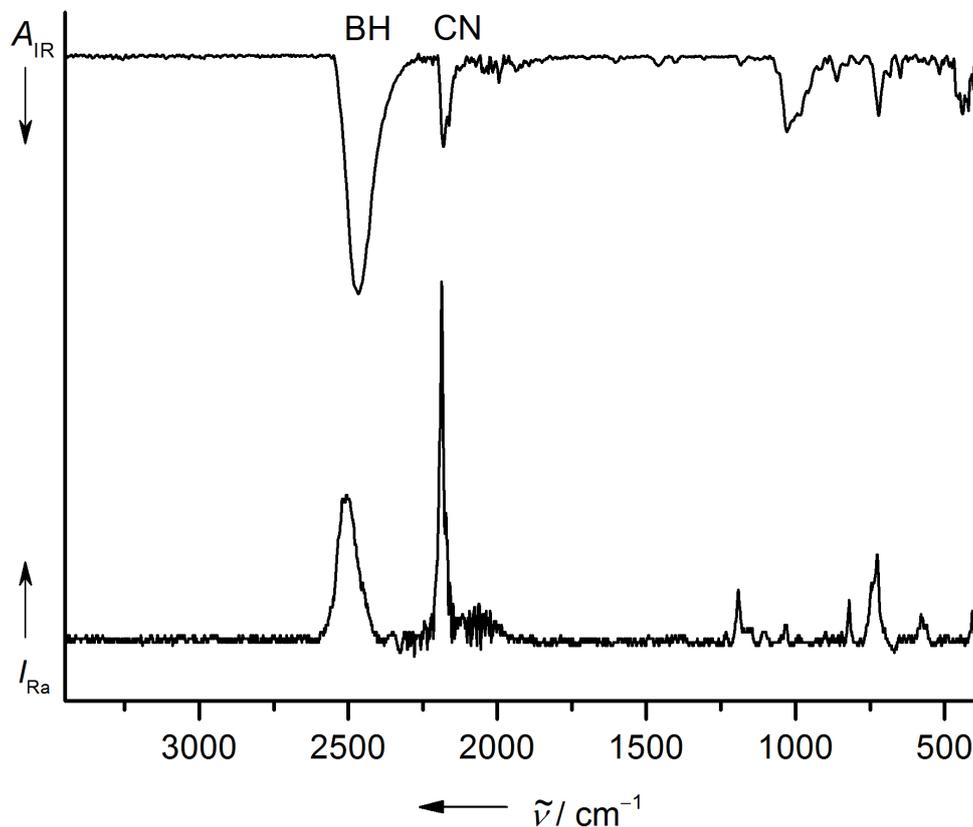


Abbildung 2.1.20: IR- und Raman-Spektrum von $Cs_2[2,3\text{-(NC)}_2\text{-}closo\text{-}B_{11}H_9]$.

In den IR-Spektren der Cyano-*nido*-undecaborate werden im Bereich von etwa 2500 cm^{-1} die überlagerten B–H-Streckschwingungen der B-*exo*H-Einheiten beobachtet. Die Banden der B–H-Streckschwingung der B-*endo*H-Einheiten sind bei niedrigeren Wellenzahlen und in einem ähnlichen Bereich wie die $C\equiv N$ -Banden. Die kleineren Wellenzahlen spiegeln die schwächeren B–H-Bindungen der verbrückenden, *endo*-ständigen Wasserstoffatome wieder.

Im Fall des Salzes $[Et_4N][7\text{-NC-}nido\text{-}B_{11}H_{13}]$ kommt es dabei wahrscheinlich zu einer Überlagerung der B-*endo*H- und $C\equiv N$ -Schwingungsbanden, sodass nur eine Schwingungsbande gefunden wird (siehe Tabelle 2.1.7). Daten aus DFT-Rechnungen bestätigen diese Interpretation (Tabelle 6.1.8). Für die Dianionen $[7\text{-NC-}nido\text{-}CB_{11}H_{12}]^{2-}$ und das $[7,9\text{-(NC)}_2\text{-}nido\text{-}CB_{11}H_{11}]^{2-}$ (Abbildung 2.1.21) können hingegen beide Banden unterschieden werden. Wie bereits für die *closo*-

Undecaborat-Anionen diskutiert, sind die $C\equiv N$ -Streckschwingungsbanden in den Raman-Spektren intensiv und in den IR-Spektren schwach.

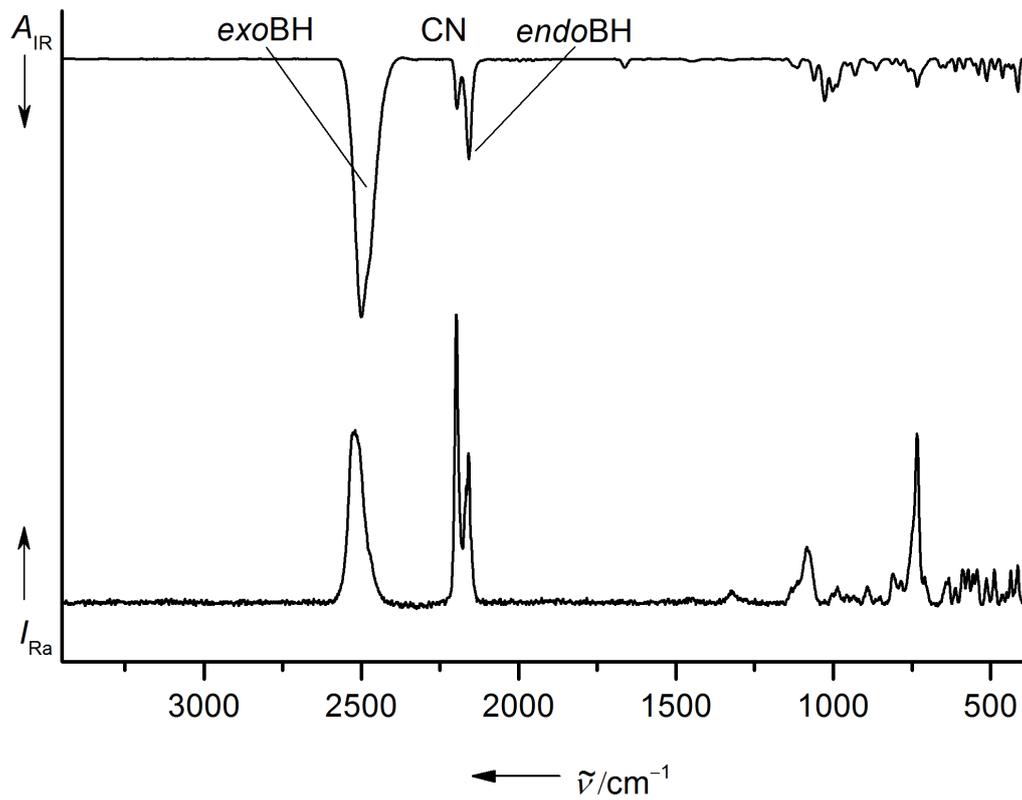


Abbildung 2.1.21: IR- und Raman-Spektrum von $Cs_2[7,9-(NC)_2-nido-B_{11}H_{11}]$.

2.2 Halogenierungen von *closo*-Undecaboraten

Die Halogenierung unterschiedlicher *closo*-Borat-Anionen wurde bereits in einigen Arbeiten beschrieben. Die ersten dieser Arbeiten befassten sich mit der Halogenierung des [*closo*-B₁₀H₁₀]²⁻- und des [*closo*-B₁₂H₁₂]²⁻-Anions zu per- und teilhalogenierten Spezies.^[70-73] Die teilhalogenierten Spezies wurden in weiteren Schritten mit jeweils anderen Halogenen zu gemischthalogenierten *closo*-Boraten umgesetzt.^[70] Außerdem war es möglich, Gemische der teilhalogenierten {*closo*-B₁₀}-Derivate mit Hilfe der Hochspannung-ionophorese beziehungsweise der Ionentauschchromatographie aufzutrennen und auf diesem Wege einzelne Derivate zu isolieren.^[74-75] Weitere Untersuchungen zu den bekannten [*closo*-B₁₂Hal₁₂]²⁻-Anionen (Hal = F, Cl, Br, I) zeigten, dass diese für unterschiedliche Applikationen wie Ionische Flüssigkeiten,^[76-77] Supersäuren^[78-79] und als schwach koordinierende Anionen von Interesse sind.^[16, 80] Neben den perhalogenierten Derivaten war es möglich, Anionen des Typs [2-Hal-*closo*-B₁₀H₉]²⁻ (Hal = Cl, Br, I)^[81] und [1-Hal-*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻ (Hal = F, Cl, Br, I)^[82-83] gezielt herzustellen. Ähnlich gut untersucht sind die Halogenierungen des [*closo*-B₆H₆]²⁻-Anions, bei denen es sich um selektive Einfachhalogenierungen,^[84-85] Perhalogenierungen,^[86-87] und Mehrfachhalogenierungen^[87-90] handelt. Ferner wurden verschiedene perhalogenierte {*closo*-B₆}-Radikale^[91] hergestellt und charakterisiert.

Weitere Arbeiten befassten sich mit der Synthese der deutlich instabileren [*closo*-B₉H₉]²⁻- und [*closo*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anionen sowie deren Halogenierung.^[92] Im Bereich der B₉Hal₉-Derivate (Hal = Cl, Br, I) konnten unterschiedliche perhalogenierte Spezies des Typs [*closo*-B₉Hal₉], [*closo*-B₉Hal₉]⁻ und [*closo*-B₉Hal₉]²⁻ isoliert werden.^[93-94] Neben den perhalogenierten Derivaten wurden außerdem die einfach halogenierten [1-Hal-*closo*-B₉H₈]²⁻-Anionen (Hal = Cl, Br, I) hergestellt und charakterisiert.^[95-98]

Bei Versuchen perhalogenierte *closo*-Undecaborat-Anionen unter sauren wässrigen Bedingungen herzustellen, wurde der Cluster-Abbau zu den deutlich stabileren perhalogenierten {*closo*-B₁₀}-Derivaten beobachtet. Dagegen erfolgt bei der Bromierung unter alkalischen Bedingungen die Bildung des [*closo*-B₁₁Br₉H₂]²⁻-Anions.^[92] Mehrfach selektiv halogenierte {*closo*-B₁₁}-Derivate sind nur schlecht untersucht. Ein Beispiel ist das [*closo*-B₁₁Cl₁₀H]²⁻-Anion, dass in einem weiteren Schritt zum gemischthalogenierten [*closo*-B₁₁Cl₁₀I]²⁻-Anion umgesetzt wurde. In der gleichen Arbeit wurde erstmals die Synthese der perhalogenierten *closo*-Undecaborate durch Umsetzungen

von $[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ mit *N*-Chlorsuccinimid, Brom beziehungsweise Iod in Dichlormethan beschrieben und diese auf ihre Eigenschaften hin untersucht (Abbildung 2.2.1).^[38]

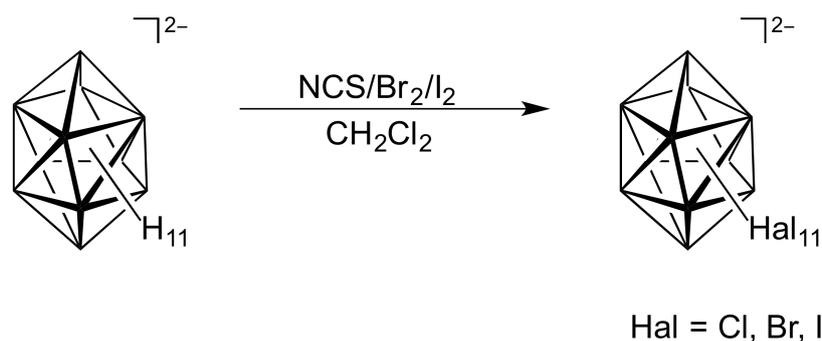


Abbildung 2.2.1: Reaktionsschema der Halogenierung des $[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions.^[38]

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Chlorierung des *closo*-Undecaborat-Anions im Folgenden genauer untersucht. Des Weiteren stand die selektive Halogenierung mit milden Halogenierungsreagenzien wie *N*-Chlorsuccinimid sowie die Synthese weiterer gemischthalogenerter $\{\text{closo-B}_{11}\}$ -Derivate, analog zu Synthesen zu bereits bekannten anderen *closo*-Borat-Anionen, im Fokus.^[38, 70, 99]

2.2.1 Untersuchung zur vollständigen Chlorierung des *closo*-Undecaborat-Anions

Die in der Literatur beschriebene vollständige Chlorierung von $[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ erfolgte durch Umsetzung von 20 Äquivalenten *N*-Chlorsuccinimid über 8 Stunden bei 0 °C und anschließend für 4 Stunden bei Raumtemperatur. Die Ausbeute war jedoch mit 42% relativ gering.^[38]

Reaktionen des Tetrabutylammonium-Salzes von $[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ unter gleichen Bedingungen führten zur perchlorierten Verbindung im Gemisch mit $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Der Anteil von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ schwankte je nach Synthese zwischen 30 und 50% im isolierten Produktgemisch. Versuche die Reaktion zu optimieren und $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ in höheren Ausbeuten beziehungsweise Anteilen im Produktgemisch zu erhalten schlugen bislang fehl. Ist die Reaktionszeit zu kurz, wird neben $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ und $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ das teilhalogenierte Anion $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]^{2-}$ in größeren Mengen erhalten. Mittels ^{11}B -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen wurde gezeigt, dass es ausreichend ist das Reaktions-

gemischt 2 Stunden bei 0 °C und anschließend 2 Stunden bei Raumtemperatur zu rühren (Abbildung 2.2.2). Die Reaktion wurde durch Entfernen des Lösemittels abgebrochen. Die Ausbeute an $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ konnte dabei auf 55% erhöht werden. Weitere Versuche, die Deborierung zum $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anion durch geringeren Einsatz von *N*-Chlorsuccinimid zu verhindern, führten zu unvollständigen Umsätzen und somit zu einem größeren Anteil des $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]^{2-}$ -Anions im erhaltenen Produktgemisch.

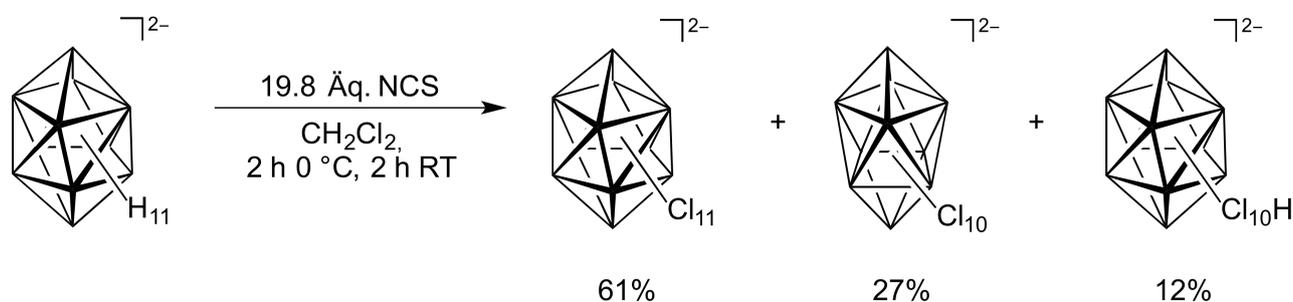


Abbildung 2.2.2: Optimierte Umsetzung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ mit *N*-Chlorsuccinimid zu $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$, $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]^{2-}$ und $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$.

Längeres Rühren von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ mit *N*-Chlorsuccinimid bei Raumtemperatur (12 Stunden) führte zur selektiven Bildung des $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anions. Die Reaktion wurde daraufhin mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie genauer untersucht, um zu ermitteln, wann es zur Deborierung und folglich zur Bildung des $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anions kommt. Zuerst wird das $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ -Anion gebildet und mit steigendem Anteil des $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ -Anions im Reaktionsgemisch wird auch das $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anion detektiert. Zudem wurden noch zwei weitere Signale bei 27.3 ppm und -1.1 ppm beobachtet, die bislang nicht zugeordnet werden konnten.

Bei der Aufarbeitung wurde beobachtet, dass der isolierte Feststoff eine gelbe bis orange Farbe aufweist. Das gefärbte Nebenprodukt konnte durch Waschen mit Diethylether entfernt werden. Bei der anschließenden ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchung der orange gefärbten etherischen Phase wurden nur die Signale bei 27.3 ppm und -1.1 ppm detektiert. Die etherische Phase wurde daraufhin bei 5 °C gelagert, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete der als $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ identifiziert wurde. Bei Versuchen, das $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ durch Umsetzung mit elementarem Chlor aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ herzustellen, wurde diese bisher unbekannte Verbindung nahezu selektiv erhalten. Dabei wurden 20 Äquivalente Chlor gasvolumetrisch bei -78 °C zu einer Lösung des Tetrabutylammonium-Salzes des $[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions in Dichlormethan einkondensiert. Nach einer Stunde wurde die orange-rötliche Lösung auf 0 °C

aufgewärmt und ^{11}B -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Neben einem schwachen Signal für das $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ -Anion und dem Signal des gebildeten $[\text{BCl}_4]^-$ -Anions werden hauptsächlich die Signale der unbekanntes Verbindung und des $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anions detektiert. Die Lösung wurde daraufhin bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich die Zusammensetzung der Probe nach 24 Stunden ^{11}B -NMR-spektroskopisch nicht verändert hatte.

Eine unmittelbar nach der Chlorierung entnommene und 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagerte NMR-Probe zeigte hingegen die Zersetzung des unbekanntes Borans zum $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anion. Die Lösung wurde außerdem massenspektrometrisch untersucht, wobei im MALDI-Massenspektrum nur die Radikalanionen $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{\bullet-}$ und $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{\bullet-}$ detektiert wurden. Aus der Lösung wurden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle erhalten, bei denen es sich allerdings um das Tetrabutylammonium-Salz des $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anions handelte. Der Versuch wurde nochmals mit identischem Ergebnis in Acetonitril wiederholt (Abbildung 2.2.3).

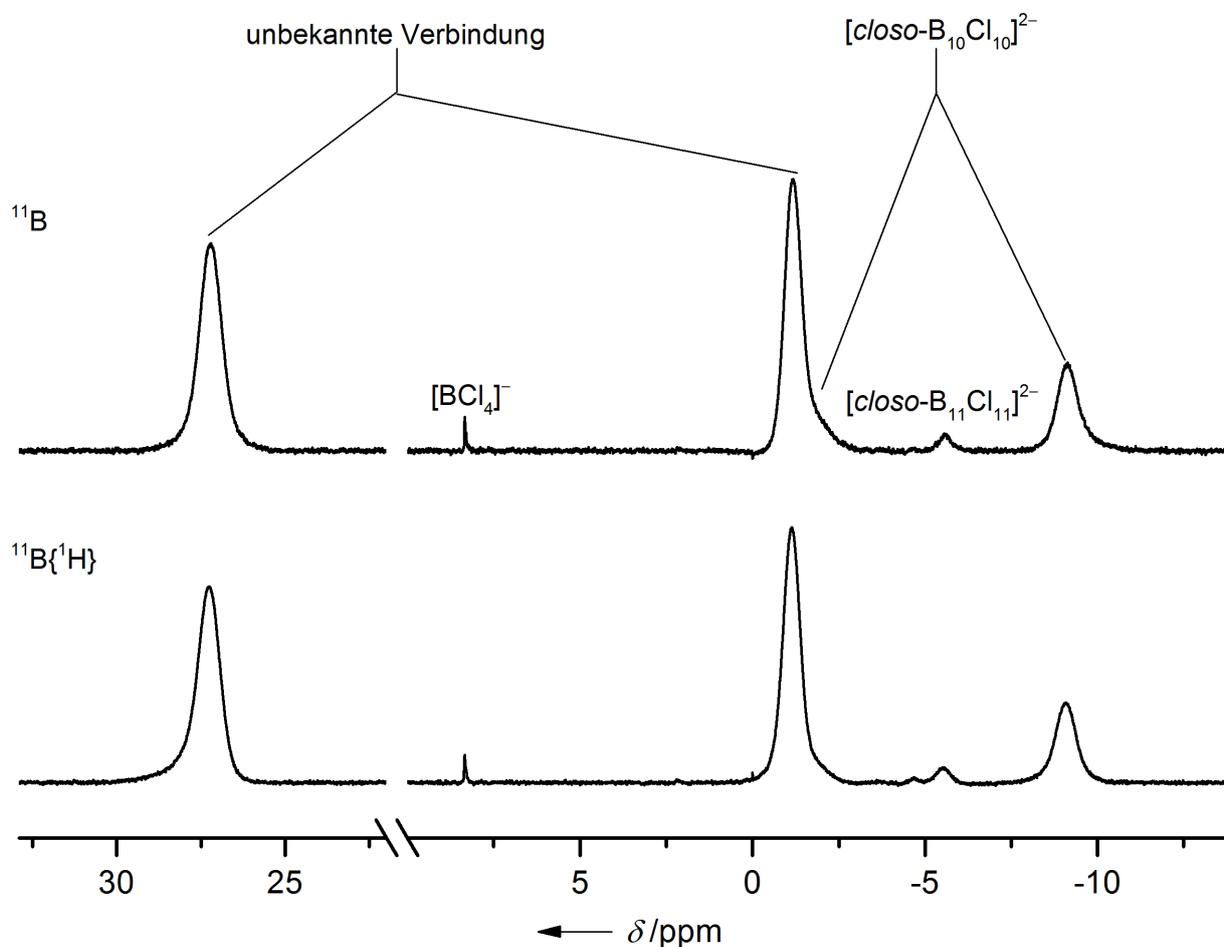


Abbildung 2.2.3: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren nach erfolgter Chlorierung von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Chlor in CH_3CN .

$[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Dichlormethan-Molekül und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Einzelheiten zur Messung in Tabelle 6.4, Abbildung 2.2.4). Strukturen von anderen Salzen des $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anions sind bereits literaturbekannt und ausgewählte Bindungsparameter wurden den Daten des hier erhaltenen Tetrabutylammonium-Salzes in Tabelle 2.2.1 gegenübergestellt. Die Bor-Bor- und Bor-Chlor-Abstände des $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anions in den unterschiedlichen Salzen sind ähnlich.^[100]

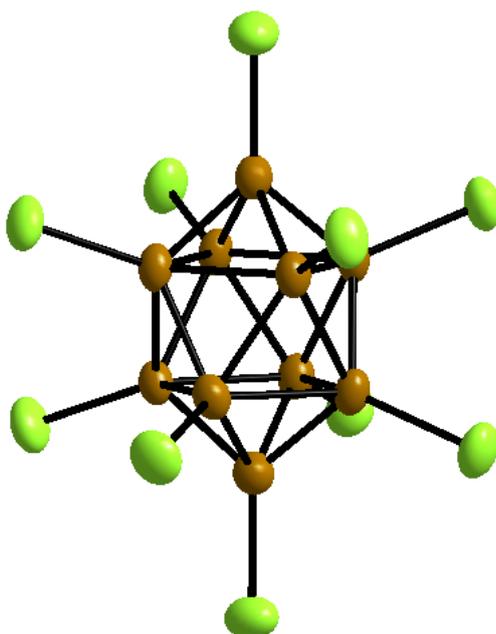


Abbildung 2.2.4: Das $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anion in seinem Tetrabutylammonium-Salz (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 2.2.1: Ausgewählte Atomabstände (Å) des $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anions im Kristall des $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und des $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.^[100]

	$[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$
$d(\text{B1/B10} - \text{B2-B5-Ring}/\text{B6-B9-Ring})$	1.681(8)	1.690(4)
$d(\text{B2-B5-Ring} - \text{B6-B9-Ring})$	1.828(7)	1.837(4)
$d(\text{B1/B10-Cl})$	1.789(4)	1.790(3)
$d(\text{B2-B5-Ring/B6-B9-Ring} - \text{Cl})$	1.800(6)	1.803(3)

Da weder die ^{11}B -NMR-spektroskopischen, noch die massenspektrometrischen Untersuchungen detaillierte Aussagen über die Zusammensetzung der Verbindung zuließen, wurde versucht mit Hilfe der ESR-Spektroskopie die unbekannte Verbindung zu identifizieren. Hierzu wurde im ersten Schritt die etherische Phase, die bei der Chlorierung mit *N*-Chlorsuccinimid erhalten wurde, untersucht. Im ESR-Spektrum einer frisch synthetisierten Probe wurde ein Signal beobachtet, das einen charakteristischen g_{iso} -Wert von 2.019 für Radikale von chlorierten $\{\textit{closo-B}_x\}^{\bullet-}$ -Clustern ($x = 9$ ($g_{\text{iso}} = 2.018$)^[96-97], 12 ($g_{\text{iso}} = 2.06$)^[101]) aufweist und auf ein $[\textit{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{\bullet-}$ - oder $[\textit{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{\bullet-}$ -Radikal hindeutet (Abbildung 2.2.5).

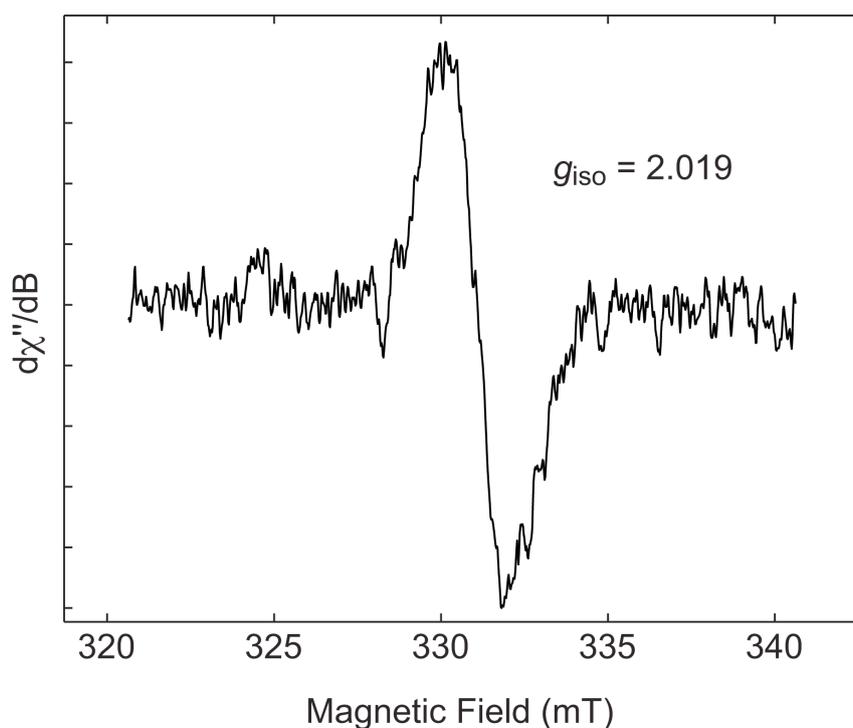


Abbildung 2.2.5: ESR-Spektrum der etherischen Phase nach der Chlorierung von $[\textit{nBu}_4\text{N}]_2[\textit{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Chlor in Dichlormethan.

Um die unbekannte Verbindung anzureichern und somit ein qualitativ besseres Spektrum zu erhalten, wurde die Chlorierung mit elementarem Chlor wiederholt. Bei Untersuchung des Reaktionsgemisches konnte allerdings kein Signal im ESR-Spektrum detektiert werden. Somit ist die Verbindung, die im ESR-Spektrum beobachtet wird, nicht identisch mit der im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachteten Verbindung (Abbildung 2.2.5). Es konnte nicht ermittelt werden, welche Zusammensetzung die im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtete Verbindung hat. Allerdings kann vermutet werden, dass sie eine Zwischenstufe bei der Deborierung des $[\textit{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ zum $[\textit{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Anion ist.

Des Weiteren wurde versucht, die Deborierung zu verhindern, indem das Tetrabutylammonium-Salz des zehnfach chlorierten $\{closo-B_{11}\}$ -Derivats als Ausgangsmaterial für die Synthese des elffach chlorierten Derivats verwendet wurde. Bei der Umsetzung mit Chlor wurde ebenfalls die Deborierung zu $[closo-B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ beobachtet. Als alternatives, mildes Chlorierungsreagenz wurde außerdem *tert*-Butylhypochlorit^[102] eingesetzt. Mit einem Äquivalent des *tert*-Butylhypochlorits kam es auch hier nur zur unvollständigen Umsetzung zum $[closo-B_{11}Cl_{11}]^{2-}$ -Anion, während beim Einsatz von 2.1 Äquivalenten bereits die Deborierung auftrat. Beim Einsatz von vier Äquivalenten *tert*-Butylhypochlorit konnte sogar nahezu selektiv das $[closo-B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ -Anion erhalten werden (Abbildung 2.2.6).

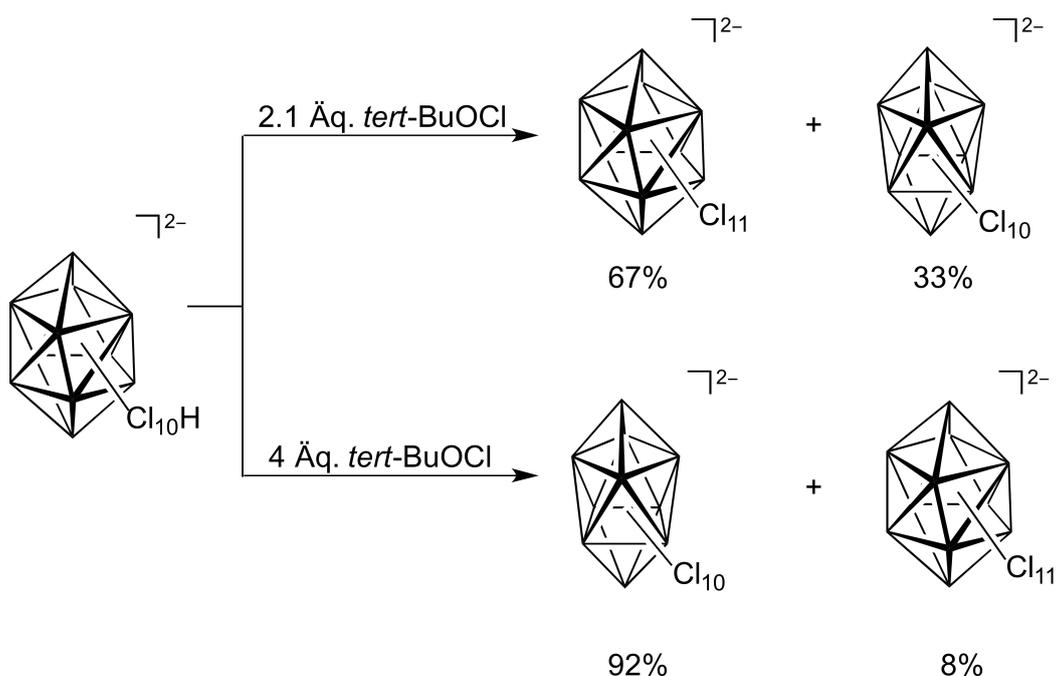


Abbildung 2.2.6: Reaktionsschema der Umsetzung von $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{10}H]$ mit 2.1 und 4 Äquivalenten *tert*-BuOCl.

Die relativ geringen Ausbeuten bei der Halogenierung von $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}H_{11}]$ zu $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{11}]$ sind auf die Deborierung des $\{closo-B_{11}\}$ -Gerüsts zum $\{closo-B_{10}\}$ -Gerüst zurückzuführen. Die Deborierung findet dabei im letzten Chlorierungsschritt, vom zehnfach zum elffach chlorierten $\{closo-B_{11}\}$ -Derivat, statt. Auch durch den Einsatz milder Chlorierungsreagenzien (*tert*-Butylhypochlorit) konnte die Deborierung nicht vermieden werden.

2.2.2 Untersuchungen zur selektiven Chlorierung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$

Neben der Umsetzung von $[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ zu $[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ wurde auch über die selektive Synthese von $[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]$ berichtet.^[38] Aufbauend auf diesem Ergebnis wurden weitere selektiv chlorierte Derivate des $\{\text{closo-B}_{11}\}$ -Clusters im Rahmen dieser Arbeit hergestellt. Die Synthese erfolgte durch Reaktion von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ mit *N*-Chlorsuccinimid in Dichlormethan. $X.1$ Äquivalente *N*-Chlorsuccinimid wurden eingesetzt, wobei X den gewünschten Chlorierungsgrad darstellt (z. B. $X = 5$ für das $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_5\text{H}_6]^{2-}$ -Anion). $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ wurde in Dichlormethan gelöst und mit *N*-Chlorsuccinimid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und nachfolgend weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 2.2.7).

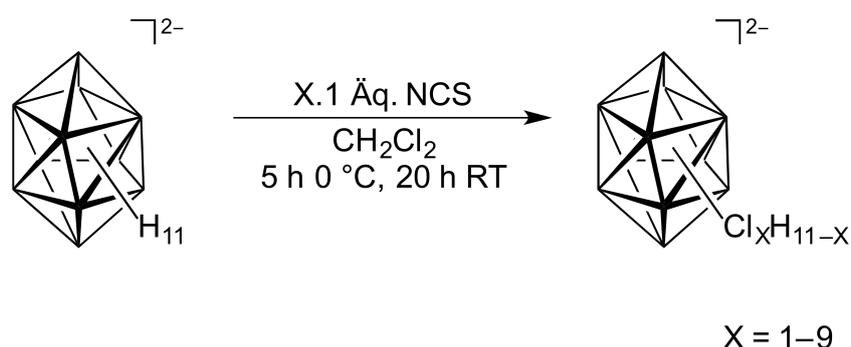


Abbildung 2.2.7: Reaktionsschema der selektiven Chlorierung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ mit *N*-Chlorsuccinimid.

Die Reaktionen zeigten Selektivitäten von ca. 70–80%. Als Nebenprodukte lagen jeweils das mit einem Chloratom mehr beziehungsweise weniger substituierte Anion vor (Tabelle 2.2.4). ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch konnten die Signale der einzelnen Derivate gut voneinander unterschieden werden.

Wie bereits für die substituierten Cyano-*closo*-undecaborate (Kapitel 2.1) beschrieben, werden NMR-spektroskopisch bei den Chloro-*closo*-undecaboraten in Folge des fluktuierenden Clusters nur zwei Signale für die Boratome und ein Signal für die an die Boratome gebundenen Wasserstoffatome beobachtet. In Abbildung 2.2.8 sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren aller hergestellten selektiv chlorierten Derivate gezeigt.

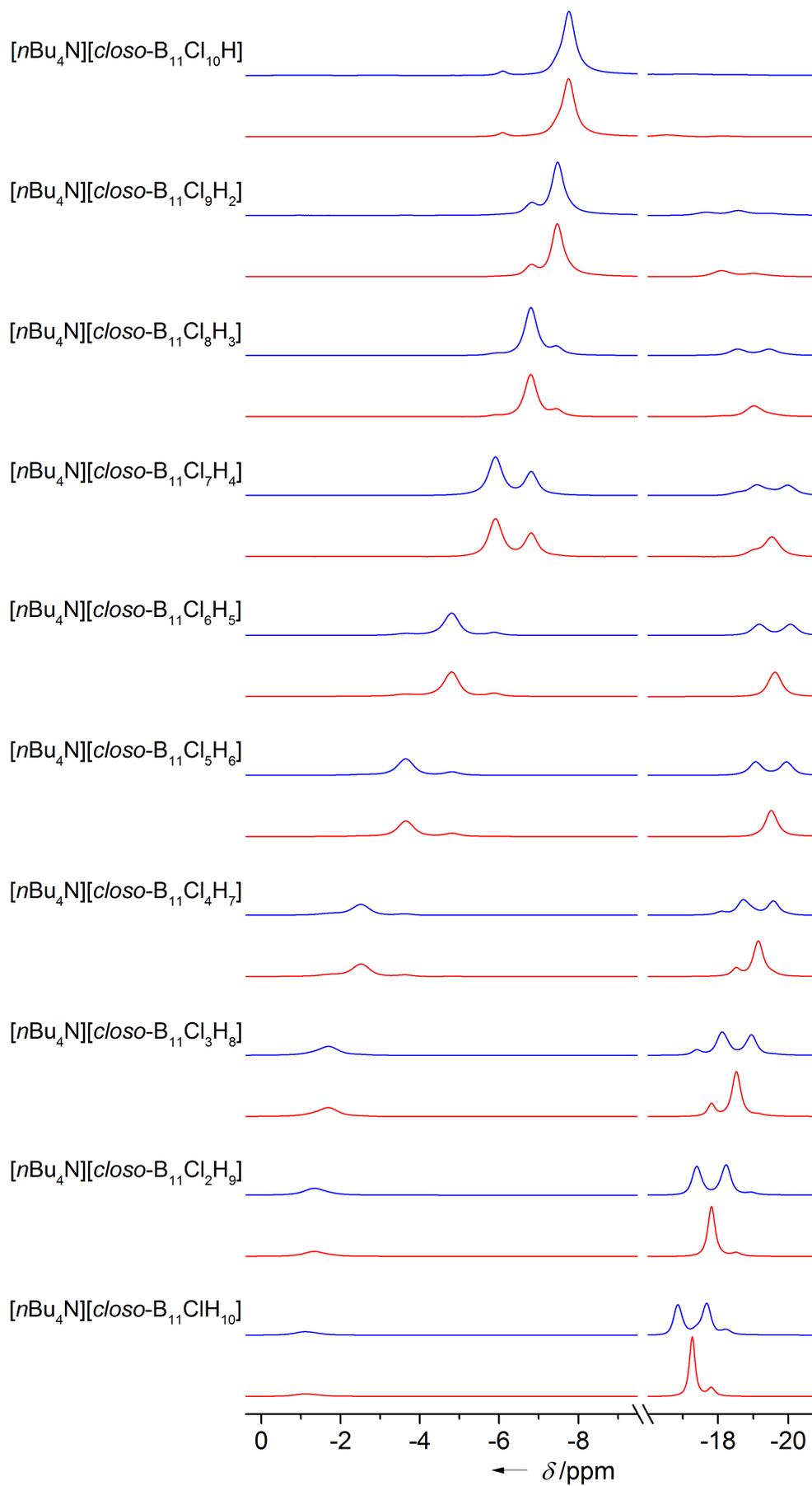


Abbildung 2.2.8: ^{11}B -NMR- (blau) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren (rot) von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_X\text{H}_{11-X}]$ ($X = 1-10$) in CD_3CN .

Für die ^{11}B -Kerne der Chlor-substituierten Boratome aller hergestellten Derivate wird mit zunehmenden Chlorierungsgrad eine Verschiebung der Signale zu niedrigeren Resonanzfrequenzen registriert. Dieser Trend tritt besonders stark für die Derivate $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_x\text{H}_{11-x}]$ mit $x = 3-8$ auf. Bei den weiteren Derivaten sind die Unterschiede der chemischen Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum etwas geringer, was zusammen mit den relativ breiten Signalen eine Unterscheidung der einfach und zweifach chlorierten Derivate mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie erschwert. Das einzige Derivat, das dem beschriebenen Trend nicht entspricht, ist das $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ -Anion. Im Vergleich zum $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]^{2-}$ -Anion wird eine Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B})$ zu höheren Resonanzfrequenzen gefunden. Für die Signale der Boratome, welche an Wasserstoffatome gebunden sind, wird ein analoger Trend zu niedrigeren Resonanzfrequenzen bis zum sechsfach chlorierten Derivat beobachtet. Die höher chlorierten Derivate zeigen hingegen eine Verschiebung der Signale zu höheren Resonanzfrequenzen (Tabelle 2.2.2).

Ein ähnlicher Trend wie für $\delta(^{11}\text{B})$ fällt bei der Analyse der $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren auf. Hier wird eine Verschiebung der Signale zu höheren Resonanzfrequenzen mit steigendem Chlorierungsgrad gefunden.

Tabelle 2.2.2: Chemische Verschiebungen der Signale der selektiv chlorierten Derivate in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, ^{11}B - und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren (δ in ppm).^[a]

Derivat	$\delta(^{11}\text{B})$ (B–H)	$\delta(^{11}\text{B})$ (B–Cl)	$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$
$[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$	-16.7	–	1.08
$[\text{closo-B}_{11}\text{ClH}_{10}]^{2-}$	-17.3	-1.1	1.14
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_2\text{H}_9]^{2-}$	-17.8	-1.3	1.22
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_3\text{H}_8]^{2-}$	-18.5	-1.7	1.28
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_4\text{H}_7]^{2-}$	-19.2	-2.5	1.34
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_5\text{H}_6]^{2-}$	-19.5	-3.6	1.40
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_6\text{H}_5]^{2-}$	-19.6	-4.8	1.47
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_7\text{H}_4]^{2-}$	-19.5	-5.9	1.55
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]^{2-}$	-19.0	-6.8	1.66
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]^{2-}$	-18.1	-7.4	1.83
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]^{2-}$ ^[b]	-16.6	-7.8	2.11
$[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ ^[b]	–	-6.1	–

[a] Chemische Verschiebungen für die $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ -Salze. [b] Stimmen mit $[\text{BzEt}_3\text{N}]^+$ -Salz gut überein.^[38]

Aus einer Acetonlösung des Produktgemisches der Reaktion zu $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$ wurden durch Verdampfen des Lösemittels Einzelkristalle erhalten. Einer dieser Kristalle wurde kristallographisch untersucht. Dabei wurde die Zusammensetzung von 64% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$ zu 36% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$ bestimmt. In diesem Kristall weicht die Zusammensetzung von der für den Feststoff bestimmten ab, für den NMR-spektroskopisch eine Zusammensetzung von 85% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$ und 15% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$ ermittelt wurde. Das Substanzgemisch kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen und einem Aceton-Molekül in der Formeleinheit (Einzelheiten zur Messung in Tabelle 6.5). Für beide Anionen wurde eine Mischbesetzung und partielle Fehlordnung festgestellt.

In Abbildung 2.2.9 und 2.2.10 sind die Anionen mit ihren unterschiedlichen Besetzungen der Chlor- und Wasserstoffatome dargestellt. Das Anion I setzt sich zu 53% aus dem $[1,11\text{-H}_2\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_9]^{2-}$ -Anion, zu 30% aus dem $[1,9,11\text{-H}_3\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion und zu 17% aus dem $[1,6,11\text{-H}_3\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion zusammen. Im Anion II ist das $[1,7,11\text{-H}_3\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion zu 81% und das $[1,11\text{-H}_2\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_9]^{2-}$ -Anion zu 19% vertreten. Aus diesen Daten ergibt sich nun eine Gesamtverteilung von 40.5% für das $[1,7,11\text{-H}_3\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_9]^{2-}$ -Anion, 36% für das $[1,11\text{-H}_2\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_9]^{2-}$ -Anion, 15% für das $[1,9,11\text{-H}_3\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion und 8.5% für das $[1,6,11\text{-H}_3\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion. Damit sind die bevorzugten Positionen der Wasserstoffatome für das $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]^{2-}$ -Anion 1, 11 und 6, 7 beziehungsweise 9, während die Wasserstoffatome des $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]^{2-}$ -Anions im gemessenen Kristall ausschließlich an den Positionen 1 und 11 beobachtet werden.

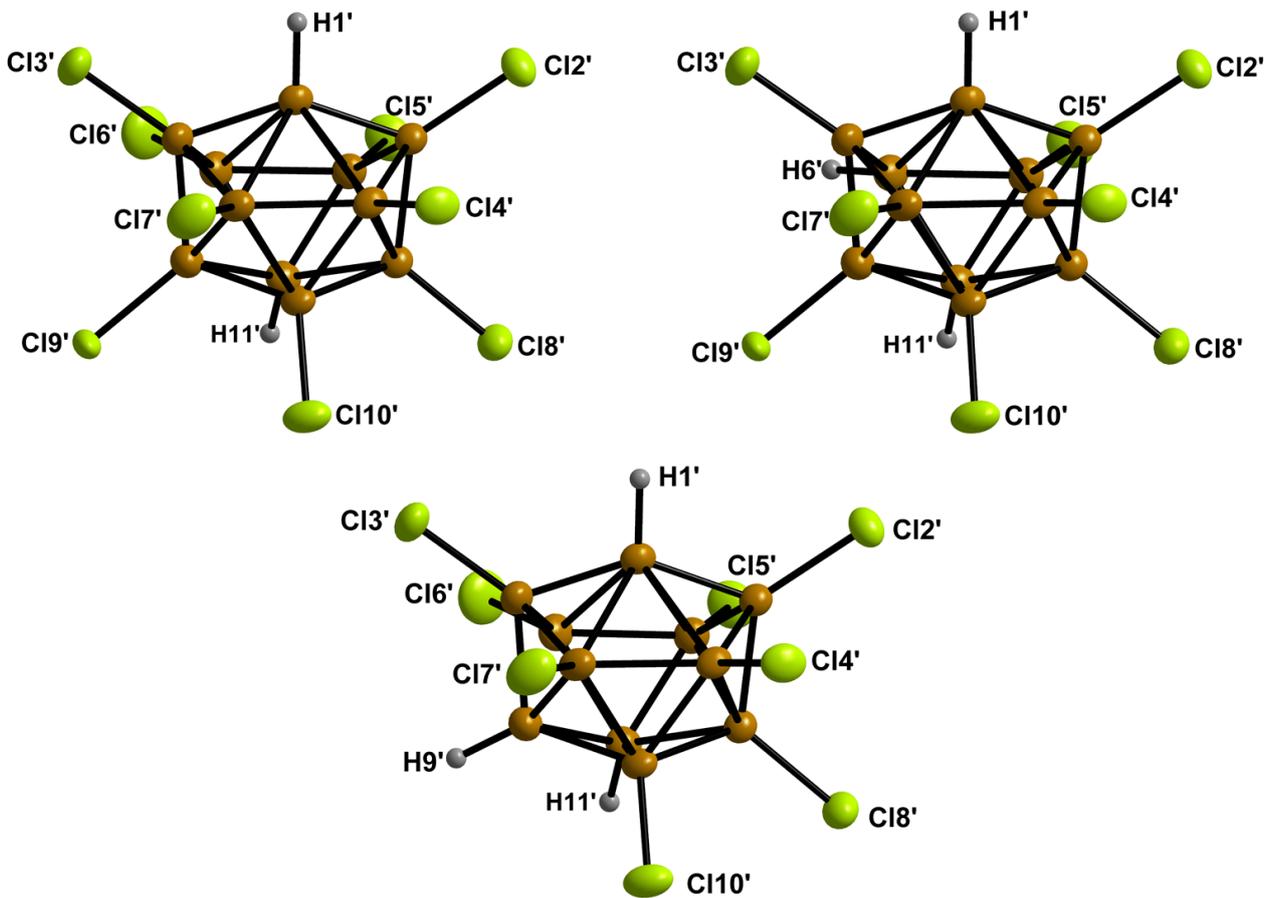


Abbildung 2.2.9: Ein $[1,11\text{-H}_2\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_9]^{2-}$ (links), $[1,6,11\text{-H}_2\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_8]^{2-}$ (rechts) und $[1,9,11\text{-H}_2\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion (unten) (Schwingungsellipsoide für 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

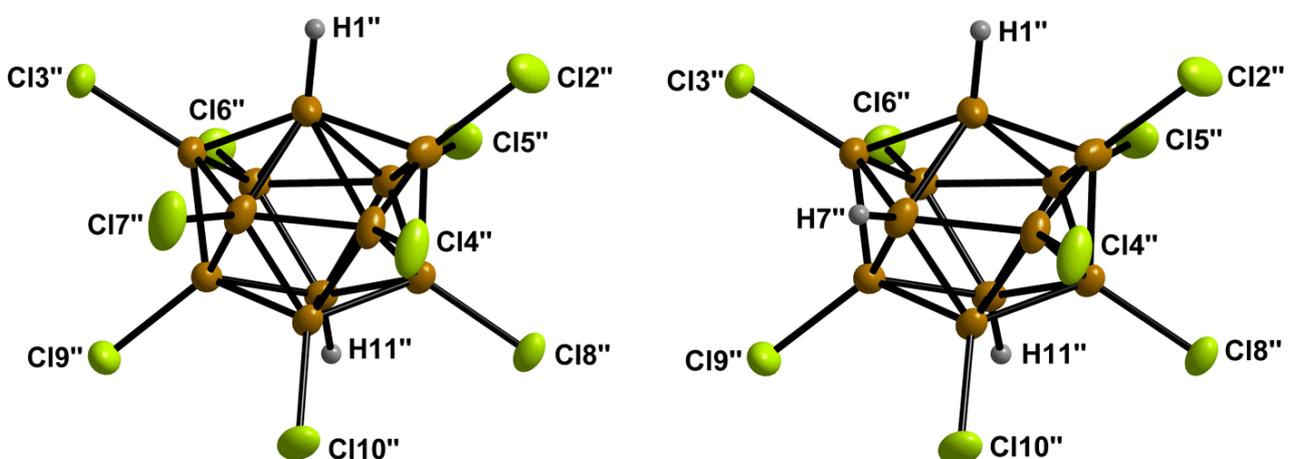


Abbildung 2.2.10: Ein $[1,11\text{-H}_2\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_9]^{2-}$ (links) und $[1,7,11\text{-H}_2\text{-closo-B}_{11}\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion (rechts) (Schwingungsellipsoide für 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 2.2.3 sind ausgewählte Atomabstände für beide Anionen angegeben. Die Bor–Bor-Abstände weisen ähnliche Größen auf wie die der bekannten perhalogenierten [*closo*-B₁₁X₁₁]²⁻-Anionen (X = Br, I) (B–B-Abstände 1.659(15)–2.128(15) Å (Br) und 1.63(4)–2.21(4) Å(I)).^[38] Die Bor–Bor-Abstände zwischen dem B1-Atom und den Atomen B4, B5, B6 und B7 sind deutlich länger als alle weiteren Abstände der benachbarten Cluster-Atome. Dies wird allgemein für *closo*-Undecaborate beobachtet.^[38] Die gemittelten Bor–Chlor-Abstände betragen für die beiden unabhängigen Anionen und alle daran beteiligten Isomere beziehungsweise teilchlorierten Derivate 1.792(6) für Anion I und 1.796(9) Å für das Anion II. Ähnliche B–Cl-Abstände wurden für verschiedene Salze des [*closo*-B₁₂Cl₁₂]²⁻-Anions beschrieben.^[16, 103-105]

Tabelle 2.2.3: Ausgewählte Atomabstände (Å) der beiden unabhängigen Anionen I und II in ([*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁Cl₈H₃])_{0.64}/([*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁Cl₉H₂])_{0.36}·0.5Aceton.

	Anion I	Anion II		Anion I	Anion II
<i>d</i> (B1–B2)	1.727(7)	1.695(5)	<i>d</i> (B6–B11)	1.768(6)	1.794(5)
<i>d</i> (B1–B3)	1.720(6)	1.723(5)	<i>d</i> (B7–B9)	1.791(5)	1.761(7)
<i>d</i> (B1–B4)	2.068(5)	1.967(6)	<i>d</i> (B7–B10)	1.772(6)	1.741(6)
<i>d</i> (B1–B5)	2.011(8)	2.011(7)	<i>d</i> (B8–B10)	1.782(8)	1.795(5)
<i>d</i> (B1–B6)	2.048(6)	1.955(6)	<i>d</i> (B8–B11)	1.773(6)	1.778(6)
<i>d</i> (B1–B7)	2.020(6)	2.216(6)	<i>d</i> (B9–B10)	1.777(5)	1.771(7)
<i>d</i> (B2–B4)	1.638(7)	1.665(6)	<i>d</i> (B9–B11)	1.781(8)	1.786(6)
<i>d</i> (B2–B5)	1.652(6)	1.655(7)	<i>d</i> (B10–B11)	1.830(6)	1.786(6)
<i>d</i> (B2–B8)	1.745(6)	1.716(5)	<i>d</i> (B1–H)	1.014(3)	1.096(3)
<i>d</i> (B3–B6)	1.645(7)	1.670(8)	<i>d</i> (B2–Cl)	1.794(4)	1.804(3)
<i>d</i> (B3–B7)	1.647(5)	1.633(7)	<i>d</i> (B3–Cl)	1.795(5)	1.802(5)
<i>d</i> (B3–B9)	1.743(5)	1.760(6)	<i>d</i> (B4–Cl)	1.769(4)	1.748(9)
<i>d</i> (B4–B7)	1.867(7)	1.812(5)	<i>d</i> (B5–Cl)	1.784(6)	1.807(5)
<i>d</i> (B4–B8)	1.780(8)	1.830(7)	<i>d</i> (B6–Cl)	1.803(4)	1.804(5)
<i>d</i> (B4–B10)	1.766(5)	1.809(6)	<i>d</i> (B7–Cl)	1.803(5)	1.806(6)
<i>d</i> (B5–B6)	1.867(8)	1.851(5)	<i>d</i> (B8–Cl)	1.795(6)	1.807(4)
<i>d</i> (B5–B8)	1.769(6)	1.777(6)	<i>d</i> (B9–Cl)	1.798(4)	1.804(3)
<i>d</i> (B5–B11)	1.772(7)	1.779(5)	<i>d</i> (B10–Cl)	1.790(4)	1.780(4)
<i>d</i> (B6–B9)	1.765(6)	1.767(6)	<i>d</i> (B11–H)	1.189(4)	1.202(4)

Tabelle 2.2.4: Zusammensetzung der isolierten selektiv chlorierten *closo*-Undecaborate.

Derivat	Ausbeute (%) ^[a]	Nebenprodukte (%)
[<i>closo</i> -B ₁₁ ClH ₁₀] ²⁻	72	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₂ H ₉] ²⁻ (17)
[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₂ H ₉] ²⁻	62	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₃ H ₈] ²⁻ (10)
[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₃ H ₈] ²⁻	60	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₂ H ₉] ²⁻ (17) / [<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₄ H ₇] ²⁻ (5)
[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₄ H ₇] ²⁻	55	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₃ H ₈] ²⁻ (14) / [<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₅ H ₆] ²⁻ (10)
[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₅ H ₆] ²⁻	66	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₄ H ₇] ²⁻ (11) / [<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₆ H ₅] ²⁻ (15)
[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₆ H ₅] ²⁻	55	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₅ H ₆] ²⁻ (12) / [<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₇ H ₄] ²⁻ (10)
[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₇ H ₄] ²⁻	56	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₈ H ₃] ²⁻ (29)
[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₈ H ₃] ²⁻	56	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₇ H ₄] ²⁻ (8) / [<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₉ H ₂] ²⁻ (13)
[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₉ H ₂] ²⁻	65	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₈ H ₃] ²⁻ (11) / [<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₁₀ H] ²⁻ (3)
[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₁₀ H] ²⁻	61	[<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₉ H ₂] ²⁻ (19) / [<i>closo</i> -B ₁₁ Cl ₁₁] ²⁻ (5)

[a] Ausbeute bezogen auf das jeweilige [*n*Bu₄N]⁺-Salz ohne Nebenprodukte.

2.2.3 Untersuchungen zur selektiven Bromierung von [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁H₁₁]

Neben der Chlorierung wurde auch die Bromierung von [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁H₁₁] untersucht. Die Synthese des perbromierten Derivats konnte reproduziert werden.^[38] Außerdem konnten erste Ergebnisse zur selektiven Bromierung des [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁H₁₁] gesammelt werden. Hierbei wurde analog zur Chlorierung das Tetrabutylammonium-Salz des [*closo*-B₁₁H₁₁]²⁻-Anions mit unterschiedlichen Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid umgesetzt (Abbildung 2.2.10).

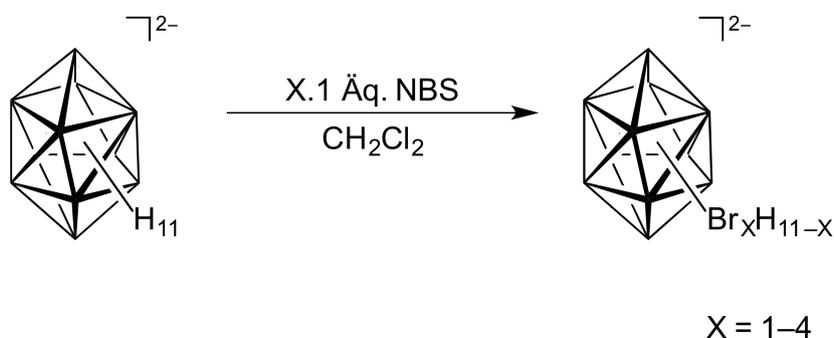


Abbildung 2.2.10: Reaktionsschema der selektiven Bromierung von [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁H₁₁] mit *N*-Bromsuccinimid.

In den ^{11}B -NMR-Spektren fällt auf, dass bei den bromierten Derivaten der Grad der Bromierung eine geringe Auswirkung auf die chemischen Verschiebung hat. Die chemischen Verschiebung der ^{11}B -Kerne der an Brom gebundenen Boratome bleibt mit Erhöhung des Bromierungsgrads nahezu unverändert. Eine Unterscheidung ist daher aufgrund der ähnlichen Signallagen und bedingt durch die breiten Signale kaum möglich. Für die an Wasserstoff gebundenen Boratome wird hingegen eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen mit Erhöhung des Bromierungsgrads beobachtet (Tabelle 2.2.5).

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR wird eine signifikante Verschiebung der Signale der an Bor gebundenen Wasserstoffkerne zu höheren Resonanzfrequenzen mit steigendem Grad der Bromierung gefunden (Tabelle 2.2.5).

Tabelle 2.2.5: Chemische Verschiebungen der Signale der selektiv bromierten Derivate in $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, ^{11}B - und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren (δ in ppm).

Derivat	$\delta(^{11}\text{B}(\text{B-H}))$	$\delta(^{11}\text{B}(\text{B-Br}))$	$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$	-16.7	-	1.08
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{BrH}_{10}]^{2-}$	-16.8	-6.5	1.22
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Br}_2\text{H}_9]^{2-}$	-16.8	-6.5	1.36
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Br}_3\text{H}_8]^{2-}$	-17.1	-6.4	1.46
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Br}_4\text{H}_7]^{2-}$	-17.5	-6.5	1.56
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Br}_{11}]^{2-}$	-	-7.5	-

2.2.4 Untersuchungen zur Halogenierung teilchlorierter *closo*-Undecaborate

Die im Kapitel 2.2.2 vorgestellten und diskutierten teilchlorierten Chlor-*closo*-undecaborate wurden bezüglich weiterer Halogenierungsmöglichkeiten untersucht. Neben dem bekannten $[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{I}]^{[38]}$ wurden so weitere gemischthalogenierte Derivate erhalten. Allerdings wurde im Unterschied zu der bekannten Vorschrift keine Eintopfsynthese durchgeführt,^[38] sondern die bereits chlorierten Tetrabutylammonium-Salze der $[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Cl}_x\text{H}_{11-x}]^{2-}$ -Anionen (mit $X = 6\text{--}10$) eingesetzt und jeweils mit elementarem Brom beziehungsweise Iod umgesetzt. Dabei unterschieden sich die Reaktionsbedingungen deutlich. Während die Reaktion mit elementarem Brom, analog zur Perbromierung des *closo*-Undecaborats unter Kühlung erfolgte, wurde die

Iodierung bei 70 °C in einem geschlossenem System in Dichlormethan durchgeführt (Abbildung 2.2.11).

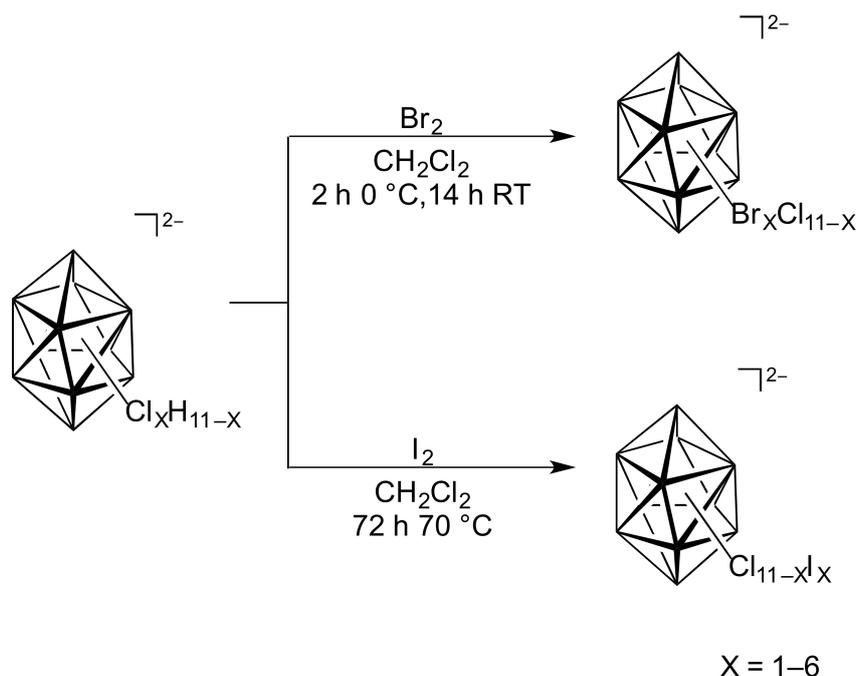


Abbildung 2.2.11: Reaktionsschema der Bromierung und Iodierung teilchlorierter *closo*-Undecaborate.

Bei den Synthesen der gemischthalogenierten Spezies konnten jeweils die gewünschten Produkte erhalten werden. Verunreinigungen, die bei den isolierten Produkten zu beobachten sind, resultierten aus der Zusammensetzung, der teilchlorierten Startmaterialien. Ein Halogenaustausch oder eine Deborierung zu halogenierten $\{closo\text{-B}_{10}\}$ -Derivaten wurden in der Regel nicht festgestellt. Eine Ausnahme stellt die Bromierung und Iodierung des $[closo\text{-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]^{2-}$ -Anions dar. Während bei der Bromierung geringe Mengen an $[closo\text{-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ entstanden sind, kam es bei der Iodierung mit Iodchlorid wahrscheinlich auch zur Chlorierung des $\{closo\text{-B}_{11}\}$ -Gerüsts. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, wurden bei den Reaktionen Reinheiten von 70-80% erzielt. Somit setzen sich auch die Produkte der gemischthalogenierten Derivate zu 70-80% aus dem gewünschten Derivat und 20-30% aus dem jeweils um ein Chlor mehr beziehungsweise weniger tragenden Derivat zusammen. Bei der Synthese des Tetrabutylammonium-Salzes des bereits bekannten $[closo\text{-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{I}]$ wurde abweichend von der Literaturvorschrift,^[38] Iodchlorid als Iodierungsreagenz verwendet.

In den Tabellen 2.2.4 und 2.2.5 sind die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Kerne der Chlor-, Brom- und Iod-substituierten Boratome angegeben. Die gemischten Brom- und Chlor-substituierten

Derivate zeigen deutlich geringere Unterschiede bezüglich der chemischen Verschiebung als die entsprechenden teilchlorierten Derivate (Tabelle 2.2.2). Diese Beobachtung entspricht der selektiv bromierten Cluster (Tabelle 2.2.3). Bei allen gemischthalogenierten Spezies wird mit steigendem Chlorierungsgrad eine Verschiebung der Signale für die Chlor-, aber auch die Brom- und Iodsubstituierten Boratome zu niedrigeren Resonanzfrequenzen beobachtet (Abbildung 2.2.12).

Tabelle 2.2.4: ^{11}B -NMR-Verschiebungen der gemischt chloriert-bromierten Derivate (δ in ppm).

Derivat	$\delta(^{11}\text{B (B-Br)})$	$\delta(^{11}\text{B (B-Cl)})$
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Br}_5\text{Cl}_6]^{2-}$	-9.0	-5.0
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Br}_4\text{Cl}_7]^{2-}$	-9.2	-5.3
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Br}_3\text{Cl}_8]^{2-}$	-9.4	-5.4
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Br}_2\text{Cl}_9]^{2-}$	-9.6	-5.6
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{BrCl}_{10}]^{2-}$	-9.8	-5.9

Tabelle 2.2.5: ^{11}B -NMR-Verschiebungen der gemischt chloriert-iodierten Derivate (δ in ppm).

Derivat	$\delta(^{11}\text{B (B-I)})$	$\delta(^{11}\text{B (B-Cl)})$
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Cl}_6\text{I}_5]^{2-}$	-17.4	-3.4
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Cl}_7\text{I}_4]^{2-}$	-17.8	-4.1
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Cl}_8\text{I}_3]^{2-}$	-18.2	-4.6
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Cl}_9\text{I}_2]^{2-}$	-18.6	-5.1
$[\textit{closo}\text{-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{I}]^{2-[\text{a}]}$	-19.0	-5.6

[a] Stimmt mit $[\text{BzEt}_3\text{N}]^+$ -Salz gut überein.^[38]

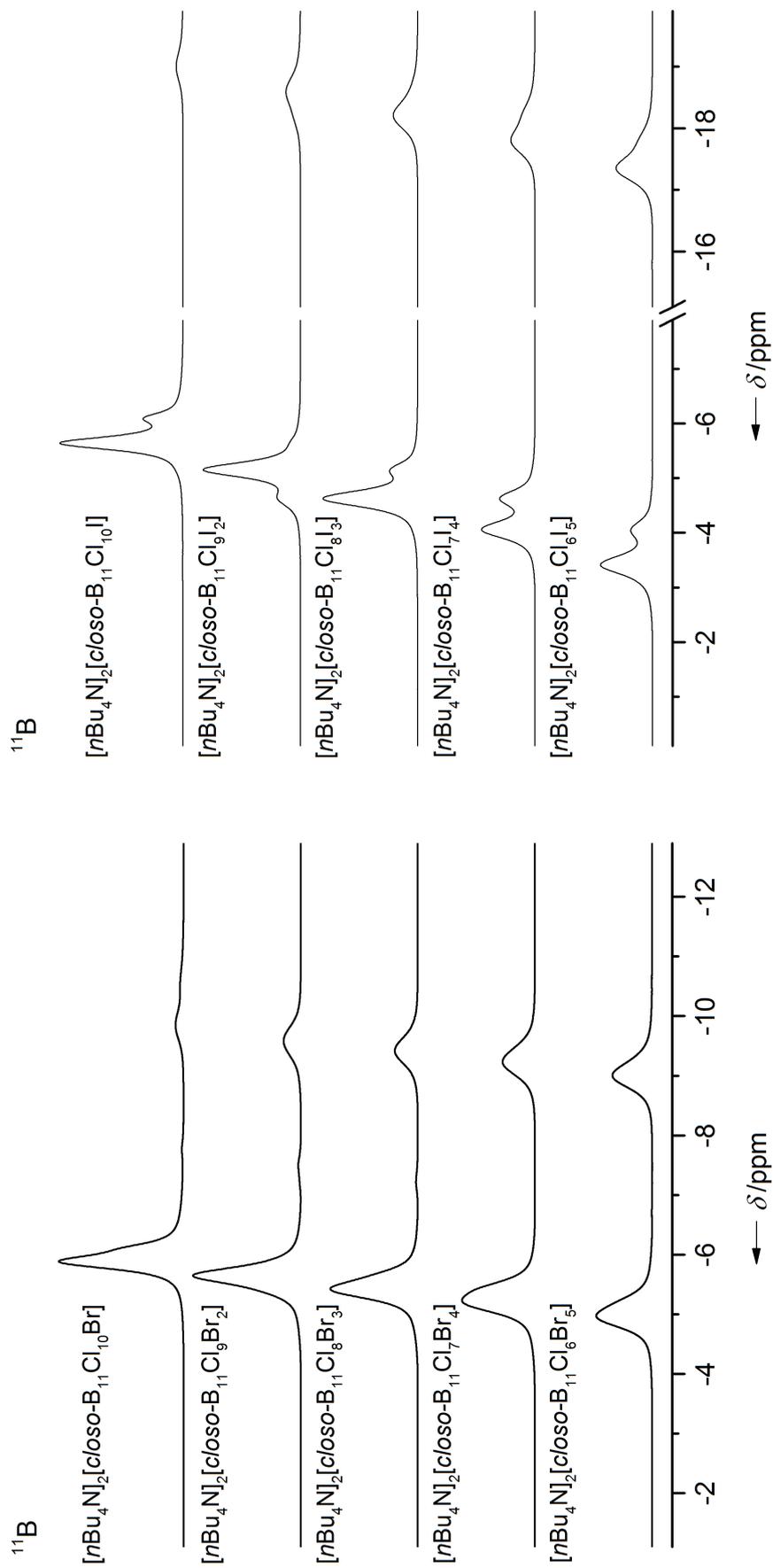


Abbildung 2.4.12: ¹¹B-NMR-Spektren der gemischtalogenierten $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11-x}\text{Hal}_x]$ mit $X = 1-5$ (Hal = Br (links), I (rechts)).

Massenspektrometrisch werden nahezu alle gemischthalogenierten Derivate nachgewiesen. Einige der teilbromierten und teiliodierten Anionen wurden als Radikale detektiert, während alle weiteren nachgewiesenen Anionen als einfach negativ geladene protonierte Anionen beobachtet wurden. Die oben genannten Verunreinigungen, das heißt teilweise höher oder niedriger chlorierte Derivate, wurden in den Massenspektren ebenfalls nachgewiesen. Bei dem $[closo-B_{11}Cl_9I_2]^-$ -Ionenpaar wurden, neben Peaks der Radikale, auch Peaks für das $Na[closo-B_{11}Cl_9I_2]^-$ -Fragment beobachtet.

Tabelle 2.2.6: Zusammensetzung der gemischthalogenierten *closo*-Undecaborate.

Derivat	Ausbeute (%) ^[a]	Nebenprodukte (%)
$[closo-B_{11}Br_5Cl_6]^{2-}$	90	$[closo-B_{11}Br_4Cl_7]^{2-}$ (20)
$[closo-B_{11}Br_4]Cl_7^{2-}$	71	$[closo-B_{11}Br_3Cl_8]^{2-}$ (29)
$[closo-B_{11}Br_3Cl_8]^{2-}$	65	$[closo-B_{11}Br_2Cl_9]^{2-}$ (15)
$[closo-B_{11}Br_2Cl_9]^{2-}$	79	$[closo-B_{11}Br_3Cl_8]^{2-}$ (11) / $[closo-B_{11}BrCl_{10}]^{2-}$ (3)
$[closo-B_{11}BrCl_{10}]^{2-}$	86	$[closo-B_{11}Cl_{11}]^{2-}$ (12) / $[closo-B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ (5)
$[closo-B_{11}Cl_6I_5]^{2-}$	50	$[closo-B_{11}Cl_7I_4]^{2-}$ (20)
$[closo-B_{11}Cl_7I_4]^{2-}$	49	$[closo-B_{11}Cl_8I_3]^{2-}$ (29)
$[closo-B_{11}Cl_8I_3]^{2-}$	80	$[closo-B_{11}Cl_9I_2]^{2-}$ (15)
$[closo-B_{11}Cl_9I_2]^{2-}$	64	$[closo-B_{11}Cl_8I_3]^{2-}$ (11) / $[closo-B_{11}Cl_{10}I]^{2-}$ (3)
$[closo-B_{11}Cl_{10}I]^{2-}$	78	$[closo-B_{11}Cl_{11}]^{2-}$ (21)

[a] Ausbeute bezogen auf das jeweilige $[nBu_4N]^+$ -Salz ohne Nebenprodukte.

2.2.5 Untersuchungen zur Fluorierung von $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{10}H]$

Ausgehend vom $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{10}H]$ wurde versucht, das zehnfach chlorierte und einfach fluorierte Derivat zu erhalten. In Versuchen im NMR-Maßstab wurde das zehnfach chlorierte *closo*-Undecaborat mit *N*-Fluorbenzylsulfonimid und mit Selectfluor® in deuteriertem Acetonitril umgesetzt (Abbildung 2.2.13). Während bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Selectfluor® bereits bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit die Deborierung des $\{closo-B_{11}\}$ -Gerüsts zum $[closo-B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ -Anion beobachtet wurde, musste der Ansatz mit einem Äquivalent *N*-Fluorbenzylsulfonimid erwärmt werden. Bei 80 °C wurde dann auch bei der Umsetzung mit *N*-Fluorbenzylsulfonimid eine Deborierung des eingesetzten $[closo-B_{11}Cl_{10}H]^{2-}$ -Anions unter Bildung des $[closo-B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ -Anions und von Tetrafluorborat beobachtet. Die Reaktion zeigte keine

weitere Zersetzung, da vermutlich das *N*-FSI verbraucht wurde. Somit konnte gezeigt werden, dass das $[closo-B_{11}Cl_{10}H]^{2-}$ -Anion mit Fluorquellen unter Deborierung zum $[closo-B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ -Anion reagiert und zumindest mit den hier aufgeführten Fluorierungsreagenzien keine gemischt chloriert-fluorierten *closo*-Undecaborate synthetisiert werden können.

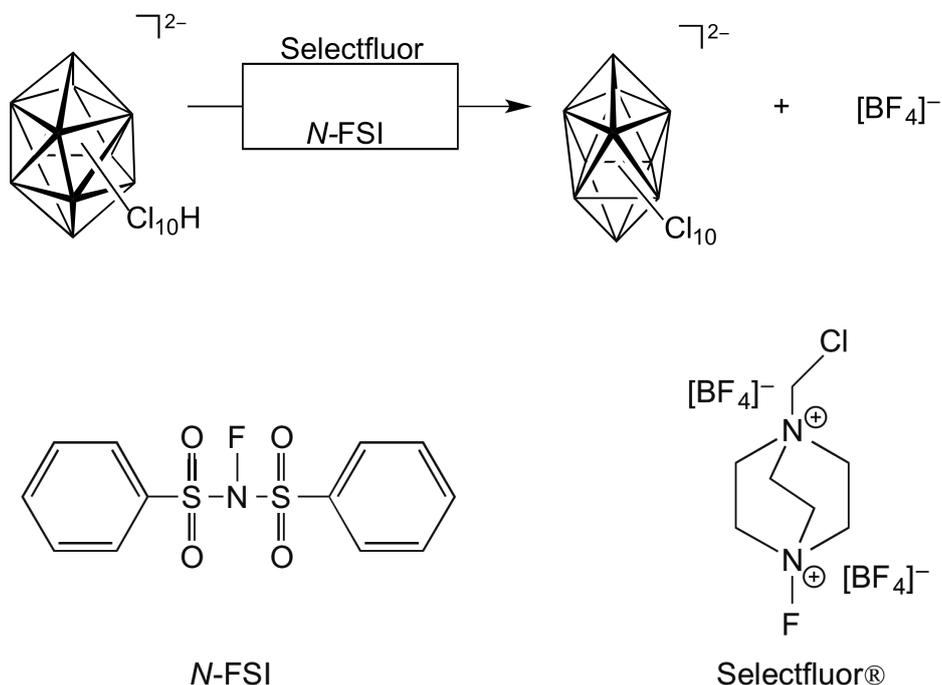


Abbildung 2.2.13: Umsetzung des $[closo-B_{11}Cl_{10}H]^{2-}$ -Anions mit Selectfluor® und *N*-Fluorbenzylsulfonimid in CD_3CN .

2.2.5 Untersuchungen der Iodierung von $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}H_{11}]$

Das periodierte Derivat wurde nochmals nach der bekannten Vorschrift als Tetrabutylammonium-Salz hergestellt.^[38] Da die literaturbekannte Ausbeute mit 33%^[38] relativ gering war, wurde versucht die Synthese unter modifizierten Bedingungen zu wiederholen, um höhere Ausbeuten zu erreichen. Die Umsetzung von $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}H_{11}]$ mit elementarem Iod in Dichlormethan wurde in einem geschlossenen System (Young-Kolben) bei 60 °C durchgeführt. Nach drei Tagen erfolgte vollständiger Umsatz zu $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}I_{11}]$ (Abbildung 2.2.14). Die Ausbeute konnte im Zuge der Untersuchung auf 59% gesteigert werden.

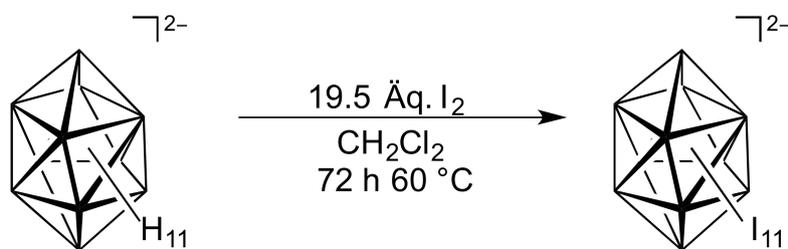


Abbildung 2.2.14: Reaktionsschema der Iodierung des *closo*-Undecaborats.

2.2.6 Untersuchungen zur Halogenierung von 2-Cyano-*closo*-undecaboraten

Neben der Untersuchung zur Halogenierung des unsubstituierten $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anions wurde versucht den einfach cyanosubstituierten $\{closo-B_{11}\}$ -Cluster zu halogenieren. Das zehnfach fluorierte Derivat dieser Verbindung, das $[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]^{2-}$ -Anion ist bereits bekannt und stellt das erste hochfluorierte *closo*-Undecaborat dar. Es wird über eine Umlagerungsreaktion aus dem Kalium-Salz des $[1-H_2N-closo-1-CB_{11}F_{11}]^{-}$ -Anions durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid hergestellt.^[63] Direkte Fluorierungsreaktionen, wie sie bei den Carba-*closo*-dodecaboraten durchgeführt werden,^[62] führen bei Einsatz des *closo*-Undecaborats zur Zersetzung des $\{closo-B_{11}\}$ -Gerüsts. Die Synthese des 2-Cyano-*closo*-undecaborats ermöglicht nun einen weiteren Zugang zu halogenierten Monocyano-*closo*-undecaboraten, ohne dabei von halogenierten 1-Aminocarba-*closo*-dodecaboraten ausgehen zu müssen. So wurde versucht die direkte Halogenierung des in Kapitel 2.1.4 beschriebenen $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anions durchzuführen. Dabei wurde das Tetrabutylammonium-Salz der Verbindung als Startmaterial eingesetzt.

Bei der Chlorierung wurde das $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anion im ersten Schritt mit 10 Äquivalenten *N*-Chlorsuccinimid in Dichlormethan umgesetzt. Nach 4 Stunden bei 0 °C wurde die Suspension für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsverlauf ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgt. Auch nach mehreren Stunden war der Umsatz unvollständig. Nach mehreren Tagen wurde der Versuch aufgrund des vollständigen Abbaus der nicht vollständig halogenierten Spezies abgebrochen. Neben dem vermutlich gebildeten $[2-NC-closo-B_{11}Cl_{10}]^{2-}$ -Anion wurde eine weitere chlorierte Spezies NMR-spektroskopisch detektiert. Der Versuch wurde ein weiteres Mal analog zur Perchlorierung des $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anions mit 20 Äquivalenten *N*-Chlorsuccinimid wiederholt. Dabei wurde hauptsächlich, die im ersten Versuch beobachtete, Nebenspezies gebildet. Eine weitere Chlorierung mit 10 Äquivalenten elementarem Chlor zeigte ebenfalls keine selektive Bildung des

[2-NC-*closo*-B₁₁Cl₁₀]²⁻-Anions. Bei der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch nach der Zugabe des Chlors für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich weitere Cluster-Spezies gebildet haben. Diese wurden allerdings nicht weiter untersucht. Massenspektrometrisch konnte das [2-NC-*closo*-B₁₁Cl₁₀]⁻-Anion detektiert werden. Es wurden, wie erwartet, weitere Spezies gefunden, die auf chlorierte B₁₀- und B₁₁-Cluster deuten, aber nicht genauer zugeordnet werden konnten.

Die Bromierung von [*n*Bu₄N]₂[2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀] mit elementarem Brom zeigte hingegen eine nahezu selektive Umsetzung zum [2-NC-*closo*-B₁₁Br₁₀]²⁻-Anion (Abbildung 2.1.15). Im ¹¹B-NMR-Spektrum werden neben den Signalen der Zielverbindung weitere Signale beobachtet, welche auf die Bildung einer weiteren Cluster-Spezies schließen lassen. Neben den ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten konnte das Anion auch massenspektrometrisch, als Radikalanion [2-NC-*closo*-B₁₁Br₁₀]⁻ nachgewiesen werden.

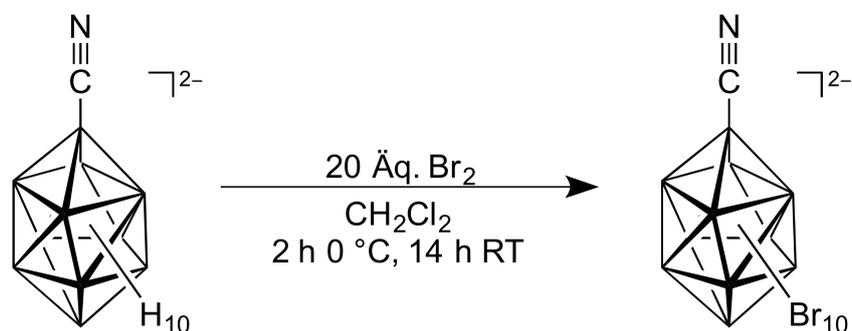


Abbildung 2.2.15: Reaktionsschema der Bromierung von [*n*Bu₄N]₂[2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀].

Der Versuch das [*n*Bu₄N]₂[2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀] zu iodieren führte zu keiner selektiven Reaktion. Weder ¹¹B-NMR-spektroskopisch noch massenspektrometrisch war die Identifizierung der entstandenen Reaktionsprodukte möglich. Somit konnte bisher nur das bromierte 2-Cyano-*closo*-undecaborat selektiv hergestellt werden.

2.3 Halogenierte 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborate

Anhand der Chemie polyhalogenerter $[1\text{-H-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Hal}_{11}]^{-}$ -Anionen (Hal = F, Cl, Br, I)^[106-110] und selektiv halogenerter $[7\text{-Y-12-X-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{-}$ -Anionen (Y = H, I; X = F, Cl, Br, I)^[27, 111-113] konnte das hohe Potential halogenerter Carba-*closo*-dodecaborate als Bausteine für diverse Applikationen gezeigt werden. Die selektiv iodierten $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Cluster sind wichtige Edukte für weitere funktionalisierte Derivate, die beispielsweise durch Kumada-^[28-29, 114-115] oder Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktionen^[41] hergestellt werden können. Poly- und perhalogenierte $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Derivate wie $[1\text{-R-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (R = H, Alkyl, F)^[116] sind äußerst schwach koordinierende Anionen mit einem hohen Potential für die Stabilisierung hochreaktiver Kationen, wie $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$,^[30] $[\text{Me}_2\text{Al}]^+$,^[117] $[\text{Cu}(\text{CO})_4]^+$ ^[118] oder $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ (R = Alkyl, Aryl).^[116, 119] Untersuchungen zu weiteren polyhalogenierten Derivaten der $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Cluster zeigten ebenfalls deren Potential als schwach koordinierende Anionen.^[107, 120-121] Außerdem wurde für das hochbromierte $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Derivat gezeigt, dass es als alternatives Reagenz für Ionentauscher genutzt werden kann.^[122-123] Eine weitere interessante Eigenschaft dieser Verbindungsklasse ist die hohe Acidität ihrer protonierten Form.^[124-125] Diese Anionen gehören damit zu den stärksten isolierbaren Brønsted-Säuren und sind im Stande Fulleren oder Benzol zu protonieren.^[126]

Polyhalogenierte Derivate des $[1\text{-H-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Hal}_{11}]^{-}$ -Anions (Hal = F, Cl, Br, I) können an der C-H-Einheit mit *n*Butyllithium deprotoniert und somit am Clusterkohlenstoffatom funktionalisiert werden. So ist es möglich funktionelle Gruppen, wie eine Cyano- oder eine Phosphino-Gruppe,^[24, 26] einzuführen. Außerdem ist es möglich ein Quecksilber-Atom an das C-Atom des Clusters zu binden und so zwei Cluster-Einheiten miteinander zu zweifach negativ geladenen Komplexen zu verbinden.^[127-128] Beispiele für die Einführung eines Stickstoff-Atoms bei halogenierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen sind erst kürzlich ausgehend von $[7,8,9,10,11,12\text{-Br}_6\text{-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_6]^{-}$ und $[1\text{-H-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ gelungen. Dabei wurden die Anionen mit *n*Butyllithium deprotoniert und mit Tosylazid zu den 1-Azidocarba-*closo*-dodecaboraten umgesetzt (Abbildung 2.3.1).^[129-130] Für das chlorierte Derivat wurde diese Reaktion ebenfalls untersucht, allerdings kommt es zur Bildung eines Heterozyklus, der sich aus den drei Stickstoffatomen des Azids, dem Clusterkohlenstoffatom und einem der Boratome des oberen Bor-Fünfrings zusammensetzt.^[130-131]

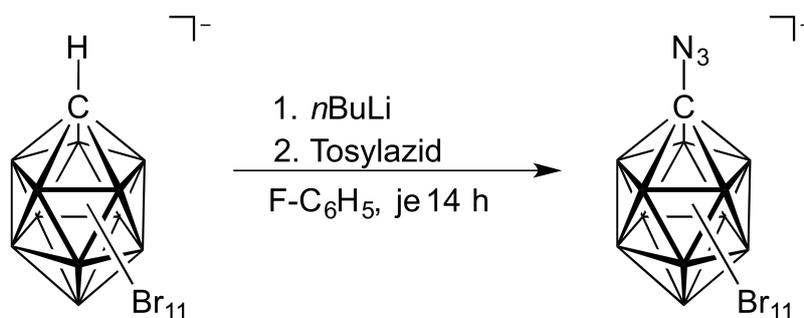


Abbildung 2.3.1: Reaktionsschema der Einführung einer Azido-Gruppe am Custer-Kohlenstoffatom des [1-H-*closo*-1-CB₁₁Br₁₁]⁻-Anions.^[129]

Halogenierte 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborate sind bisher nicht über einfache Substitutionsreaktionen am Clusterkohlenstoffatom zugänglich. Sie können durch die Halogenierung des 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborat-Anions synthetisiert werden.^[22-23] Auf diese Weise konnten bereits die elffach fluorierte^[62] und die elffach iodierter Spezies hergestellt werden.^[132-133] Durch die Variation der Reagenzien bei der Cluster-Aufbaureaktion konnte das [1-H₂N-2-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻-Anion synthetisiert werden, welches anschließend noch durch Reaktion mit Iodchlorid in Tetrachlorethan an allen an Wasserstoffatome gebundenen Boratomen iodiert werden konnte.^[134] Die direkte und vollständige Chlorierung und Bromierung des [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻-Anions ist bisher nicht bekannt.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der halogenierten 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborate ließen die Frage zu, welche alternativen Zugänge für die chlorierten und bromierten 1-Amino-Derivate möglich wären, da es bisher nicht gelungen ist, diese durch direkte Halogenierung des 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborats zu synthetisieren. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, führt die Umsetzung von [*closo*-B₁₁H₁₁]²⁻-Salzen mit Trimethylsilylcyanid unter anderem zu einer Cluster-Aufbaureaktion unter Insertion eines C-Atoms zu einer C_{Cluster}-Einheit. Diese Beobachtung initiierte die Studie der Reaktionen von poly- und perhalogenierten {*closo*-B₁₁}⁻-Derivaten mit Trimethylsilylcyanid. Im Folgenden werden Syntheserouten gezeigt, wie ausgehend von dem [3-NC-*closo*-B₁₁F₁₀]²⁻-Anion^[63] und den in Kapitel 2.2 vorgestellten perhalogenierten {*closo*-B₁₁}⁻-Derivaten eine Serie neuer, synthetisch bislang nicht zugänglicher 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborate hergestellt werden können.

2.3.1 Synthese und Charakterisierung polyfluorierter 1-Amino-2-cyanocarba-*closo*-dodecaborate

Ausgehend vom $[3\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anion wurde eine Syntheseroute entwickelt, bei der durch eine Cluster-Aufbaureaktion wiederum ein 1-Amino-funktionalisiertes $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Derivat hergestellt werden kann. Hierzu wurde $\text{K}_2[3\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{F}_{10}]$ in Trimethylsilylcyanid suspendiert und 24 Stunden auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei es sich größtenteils löste. Die Umsetzung zu einer neuen Spezies setzte bereits bei Raumtemperatur ein, jedoch erfolgte der Umsatz recht langsam, worauf die Temperatur erhöht wurde. Dabei zeigten ^{11}B - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass neben einer Cluster-Aufbaureaktion weitere Nebenprodukte entstanden sind, die auf einen partiellen Austausch von Fluor- gegen Cyano-Substituenten hindeuten. Mit Hilfe massenspektrometrischer Daten wurde nachgewiesen, dass im Produktgemisch neben dem erwarteten $[1\text{-(Me}_3\text{Si)HN-2-NC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$ -Anion noch das entsprechende 1-Amino-dicyano- und das 1-Amino-tricyanocarba-*closo*-dodecaborat-Anion vorlagen. Die Reaktion wurde unter gleichen Bedingungen mit dem Tetraethylammonium-Salz des $[3\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anions wiederholt. Dabei wurde selektiv nur ein Produkt gebildet, bei dem es sich um $[1\text{-(Me}_3\text{Si)HN-2-NC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ handelt (Abbildung 2.3.2).^[a]

[a] Die verwendete Nomenklatur entspricht nicht den nach IUPAC festgelegten Regeln. Zu einer besseren Vergleichbarkeit der Daten wird die Cyano-Gruppe, die nach IUPAC an Position 6 des Clusters lokalisiert ist, als Substituent an Position 2 bezeichnet.

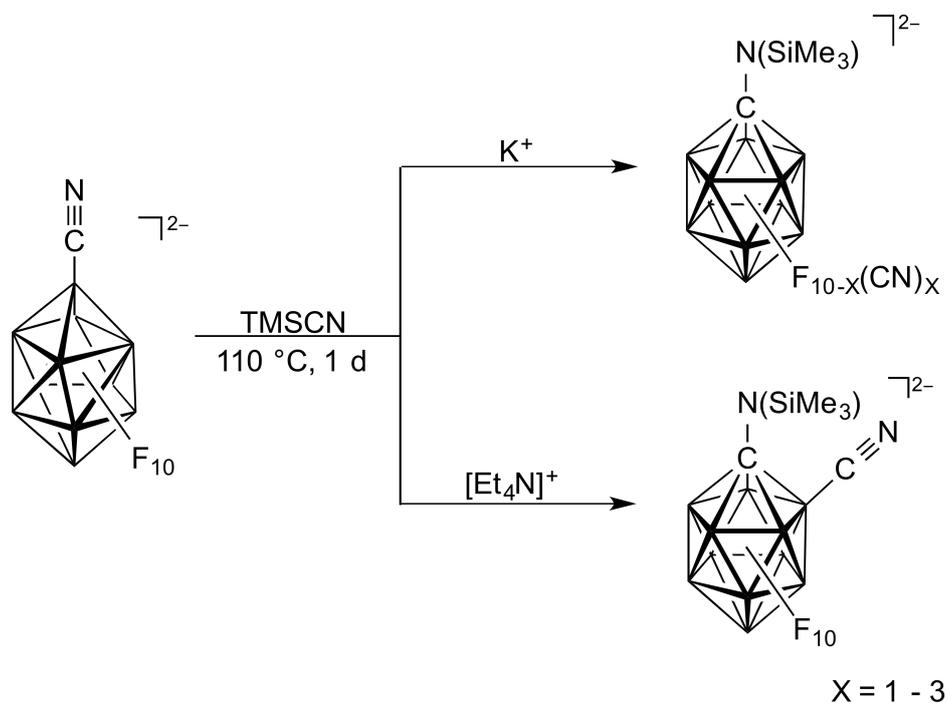


Abbildung 2.3.2: Reaktionsschema der Umsetzung des Kalium- und des Tetraethylammonium-Salzes des [3-NC-*closo*-B₁₁F₁₀]²⁻-Anions mit Trimethylsilylcyanid.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur und die damit einhergehende Verkürzung der Reaktionsdauer hängt wahrscheinlich mit dem Vorhandensein des Trimethylsilylisocyanids zusammen. Bei niedrigen Temperaturen liegt hauptsächlich Trimethylsilylcyanid vor, während durch Erhöhung der Temperatur der Anteil an Trimethylsilylisocyanid steigt.^[135] Das Trimethylisocyanid reagiert mit dem [3-NC-*closo*-B₁₁F₁₀]²⁻-Anion in einer Cluster-Aufbaureaktion.

Die Protonierung des Stickstoffatoms des Primärprodukts [1-(Me₃Si)N-2-NC-*closo*-1-CB₁₁F₁₀]²⁻ erfolgt entweder bereits bei der Reaktion mit Trimethylsilylcyanid oder bei der Aufarbeitung mit dem eingesetzten Lösemittel. Versuche die Trimethylsilylgruppe abzuspalten, indem eine Dichlormethan-Lösung des Rohprodukts, das im wesentlichen [1-(Me₃Si)HN-2-NC-*closo*-1-CB₁₁F₁₀]⁻ enthält, mit einer Kaliumcarbonat-Lösung gerührt wurde, zeigten keinen Erfolg. Durch Hinzudiffundieren von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung der Verbindung konnten wenige Kristalle erhalten werden, bei denen die Trimethylsilylgruppe abgespalten wurde (Abbildung 2.3.3). Ein Kristall von [Et₄N][1-H₂N-2-NC-*closo*-1-CB₁₁F₁₀] wurde kristallographisch untersucht. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei voneinander unabhängigen Anionen in der Formeleinheit. Einzelheiten zu der durchgeführten Messung sind in Tabelle 6.6 angegeben.

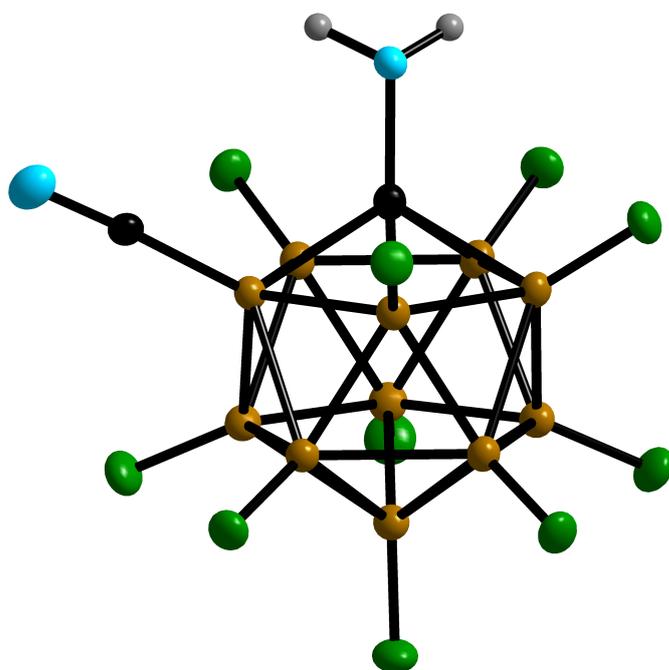


Abbildung 2.3.3: Das [1-H₂N-2-NC-*closo*-1-CB₁₁F₁₀]⁻-Anion (I) in seinem Tetraethylammonium-Salz (Schwungungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 2.3.1 sind ausgewählte Atomabstände der beiden kristallographisch unabhängigen Anionen I und II angegeben. Die Atomabstände der beiden Anionen unterscheiden sich nur marginal voneinander und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus DFT-Rechnungen erhaltenen Daten. Der Abstand zwischen dem Clusterkohlenstoffatom und dem Stickstoffatom der Amino-Gruppe ist dem des [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁]⁻-Anions (1.428(4) Å) in seinem [BzPh₃P]⁺-Salz sehr ähnlich. Auch die Bor-Fluor-Abstände sind, wie bei dem [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁]⁻-Anion, für die Boratome am oberen Bor-Fünfring (1.354(4) Å) etwas kürzer als die der Boratome am unteren Bor-Fünfring (1.364(5) Å). Dieser Trend setzt sich auch für das B12-Atom weiter fort. Der Bor-Fluor-Abstand ist für das Anion I hier am größten, während der Abstand für das Anion II ähnlich den beobachteten Abständen am unteren Bor-Fünfring ist.^[62] Die Bor-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Abstände liegen im gleichen Bereich, der auch für das [3-NC-*closo*-B₁₁F₁₀]²⁻-Anion beobachtet wird (1.55(1) Å für B-C; 1.16(1) Å für C≡N).^[63]

Tabelle 2.3.1: Ausgewählte experimentell ermittelte und berechnete^[a] Atomabstände (Å) und -winkel (°) der beiden unabhängigen Anionen I und II des [1-H₂N-2-NC-*closo*-1-CB₁₁F₁₀]⁻-Anions in seinem [Et₄N]⁺-Salz.

	exp. (I)	exp. (II)	berech.		exp.(I)	exp. (II)	berech.
$d(C_{\text{Cluster}}-N)$	1.427(3)	1.422(2)	1.425	$d(B9-B8/B10)$	1.820(3)	1.818(3)	1.816
$d(C_{\text{Cluster}}-B2)$	1.697(2)	1.698(3)	1.728	$d(B7/B11-B12)$	1.803(3)	1.805(3)	1.803
$d(C_{\text{Cluster}}-B3/B6)$	1.757(3)	1.760(3)	1.735	$d(B8/B10-B12)$	1.809(3)	1.809(3)	1.807
$d(C_{\text{Cluster}}-B4/B5)$	1.730(3)	1.733(3)	1.735	$d(B9-B12)$	1.808(2)	1.808(3)	1.801
$d(B2-B3/B6)$	1.782(3)	1.785(3)	1.786	$d(B3-F3/B6-F6)$	1.353(2)	1.350(3)	1.361
$d(B3-B4/B5-B6)$	1.789(2)	1.790(3)	1.798	$d(B4-F4/B5-F5)$	1.353(2)	1.352(2)	1.365
$d(B4-B5)$	1.804(3)	1.802(3)	1.789	$d(B7-F7/B11-F11)$	1.360(2)	1.361(2)	1.369
$d(B2-B7/B11)$	1.779(3)	1.781(3)	1.780	$d(B8-F8/B10-F10)$	1.361(2)	1.366(2)	1.370
$d(B3-B7/B6-B11)$	1.786(3)	1.788(2)	1.787	$d(B9-F9)$	1.361(2)	1.363(2)	1.370
$d(B3-B8/B6-B10)$	1.781(3)	1.779(3)	1.783	$d(B12-F12)$	1.368(3)	1.362(2)	1.370
$d(B4-B8/B5-B10)$	1.788(3)	1.791(2)	1.774	$d(B2-C_{(\text{CN})})$	1.533(2)	1.530(3)	1.533
$d(B4/B5-B9)$	1.783(3)	1.783(3)	1.778	$d(C_{(\text{CN})}-N_{(\text{CN})})$	1.147(2)	1.149(3)	1.155
$d(B7-B11)$	1.817(3)	1.818(3)	1.807				
$d(B7-B8/B10-B11)$	1.809(3)	1.808(3)	1.812	$B2-C_{(\text{CN})}-N_{(\text{CN})}$	176.7(2)	176.6(2)	179.142

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

Im ¹³C{¹H}- und ¹³C{¹¹B}-NMR-Spektrum (Abbildung 2.3.4) werden für [Et₄N][1-H₂N-2-NC-*closo*-1-CB₁₁F₁₀] neben den Signalen des Tetraethylammonium-Kations zwei weitere Signale gefunden. Bei 40.2 ppm wird das Signal für den ¹³C-Kern des Cluster-Kohlenstoff-Atoms beobachtet, das durch die Kopplung zu den Boratomen am oberen Bor-Fünfring im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum als verbreitertes Signal detektiert wird. Das zweite Signal für die Cyano-Gruppe am oberen Bor-Fünfring liegt bei 117.2 ppm und spaltet im ¹³C{¹H}-NMR zu einem Quartett auf. Es

wird dabei zum Teil durch das Signal des verwendeten Lösemittels (CD_3CN) überlagert. Im $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum wird es als Singulett beobachtet.

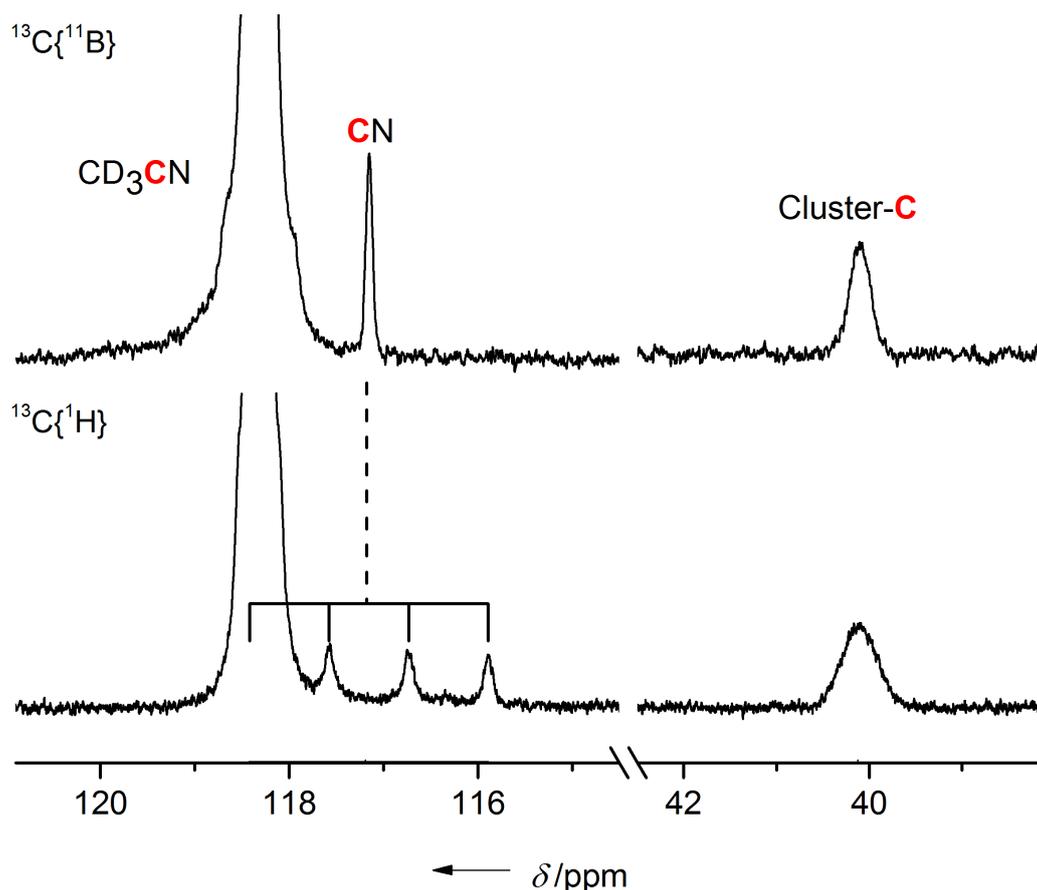


Abbildung 2.3.4: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-2-NC-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]$ in CD_3CN .

Die Ergebnisse zur Synthese von $[1\text{-H}_2\text{N-2-NC-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$ warfen die Frage auf, ob weitere Isonitrile genutzt werden können, um Amino-funktionalisierte Carba-closo-dodecaborate herzustellen. Für diese Versuche wurde Phenylisonitril^[136] hergestellt und mit $\text{K}_2[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]$ umgesetzt. Bei der Reaktion, bei der das Phenylisonitril als Lösemittel und als Reaktand fungierte, fiel zum einen auf, dass sie im Vergleich zur Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid, viel schneller verläuft und bereits nach wenigen Stunden vollständiger Umsatz bei Raumtemperatur erreicht werden konnte. Zum anderen wurde beim Einsatz des Kaliumsalzes kein Austausch der Fluor-Substituenten beobachtet. Die Reaktionsparameter wurden daraufhin angepasst und die Reaktion mit 3 Äquivalenten Phenylisonitril in Acetonitril durchgeführt. Der vollständige Umsatz erfolgte nach 24 Stunden bei Raumtemperatur (Abbildung 2.3.5). Die Isolierung des Produkts war bislang nicht erfolgreich. Vermutlich bilden sich bei der Reaktion organische Nebenprodukte, die in nicht-wässrigen Lösemitteln bislang nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Da das fluoridierte

1-Aminocarba-*closo*-dodecaborat-Anion unter wässrigen Bedingungen zersetzt wird beziehungsweise sich weitere Carborat-Spezies bilden, die auf den teilweisen Austausch von Fluor-Substituenten gegen Hydroxy-Gruppen zurückzuführen sind,^[62] konnte das gewünschte Produkt auf diesem Wege bislang nicht als Reinsubstanz isoliert werden.

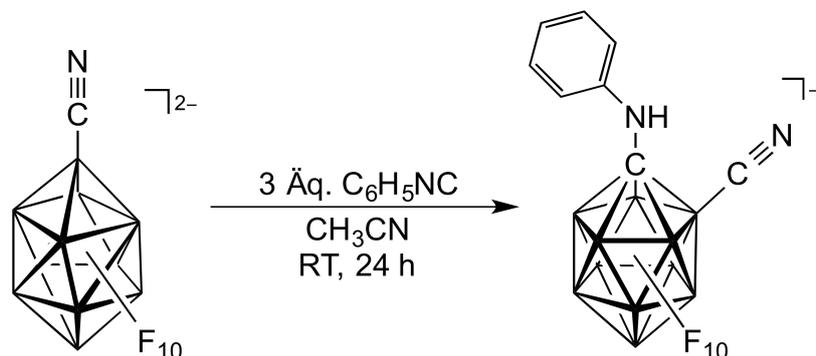


Abbildung 2.3.5: Reaktionsschema der Umsetzung des Kalium- und Tetraethylammonium-Salzes des $[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anions.

In Abbildung 2.3.6 sind die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren des NMR-Versuchs zur Umsetzung von $\text{K}[3\text{-N}^{13}\text{C-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]$ mit Phenylisocyanid zu $\text{K}[1\text{-PhHN-2-N}^{13}\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]$ und der Kristalle des $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-2-N}^{13}\text{C-closo-1-}^{13}\text{CB}_{11}\text{F}_{10}]$ dargestellt. Für beide Verbindungen werden im ^{19}F -NMR-Spektrum, aufgrund der Symmetrie des Clusters, die erwarteten sechs Signale beobachtet, welche zu Quartetts mit Kopplungskonstanten von 44 bis 60 Hz aufspalten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kommt es hingegen teilweise zu Überlagerungen der Signale der an Fluor gebundenen Boratome. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte mit Hilfe von $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -Korrelationsspektren. Aufgrund der sehr engen Signallagen bei $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-2-N}^{13}\text{C-closo-1-}^{13}\text{CB}_{11}\text{F}_{10}]$ wurden einige Signale mit Hilfe der aus DFT-Rechnungen ermittelten Daten für ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Signale zugeordnet. Die Signale der Boratome der B-CN-Einheiten werden für beide Verbindungen bei niedrigeren Resonanzfrequenzen gefunden. Aufgrund der Markierung des Kohlenstoffatoms mit dem ^{13}C -Isotop spalten die Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum zu Dubletts auf. Neben den Signalen für $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-2-N}^{13}\text{C-closo-1-}^{13}\text{CB}_{11}\text{F}_{10}]$ werden noch weitere, schwächere Signale beobachtet (mit * in Abbildung 2.3.6 gekennzeichnet), die auf eine oder mehrere Verunreinigungen mit dem vermutlich zweifach oder mehrfach cyanosubstituierten Derivat hindeuten.

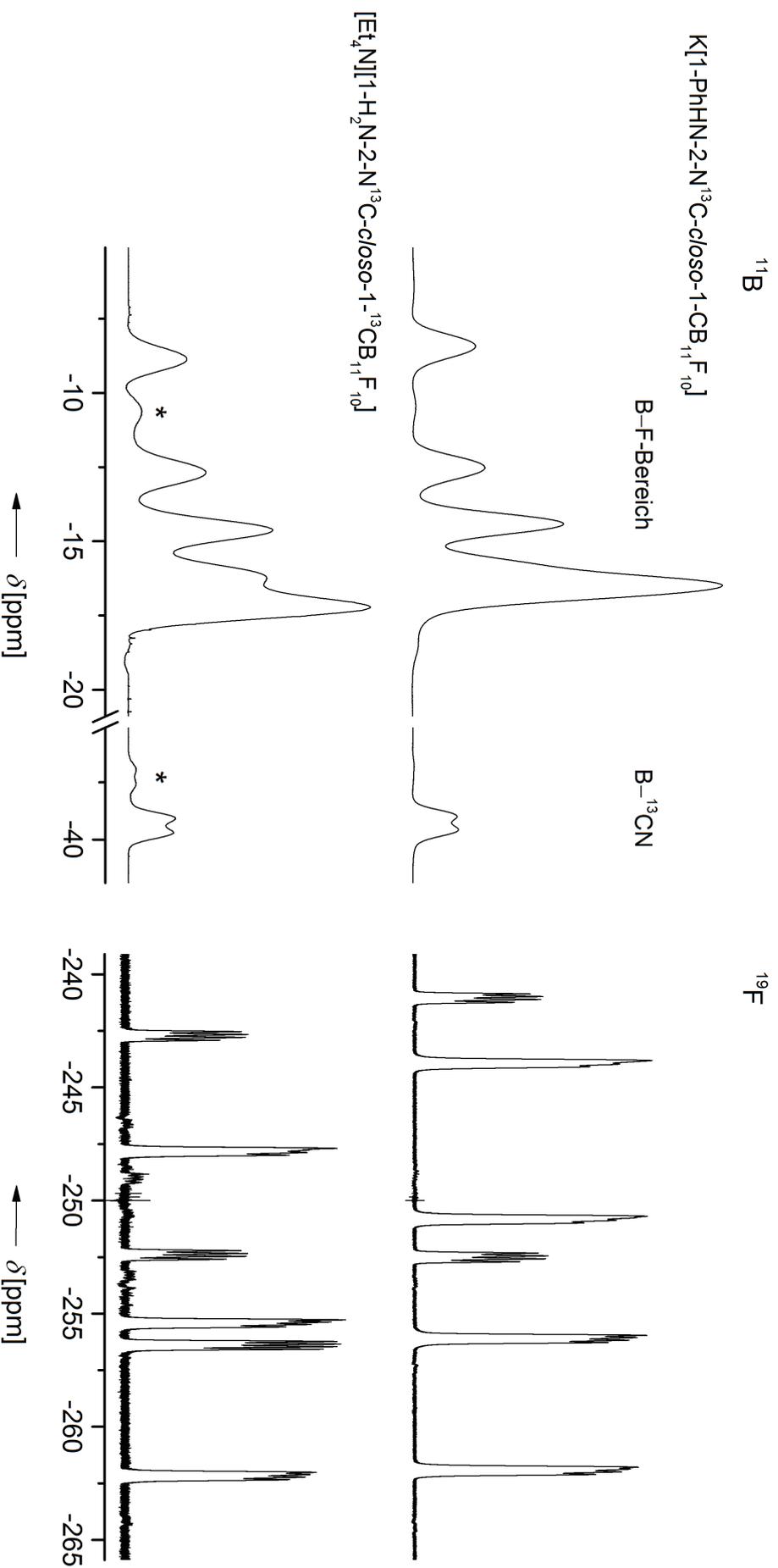


Abbildung 2.3.6: ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{K}[\text{1-PhNH-2-N}^{13}\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]$ (oben) und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{1-H}_2\text{N-2-N}^{13}\text{C-closo-1-}^{13}\text{CB}_{11}\text{F}_{10}]$ (unten).

Bei der Reaktion von Salzen des $[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anions mit Trimethylsilylcyanid erfolgt der Angriff vermutlich seitens des Trimethylsilylisocyanids. Das elektronenreiche Kohlenstoffatom greift dabei wahrscheinlich das Boratom an der Position 4 des Clusters an, analog zur Cluster-Öffnung des $[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anions (Kapitel 2.1.5). Dass im Vergleich zum $[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anion das Bor-4- und nicht das Bor-6-Atom angegriffen wird, ergibt sich durch die geänderte Reihenfolge bei der Benennung der Atome des $\{\text{closo-B}_{11}\}$ -Gerüsts aufgrund der Nomenklatur. Im ersten Schritt erfolgt die Öffnung des *closo*-Undecaborats zum *nido*-Undecaborat-Anion. Anders als bei der Cluster-Öffnung des $[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anions kommt es im Anschluss zur Insertion des Kohlenstoff-Atoms in das Cluster-Gerüst. Durch die Insertion ist das Stickstoffatom Teil einer negativ geladenen Amidogruppe. Der Ladungsausgleich und damit die Protonierung am Stickstoffatom erfolgt wahrscheinlich bereits direkt durch das Lösemittel (Abbildung 2.3.7). Die Reaktion des Phenylisocyanids verläuft mechanistisch vermutlich analog zu der Reaktion mit Trimethylsilylcyanid.

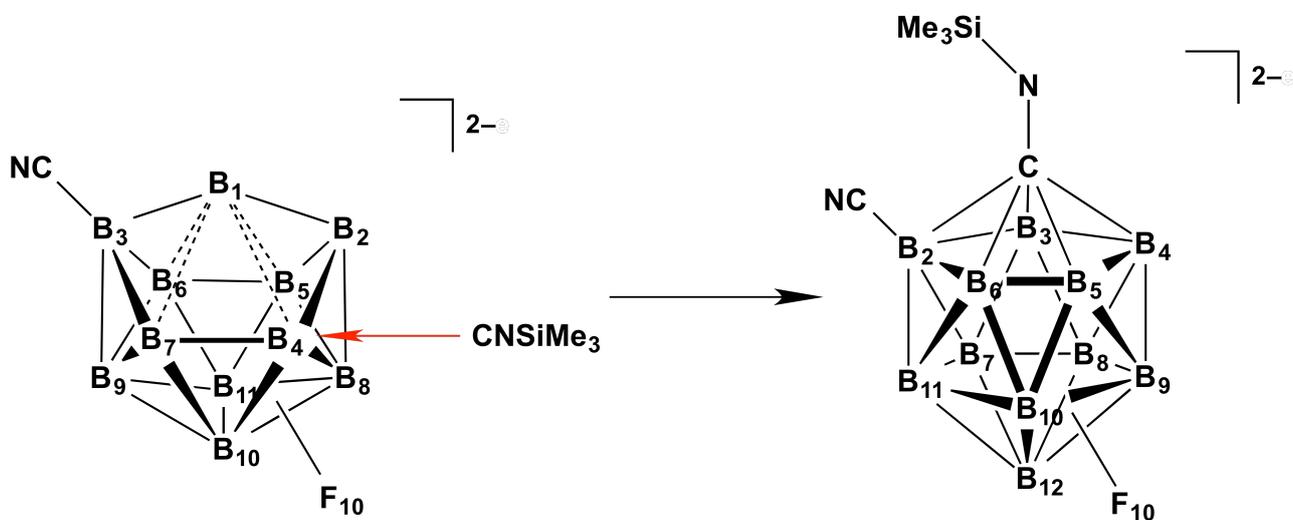


Abbildung 2.3.7: Vermuteter Reaktionsmechanismus der Cluster-Aufbaureaktion ausgehend vom $[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anion.

2.3.2 Cluster-Aufbaureaktionen zu weiteren halogenierten 1-Aminocarba-*closo*-dodecaboraten mit Trimethylsilylcyanid

Für weitere Untersuchungen wurden nun die Tetrabutylammonium-Salze der perhalogenierten *closo*-Undecaborat-Anionen verwendet (siehe auch Kapitel 2.2). Da es nicht möglich war, die Anionen $[closo-B_{11}Cl_{11}]^{2-}$ und $[closo-B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ zu trennen, wurde deren Verhältnis im eingesetzten Salz vor der Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Reaktion des perchlorierten Anions $[closo-B_{11}Cl_{11}]^{2-}$ verlief im Vergleich zur Reaktion mit $[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]^{2-}$ deutlich langsamer. Die Temperatur wurde daraufhin sukzessive von 110 auf 130 °C erhöht. Bei 130 °C erfolgte dann nach drei Tagen der vollständige Umsatz des $[closo-B_{11}Cl_{11}]^{2-}$ -Anions zum 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborat-Anion. Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen neben dem gebildeten chlorierten 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborat nur das $[closo-B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ -Anion, das nicht an der Reaktion teilnimmt. Es konnte nach dem vollständigen Umsatz des $[closo-B_{11}Cl_{11}]^{2-}$ -Anions, durch Extraktion des Produkts $[nBu_4N][1-(Me_3Si)HN-closo-1-CB_{11}Cl_{11}]$ mit Chloroform abgetrennt werden. Nach der Abtrennung von $[nBu_4N]_2[closo-B_{10}Cl_{10}]$ war es nun möglich die Trimethylsilylgruppe durch starkes Rühren einer Dichlormethan-Lösung von $[nBu_4N][1-(Me_3Si)HN-closo-1-CB_{11}Cl_{11}]$ mit einer wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung abzuspalten. Zur besseren Übersicht ist das $[closo-B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ -Anion in Abbildung 2.3.8 nicht dargestellt. Im Folgenden wurde das Tetrabutylammonium-Salz in das Tetraethylammonium-Salz und dieses weiter in das Caesium-Salz überführt.

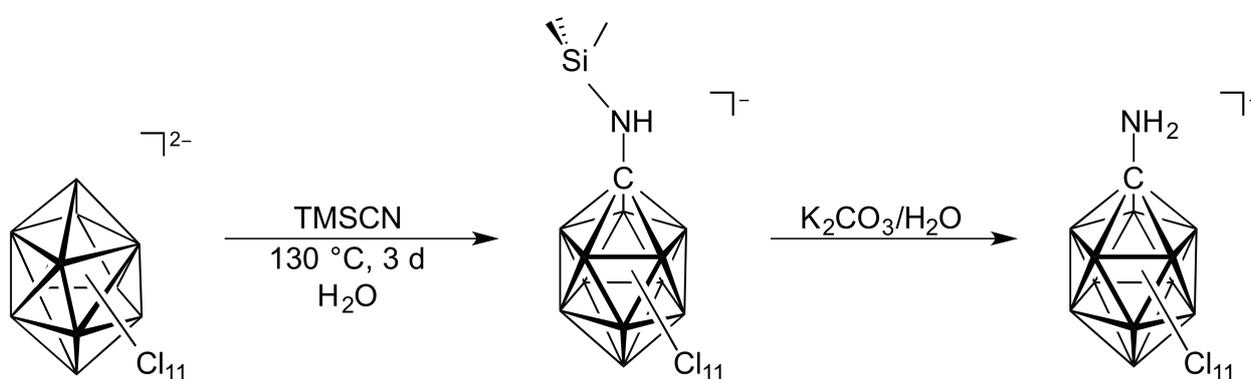


Abbildung 2.3.8: Reaktionsschema der Umsetzung von $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{11}]/[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{11}]$ mit Trimethylsilylcyanid.

Im Vergleich zur Reaktion des perchlorierten *closo*-Undecaborats wurde beim Einsatz von $[nBu_4N][closo-B_{11}Br_{11}]$ unter gleichen Reaktionsbedingungen ein Austausch von Brom- gegen Cyano-Substituenten beobachtet (Abbildung 2.3.9). Massenspektrometrisch wurde ein Austausch

von ein bis vier Bromatomen nachgewiesen. Um den Austausch zu verhindern, wurde die Konzentration des Trimethylsilylcyanids abgesenkt und die Reaktion in Acetonitril mit 11 Äquivalenten Trimethylsilylcyanid bei 110 °C durchgeführt. Dabei wurde aber nur unvollständiger Umsatz und ebenfalls teilweiser Austausch von Brom-Substituenten beobachtet. Da im ^{11}B -NMR-Spektrum allerdings anteilig deutlich weniger Austauschreaktionen beobachtet wurden, wurde der Versuch in Trimethylsilylcyanid bei 110 °C mit einer größeren Menge Trimethylsilylcyanid durchgeführt. Die Herabsetzung der Temperatur führte dazu, dass der Umsatz der Reaktion erst nach 14 Tagen vollständig war. Das Produkt wurde anschließend desilyliert und als Tetraethylammonium-Salz isoliert. Anhand der ^{11}B -NMR-Spektren vor und nach der Umsalzung mit einem Salzsäure-Methanol-Gemisch (7%ige Salzsäure) und anschließender Extraktion mit Diethylether wird deutlich, dass nahezu alle Verunreinigungen einschließlich der Nebenprodukte, die auf einen teilweisen Austausch von Brom- gegen Cyano-Substituenten zurückzuführen sind, abgetrennt werden konnten. Im Massenspektrum der isolierten Substanz wird lediglich neben dem Isotopenmuster des $[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{2-}$ -Anions das Isotopenmuster für des $[1\text{-H}_2\text{N-X-NC-closo-1-CB}_{11}\text{Br}_{10}]^{-}$ -Anions beobachtet (X = unbekannte Position des Substituenten am Clustergerüst).

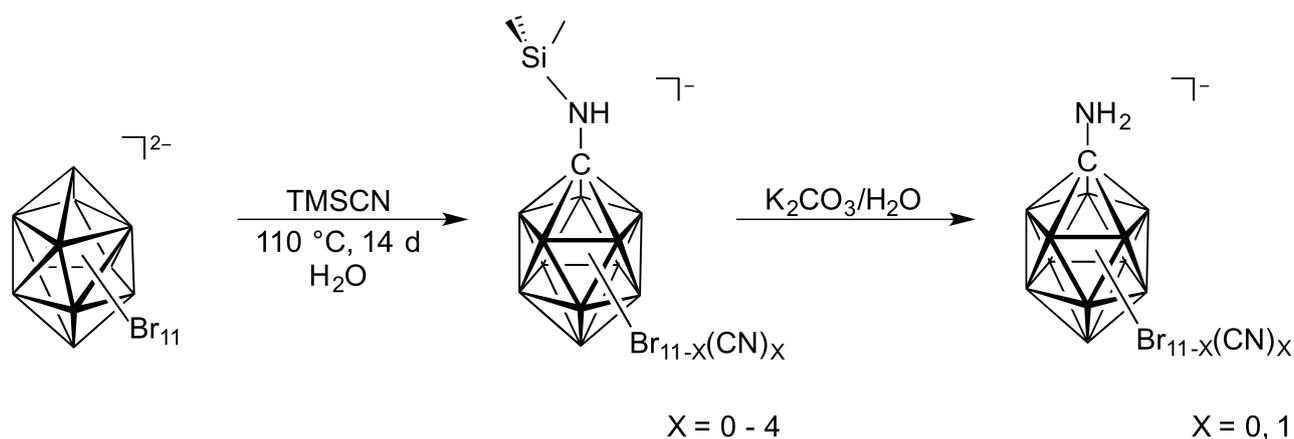


Abbildung 2.3.9: Reaktionsschema der Umsetzung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_{11}]$ mit Trimethylsilylcyanid.

Das periododierte *closo*-Undecaborat zeigt im Vergleich zu den bereits angeführten halogenierten *closo*-Undecaboraten eine noch größere Tendenz zum Austausch von Iod- gegen Cyano-Substituenten. Die Erklärung für diese Beobachtung könnte in der Bindungsstärke der Bor-Halogen-Bindung liegen. Die Bindungsenergie nimmt innerhalb der 17. Gruppe von Fluor zu Iod ab (Tabelle 2.3.2).^[137] Diese Beobachtung spiegelt sich in den Reaktionen mit den zehnfach chlorierten und monobromierten beziehungsweise monoiodierten $\{\text{closo-B}_{11}\}$ -Clustern wieder. Bei

beiden Derivaten kann ebenfalls der Austausch des Brom- sowie Iod-Substituenten gegen eine Cyano-Gruppe massenspektrometrisch festgestellt werden. Die B–Cl-Bindungen bleiben bei den Umsetzungen, wie bereits bei der Reaktion von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ mit Trimethylsilylcyanid intakt und werden nicht gegen Cyano-Substituenten ausgetauscht.

Tabelle 2.3.2: Bindungsenergien für die Bor–Halogen-Bindungen in Bortrihalogeniden.^[137]

Bor-Halogen	Bindungsenergie in kJ mol ⁻¹
B–F	613
B–Cl	456
B–Br	357
B–I	260

2.3.3 Cluster-Aufbaureaktionen zu weiteren halogenierten 1-Aminocarba-*closo*-dodecaboraten mit Isonitrilen

Neben den Umsetzungen mit Trimethylsilylcyanid wurden die perhalogenierten *closo*-Undecaborate mit Phenylisonitril umgesetzt. Der Fokus wurde dabei auf die chlorierten und bromierten Derivate gelegt. Die Reaktion wurde im Fall des perchlorierten Derivats, wie bereits bei der Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid, mit Salzgemischen der Anionen $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ und $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ durchgeführt. Das Tetrabutylammonium-Salzgemisch wurde in Acetonitril gelöst und mit drei Äquivalenten Phenylisonitril bei 110 °C umgesetzt. Laut den ¹¹B-NMR-Spektren war der Umsatz nach 48 Stunden vollständig. Analog zur Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid wurde das Produkt durch Extraktion aus dem Reaktionsgemisch mit Chloroform vom $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ abgetrennt und anschließend als Tetraethylammonium-Salz isoliert (Abbildung 2.3.10).

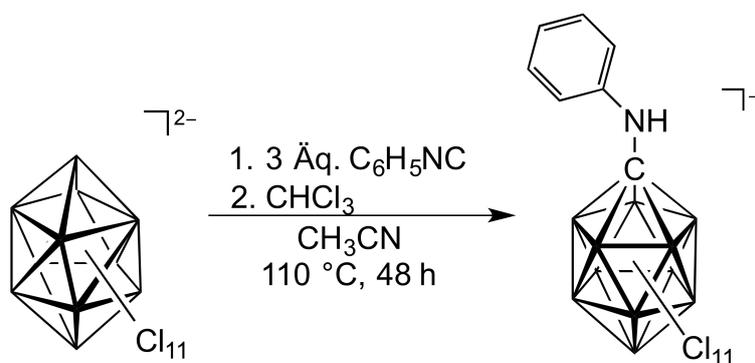


Abbildung 2.3.10: Reaktionsschema der Umsetzung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]/[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ mit Phenylisocyanid.

Im Vergleich zur Umsetzung mit $\text{K}_2[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]$ ließ sich das Produkt isolieren, weil das chlorierte 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborat deutlich hydrolysestabiler ist, als die fluorierte Spezies. Die organischen Verunreinigungen konnten bei der Metathese zum Tetraethylammonium-Salz abgetrennt werden. Überschüssiges Phenylisocyanid wurde durch Rühren des Produktgemisches in einem Gemisch aus 7%iger Salzsäure, Methanol und Diethylether wahrscheinlich zum entsprechenden Formamid hydrolysiert und so abgetrennt. Die Zersetzung des chlorierten 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborat-Anions wurde unter den Bedingungen der Aufarbeitung nur in geringen Mengen beobachtet.

Die Umsetzung des perbromierten *closo*-Undecaborat-Anions erfolgte analog zur Umsetzung des chlorierten Derivats (Abbildung 2.3.11). In beiden Fällen wird ^{11}B -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch kein Austausch von Halogen-Substituenten gegen Phenylisocyanid-Gruppen beobachtet. Bei der Isolierung tritt, ähnlich wie im Fall der chlorierten Spezies, kaum Hydrolyse des bromierten 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborat-Anions auf.

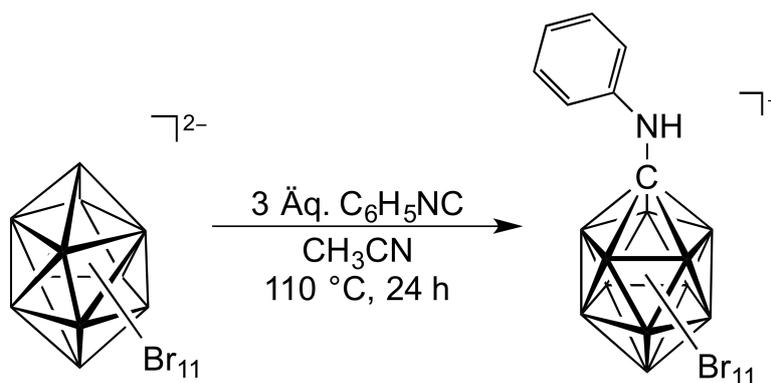


Abbildung 2.3.11: Reaktionsschema der Umsetzung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_{11}]$ mit Phenylisocyanid.

Umsetzungen mit dem iodierten *closo*-Undecaborat wurden ebenfalls untersucht. Allerdings war es aufgrund der sehr breiten Signale kaum möglich die Reaktion sinnvoll ^{11}B -NMR-spektroskopisch zu verfolgen und Aussagen darüber zu treffen, wann vollständiger Umsatz zu einer oder mehrerer neuen Spezies erfolgte. Die Reaktion wurde in deuteriertem Acetonitril mit Phenylisonitril durchgeführt und nach insgesamt 19 Stunden bei 100 °C abgebrochen. Die Massenspektren zeigen, dass neben mehreren unbekanntem Spezies, das $[1\text{-PhHN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{I}_{11}]^{-}$ -Anion gebildet wurde.

Außerdem wurden noch Reaktionen, unter gleichen Bedingungen wie mit Phenylisonitril und Trimethylsilylcyanid mit *tert*-Butylisonitril und den perhalogenierten *closo*-Undecaboraten durchgeführt. Das perchlorierte Derivat reagierte zum 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborat $[1\text{-(}tert\text{-Bu)HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^{-}$ ohne das Austausch von Halogen-Substituenten stattfand. Der bromierte und der iodierter Cluster zeigten dagegen teilweisen Austausch von Halogen-Substituenten gegen Cyano-Gruppen. Bei dem bromierten Derivat konnte massenspektrometrisch der ein- bis dreifache Austausch von Brom- gegen Cyano-Substituenten nachgewiesen werden. Bei der Reaktion von *tert*-Butylisonitril mit dem iodierten Derivat wurde massenspektrometrisch weder das $[1\text{-(}tert\text{-Bu)HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{I}_{11}]^{-}$ noch das $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{I}_{11}]^{-}$ -Anion nachgewiesen. Allerdings konnten Peaks mit dem erwarteten Isotopen-Muster für die Anionen der Zusammensetzung $[1\text{-(}tert\text{-Bu)HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{I}_{11}\text{-Y(CN)}_Y]^{-}$ (mit $Y = 1\text{--}6$) detektiert werden (Abbildung 2.3.12). Somit scheint nicht nur alleine der Einfluss des Kations eine wichtige Rolle bei den hier angeführten Reaktionen zu spielen, sondern auch das eingesetzte Isonitril.

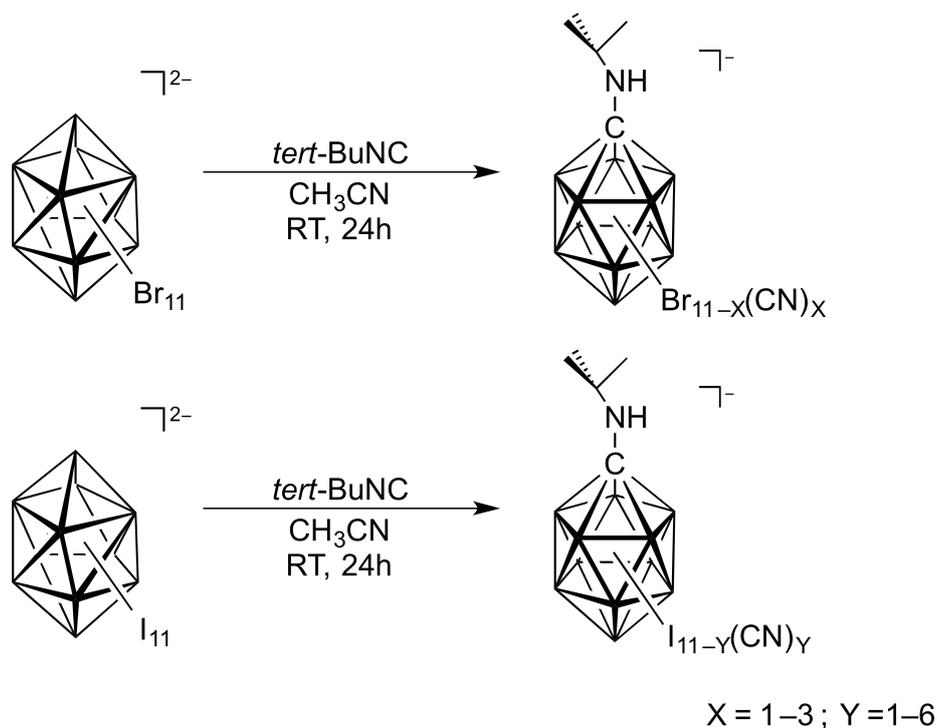


Abbildung 2.3.12: Reaktionsschema der Umsetzung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Hal}_{11}]$ (Hal = Br, I) mit *tert*-Butylnitril.

Beim Vergleich der Reaktionen mit Phenylisocyanid, *tert*-Butylnitril und Trimethylsilylcyanid fällt auf, dass mit Trimethylsilylcyanid und *tert*-Butylnitril ein Austausch von Halogen-Substituenten gegen Cyano-Gruppen stattfindet. Mit Phenylisocyanid unterbleibt der Austausch. Ein Grund für den Austausch mit Trimethylsilylcyanid und *tert*-Butylnitril könnte, die Stabilität der möglichen Abgangsgruppen sein. Hier sind das Trimethylsilyl- als auch das Trimethylcarbo-Kation im Vergleich zum Phenyl-Kation deutlich stabilere Kationen,^[138] die wahrscheinlich bei einem Halogen-Cyano-Austausch leichter abgespalten werden können und somit den Austausch erleichtern.

2.3.4 Kristallstrukturen der 1-Aminocarpa-*closo*-dodecaborate

Kristalle der chlorierten 1-Aminocarpa-*closo*-dodecaborate $[n\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$, $[\text{Et}_4\text{N}][1-\text{H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}][1-\text{PhHN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ und des bormierten Derivats $[\text{Et}_4\text{N}][1-\text{PhHN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]$ wurden erhalten und kristallographisch untersucht. Einzelheiten zu den jeweiligen Messungen sind in den Tabellen 5.7 bis 5.10 zusammengefasst. In Abbildung 2.3.13 ist ein $[1-(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion im Kristall abgebildet. Kristalle von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ konnten durch langsames Verdunsten einer Aceton-Lösung erhalten werden. Das Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Neben dem mit der Trimethylsilyl-Gruppe geschützten Amin konnte auch eine Kristallstruktur der desilylierten Spezies in seinem Tetraethylammonium-Salz erhalten werden. Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Aufgrund einer Fehlordnung des Clusters über alle Positionen konnte die Struktur nicht zur genaueren Bestimmung der Atomabstände sowie der Winkel im Anion genutzt werden.

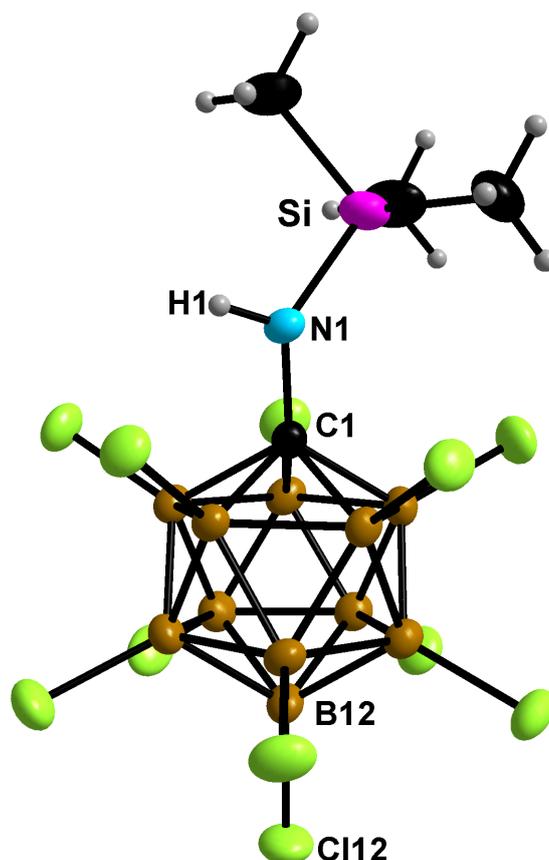


Abbildung 2.3.13: Das $[1-(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion in seinem Tetrabutylammonium-Salz (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Von den chlorierten und bromierten 1-Aminocarba-*closo*-dodecaboraten mit einem Phenyl-Substituenten an der Amino-Funktion wurde jeweils die Struktur bestimmt (Abbildung 2.3.14). Beide Salze konnten durch Diffusion von Diethylether zu einer Lösung der jeweiligen Verbindung in Aceton kristallisiert werden. Das $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-PhHN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pn mit zwei unabhängigen Anionen (I und II) pro Formeleinheit. $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-PhHN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

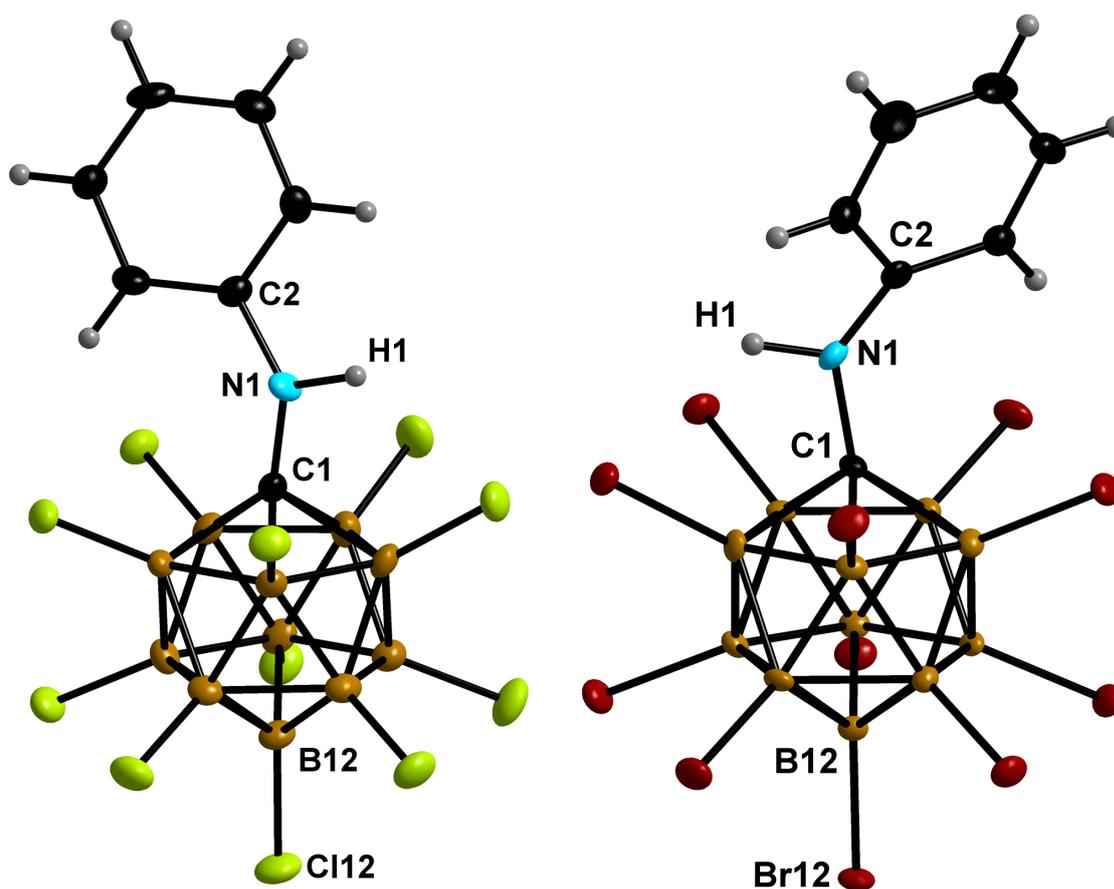


Abbildung 2.3.14: Das $[1\text{-PhHN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion (links) in seinem Tetrabutylammonium-Salz und das $[1\text{-PhHN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion (rechts) in seinem Tetraethylammonium-Salz (Schwungungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 2.3.3 sind ausgewählte gemittelte Atomabstände der Anionen angegeben. Beim Vergleich der chlorierten Derivate untereinander fällt auf, dass die Bor–Chlor-Abstände am unteren Bor-Fünfring und der Bor-Chlor-Abstand an der antipodalen Position beim $[1\text{-(Me}_3\text{Si)HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion tendenziell etwas länger sind als beim $[1\text{-PhHN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion. Die Bor–Halogen-Abstände sind aber sowohl für die chlorierten, als auch für die bromierte Spezies

ähnlich zu Abständen, die für weitere halogenierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen in der Literatur berichtet wurden.^[108, 110, 139]

Tabelle 2.3.3: Ausgewählte Atomabstände (Å) der [1-(Me₃Si)HN-*closo*-1-CB₁₁Cl₁₁]⁻, [1-PhHN-*closo*-1-CB₁₁Cl₁₁]⁻ und [1-PhHN-*closo*-1-CB₁₁Br₁₁]⁻-Anionen.

Anion	[1-(Me ₃ Si)HN- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ Cl ₁₁] ⁻	[1-PhHN- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ Cl ₁₁] ⁻		[1-PhHN- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ Br ₁₁] ⁻
		I	II	
$d(C_{\text{Cluster}}\text{--}(B2\text{--}B6\text{-Ring}))$	1.760(8)	1.756(7)	1.757(7)	1.757(5)
$d((B2\text{--}B6\text{-Ring})\text{--}(B7\text{--}B11\text{-Ring}))$	1.770(10)	1.770(8)	1.769(8)	1.777(6)
$d((B7\text{--}B11\text{-Ring})\text{--}B12)$	1.785(9)	1.780(8)	1.784(8)	1.785(6)
$d(B\text{--}B)$ (B2-B6)	1.790(9)	1.787(7)	1.787(7)	1.787(6)
$d(B\text{--}B)$ (B7-B11)	1.790(9)	1.784(8)	1.785(8)	1.784(6)
$d(C_{\text{Cluster}}\text{--}N)$	1.414 (6)	1.402(5)	1.399(6)	1.419(4)
$d(ipsoC/Si\text{--}N)$	1.768(5)	1.414(5)	1.420(5)	1.394(5)
$d(B2/B3/B4/B5/B6\text{--}Hal)$	1.773 (7)	1.764(6)	1.764(6)	1.918(4)
$d(B7/B8/B9/B10/B11\text{--}Hal)$	1.790(7)	1.775(6)	1.776(6)	1.933(4)
$d(B12\text{--}Hal)$	1.802(6)	1.780(4)	1.779(6)	1.928(4)

Der C1–N1–C2-Winkel (Clusterkohlenstoffatom (C1), Stickstoffatom (N1) und *ipso*-Kohlenstoffatom (C2)) an der Phenylgruppe (Tabelle 2.3.4) ist mit mehr als 130 ° deutlich größer als es für eine tetraedrische Umgebung am Stickstoffatom erwartet würde. Für das [1-H₂N-2-NC-*closo*-1-CB₁₁F₁₀]⁻-Anion (I), bei welchem die beiden Wasserstoffatome frei verfeinert werden konnten, deuten die Winkel auf eine leicht verzerrt tetraedrische Struktur hin. Der Phenyl-Substituent an der Amino-Funktion bei den chlorierten und dem bromierten Aminocarba-*closo*-dodecaboraten führt somit zu einem deutlich veränderten Aufbau. In Abbildung 2.3.15 ist ein Ausschnitt des [1-PhHN-*closo*-1-CB₁₁Br₁₁]⁻-Anions dargestellt, bei dem der Einfluss des Phenyl-Substituenten gezeigt wird.

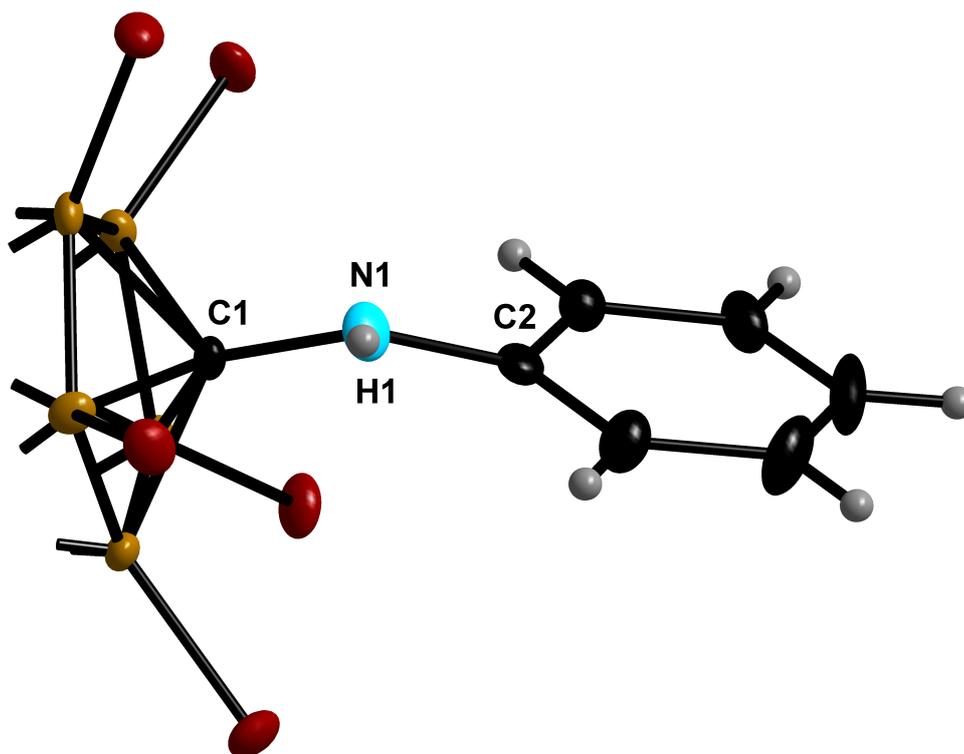


Abbildung 2.3.15: Ausschnitt mit dem Amino-Substituenten des $[1\text{-PhHN-closo-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ -Anions
(Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der entsprechende C1–N1–Si-Winkel beim $[1\text{-(Me}_3\text{Si)HN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^{-}$ -Anion ist im Vergleich zu den Winkeln der $[1\text{-PhHN-closo-1-CB}_{11}\text{Hal}_{11}]^{-}$ -Anionen (Hal = Cl, Br) mit 140.4° nochmals etwas aufgeweitet und weicht damit noch einmal stärker von einer tetraedrischen hin zu einer trigonal-planaren Umgebung am Stickstoffatom ab. Die Winkelsumme der HNSiC_{Cluster}-Einheit beträgt annähernd 360° . Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Position des Wasserstoffatoms nicht frei und sinnvoll verfeinert werden konnte (Abbildung 2.3.16). Diese strukturellen Befunde deuten darauf hin, dass das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom einen großen p-Anteil aufweist. Dies ist für Silylamine, wie zum Beispiel 4,4'-Bis(N,N'-trimethylsilyl)-aminophenylsulfon, typisch.^[140]

Die Winkel N1–C–B12 und C–B12–F12 sind beim $[1\text{-H}_2\text{N-2-NC-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^{-}$ -Anion (Kapitel 2.3.1) nahezu gleich und nahe 180° . Bei den 1-Aminocarba-closo-dodecaboraten mit einem Phenyl-Substituenten weichen die Winkel N1–C–B12 und C–B12–Hal12 mit $8\text{--}9^\circ$ relativ stark von 180° ab. Beim $[1\text{-(Me}_3\text{Si)HN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^{-}$ -Anion hingegen ist der Unterschied mit 2.6° relativ gering.

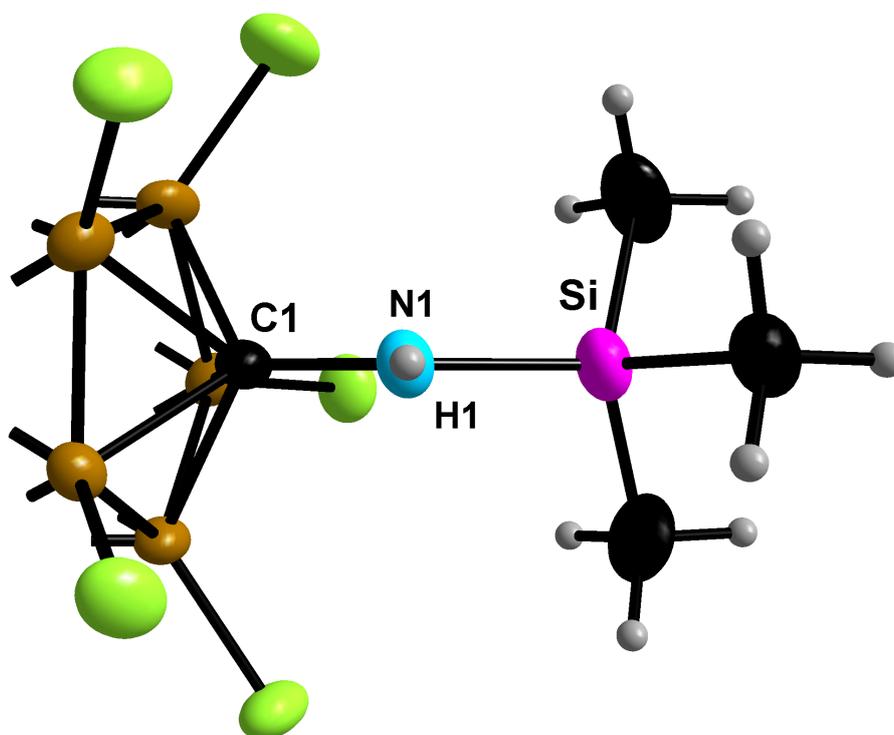


Abbildung 2.3.16: Ausschnitt mit dem Amino-Substituenten des $[1-(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 2.3.4: Ausgewählte Winkel ($^\circ$) der Anionen $[1-(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$, $[1-\text{PhHN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$, $[1-\text{PhHN-closo-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ und $[1-\text{H}_2\text{N-2-NC-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$ (Anion I).

Anion	$[1-(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$	$[1-\text{PhHN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$		$[1-\text{PhHN-closo-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$	$[1-\text{H}_2\text{N-2-NC-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$ I
		I	II		
C1–N1–C2/Si/H	140.4(4)	133.1(4)	134.2(4)	132.9(3)	112(2)
C1–N1–H1	109.8(5)	–	–	–	110(2)
C2/Si/H–N1–H1	109.8(5)	–	–	–	109(2)
N1–C1–B12	175.9(3)	170.9(3)	170.9(3)	170.0(2)	179.0(1)
C1–B12–Hal12	178.4(3)	179.7(2)	179.3(3)	178.3(2)	178.7(1)

2.4 Aminocarpa-*closo*-dodecaborate mit einer an ein Boratom gebundenen Amino-Funktion

Neben den in Kapitel 2.3 beschriebenen Carba-*closo*-dodecaboraten mit einer am Clusterkohlenstoffatom gebundenen Amino-Funktion sind auch die Borat- und Carborat-Anionen mit Amino-Funktionen, die an Boratomen gebunden sind, interessante Bausteine. Auf dem Gebiet der ikosaedrischen Borat-Anionen wurde das 1-Amino-*closo*-dodecaborat-Anion erstmals ausgehend vom $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion durch Umsetzung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure hergestellt.^[141] Untersuchungen zum 1-Amino-*closo*-dodecaborat zeigen, dass es als Ligand für Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden kann.^[142] Polyhalogenierte Amino- beziehungsweise Ammonio-*closo*-dodecaborat-Anionen können ähnlich zu den in Kapitel 2.3 vorgestellten halogenierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen als schwach koordinierende Anionen zur Stabilisierung reaktiver Kationen dienen.^[143-145] Außerdem wurde für das $[1-H_3N-closo-B_{12}(OH)_{11}]^{-}$ -Anion gezeigt, dass es als Überträger für medizinische Wirkstoffe fungieren kann.^[31]

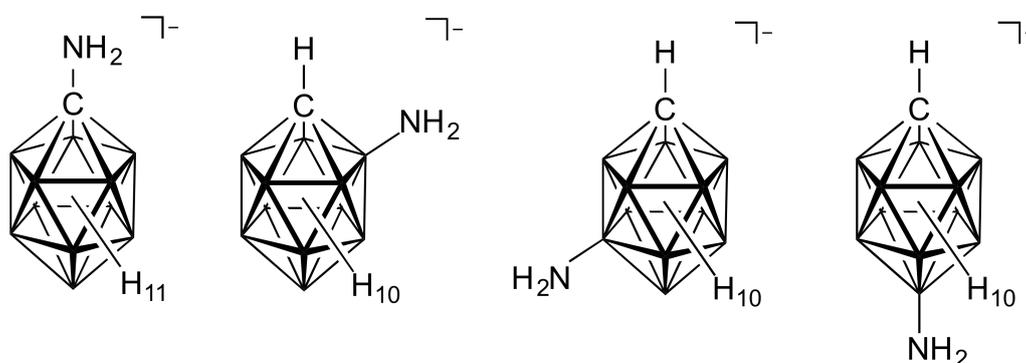


Abbildung 2.4.1: Die einfach substituierten vier isomeren Aminocarpa-*closo*-dodecaborat-Anionen 1-, 2-, 7- und 12- H_2N (von links nach rechts).

In der Reihe der Aminocarpa-*closo*-dodecaborate gibt es prinzipiell vier unterschiedliche Isomere mit einer Amino-Gruppe, die an eines der Atome des $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Gerüsts gebunden ist (Abbildung 2.4.1). Das in dieser Arbeit bereits erwähnte 1-Amino-Derivat ist bereits seit 1986 bekannt und über eine Cluster-Aufbaureaktion zugänglich.^[22-23] 2-Aminocarpa-*closo*-dodecaborate wurden ebenfalls über eine Cluster-Aufbaureaktion hergestellt. Ausgehend von $[6-R-nido-6-CB_{10}H_{10}]^{3-}$ -Anionen und $Cl_2BN(SiMe_3)_2$ und nachfolgender wässriger Aufarbeitung wurden die Anionen $[1-R-2-H_2N-closo-1-CB_{11}H_{10}]^{-}$ ($R = H, Ph, H_2N, CyNH$) synthetisiert (Abbildung 2.4.2).^[39-40] In weiteren Arbeiten konnten durch Kreuzkupplungsreaktionen an vorher iodierten

Boratomen weitere funktionelle Gruppen am $[2\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion eingeführt werden.^[146]

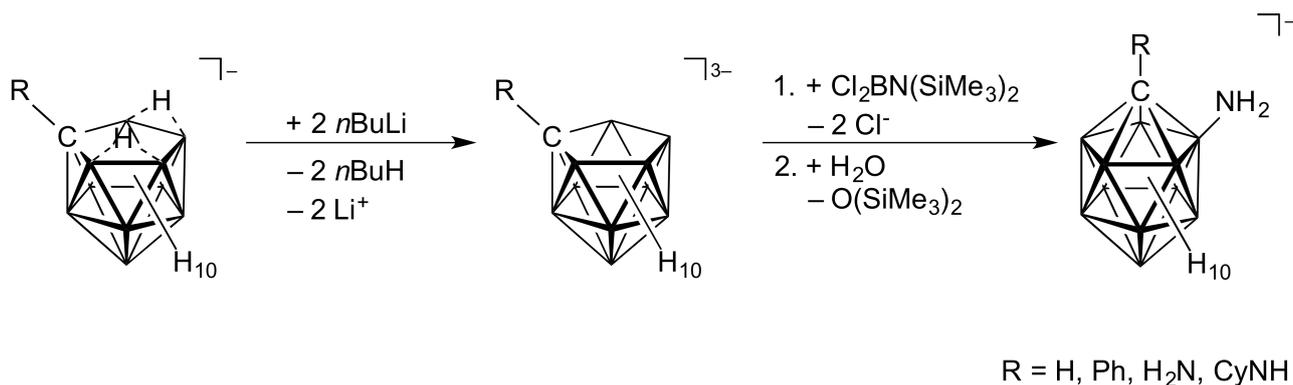


Abbildung 2.4.2: Synthese von $[1\text{-R-}2\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (R = H, Ph, H₂N, CyNH).^[39-40]

Für das 7-Amino- und das 12-Aminocarba-*closo*-dodecaborat wurden bisher keine Cluster-Aufbau-reaktionen beschrieben. 7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde erstmals durch Umsetzung von Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₂] mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure hergestellt, bei der geringe Mengen 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ entstehen.^[147] Eine alternative Methode an Bor gebundene Amino-gruppen am {*closo*-1-CB₁₁} -Gerüst einzuführen stellt die Buchwald-Hartwig-artige Kreuzkupplungsreaktion^[148-149] ausgehend von monoiodierten Carboraten dar. Bei den verwandten Carba-*closo*-decaborat-Anionen konnten auf diese Weise Amino-Funktionen an vorher iodierten Positionen eingeführt und in der Folge zu NMe₃-Gruppen methyliert werden.^[150-152] In Analogie zu den Ergebnissen beim Carba-*closo*-decaborat-Anion, erfolgte die modifizierte Synthese von 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mittels einer mikrowellenunterstützten Buchwald-Hartwig-artigen Kreuzkupplungsreaktion (Abbildung 2.4.3).^[41]

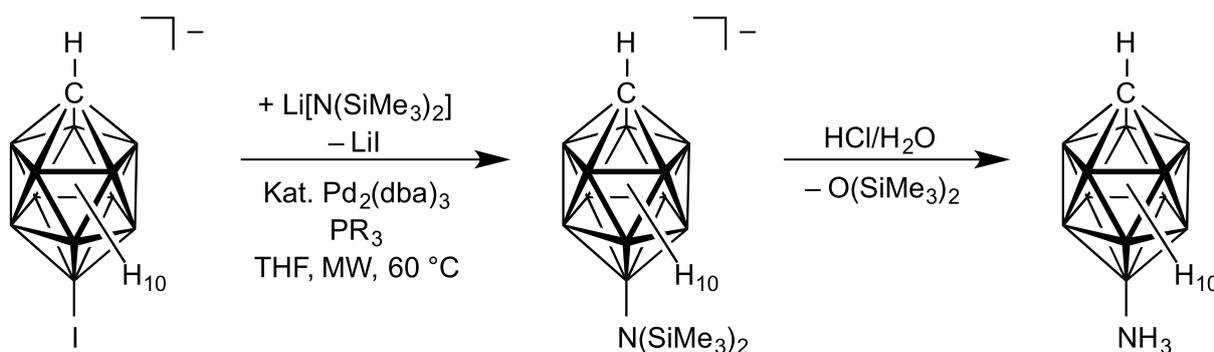


Abbildung 2.4.3: Reaktionsschema zu der Synthese von 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde eine neue Syntheseroute zu 7-H₃N-12-Hal-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ (Hal = F, Cl) entwickelt und die inneren Salze wurden eingehend untersucht. Weiterhin wurde 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit *n*Butyllithium umgesetzt und die Ammonio-Funktion des Carborans wurde methyliert. Die bekannten 2- und 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, sowie das in dieser Arbeit hergestellte 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀, konnten im Anschluss an den B–H-Einheiten der Cluster fluoriert und auf ihre chemischen Eigenschaften hin untersucht werden.

2.4.1 Synthese und Charakterisierung von 12-Trimethylammoniocarba-*closo*-dodecaboran

12-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde ausgehend von dem inneren Salz 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁^[41] hergestellt. Das Ammonio-Derivat wurde dabei in einer wässrigen Kaliumhydroxidlösung gelöst und unter Rühren mit Dimethylsulfat versetzt (Abbildung 2.4.4). Im Verlauf der Reaktion bildete sich das 12-Trimethylammonium-carba-*closo*-dodecaboran als weißer Feststoff, der isoliert und charakterisiert wurde.

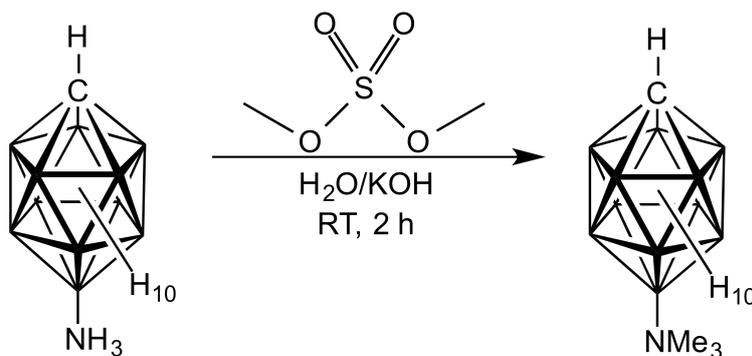


Abbildung 2.4.4: Synthese von 12-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ausgehend von 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Bei der ¹¹B-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Substanz wird eine starke Verschiebung des Signals für den ¹¹Bor-Kern des an das Stickstoffatom gebundenen B12-Atoms von –1.8 ppm zu 6.9 ppm registriert. Es hat somit eine Signallage, die der des ¹¹B-Kerns der deprotonierten Form des 12-Aminocarba-*closo*-dodecaborat ähnlicher ist. Für das bekannte 1-Ph-2-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ wurde ein solcher Effekt auf das an Stickstoff gebundene Boratom nicht beobachtet.^[39] Die Signallage der Boratome der beiden Bor-Fünfringe bleibt im Vergleich zu 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ nahezu unverändert.

Kristalle von 12-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden durch langsames Verdampfen einer Aceton-Lösung erhalten. Es kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe *Cmc*2₁ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 2.4.5). In Tabelle 5.11 sind Einzelheiten zur Messung aufgeführt.

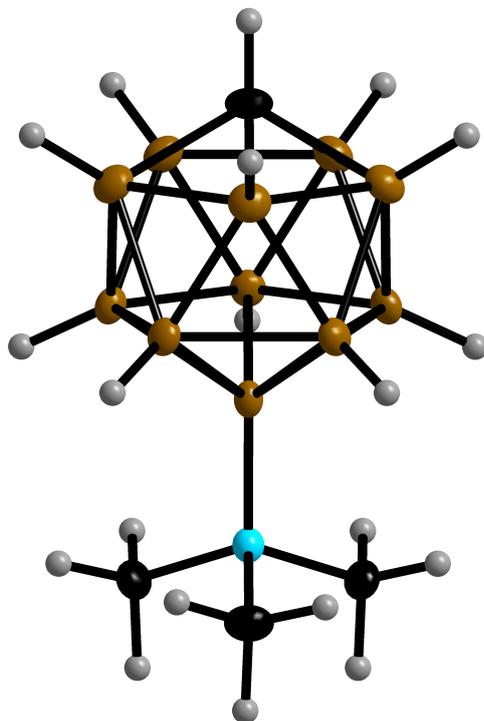


Abbildung 2.4.5: Das innere Salz 12-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ im Kristall
(Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 2.4.1 sind ausgewählte experimentell bestimmte sowie berechnete Atomabstände von 12-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und ausgewählter verwandter {*closo*-1-CB₁₁}-Derivate aufgeführt. Im Vergleich zu 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ unterscheiden sich die Abstände der Boratome kaum. Der Atomabstand zwischen dem Bor- und Stickstoffatom ist mit 1.590(4) bei dem methylierten Derivat etwas länger als bei 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (1.549(4)) und nahezu identisch zu dem von 1-Ph-2-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ (1.587(3) Å).^[39] Im Vergleich zum [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻-Anion sind die Atom-Abstände des antipodalen Boratoms zum unteren Bor-Fünfring bei den 12-Ammoniocarba-*closo*-dodecaboraten etwas länger. Die Abstände zwischen den Atomen der beiden Bor-Fünfringe und der Abstand des Clusterkohlenstoffatoms zu den Atomen des oberen Bor-Fünfrings sind im Fall des [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻-Anions hingegen etwas größer.

Tabelle 2.4.1: Ausgewählte experimentell bestimmte und berechnete^[a] Atomabstände von 12-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und ausgewählter verwandter {*closo*-1-CB₁₁}-Derivate in Å.^[153]

		12-Me ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	12-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	[<i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₂] ⁻ [b]
<i>d</i> (C1-(B2-B6-Ring))	exp.	1.704(6)	1.700(5)	1.728(5)
	berech.	1.705	1.707	1.707
<i>d</i> ((B2-B6-Ring)-(B7-B11-Ring))	exp.	1.770(4)	1.768(4)	1.781(4)
	berech.	1.769	1.770	1.789
<i>d</i> ((B7-B11-Ring)-B12)	exp.	1.776(5)	1.764(4)	1.728(4)
	berech.	1.776	1.757	1.786
<i>d</i> (B-B) (B2-B6)	exp.	1.779(5)	1.774(6)	1.756(5)
	berech.	1.782	1.787	1.780
<i>d</i> (B-B) (B7-B11)	exp.	1.789(3)	1.788(4)	1.760(4)
	berech.	1.795	1.798	1.774
<i>d</i> (B12-N)	exp.	1.590(4)	1.549(4)	–
	berech.	1.624	1.588	–

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] Experimentelle Werte für das [Ag(PPH₃)₂]⁺-Salz.^[153]

2.4.2 Deprotonierung von dem 12-Ammoniocarba-*closo*-dodecaboran

Versuche, Tetraethylammonium-12-aminocarba-*closo*-dodecaborat in einer Metathese-Reaktion ausgehend vom 12-Ammoniocarba-*closo*-dodecaboran zu erhalten, schlugen fehl. ¹H-NMR-spektroskopische Daten und die Elementaranalyse zeigen, dass 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ unter basischen, wässrigen Bedingungen nicht vollständig deprotoniert wird und die Fällung mit [Et₄N]OH ein Gemisch von [Et₄N][12-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] mit 12-H₃N-*closo*-CB₁₁H₁₁ (1:1) liefert.^[41] Ausgehend von 12-H₃N-*closo*-CB₁₁H₁₁ wurde daraufhin die stufenweise Deprotonierung des 12-Ammonioderivats mit *n*Butyllithium in deuteriertem Tetrahydrofuran durchgeführt und die Produkte NMR-spektroskopisch *in situ* charakterisiert (Abbildung 2.4.6).

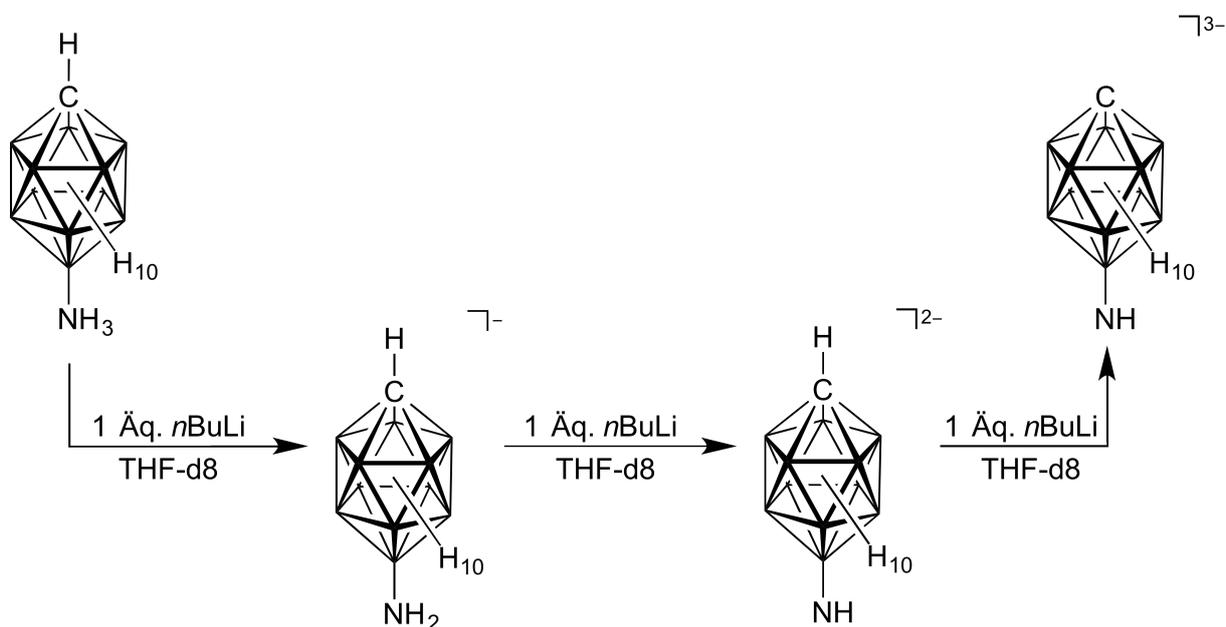


Abbildung 2.4.6: Stufenweise Deprotonierung von 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit *n*Butyllithium in THF-d₈.

Mit einem Äquivalent *n*Butyllithium reagiert 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ vollständig zu [12-H₂N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻. In Abbildung 2.4.7 sind die entsprechenden ¹¹B{¹H}- und ¹¹B-NMR-Spektren gezeigt. Die größte Verschiebung wurde für das ¹¹B-NMR-Signal des Kerns des B12-Atoms mit etwa 6.5 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen beobachtet. Durch die Zugabe eines weiteren Äquivalents *n*Butyllithium erfolgte eine weitere Verschiebung des Signals des an Stickstoff gebundenen ¹¹Bor-Kerns zu höheren Resonanzfrequenzen. Im ¹H-¹³C-Korrelationsspektrum zeigt ein Kreuzsignal für das Clusterkohlenstoffatom und das daran gebundene Wasserstoffatom, dass die Deprotonierung an der Aminofunktion stattgefunden haben muss. Zudem wurde das Signal des Clusterkohlenstoffatoms im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei beiden Deprotonierungsschritten zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Die Deprotonierung des [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻-Anions zum [*closo*-1-CB₁₁H₁₁]²⁻-Anion hat dagegen eine Verschiebung des ¹³C-NMR-Signals des Clusterkohlenstoffatoms zu höheren Resonanzfrequenzen zur Folge (¹³C-NMR: C_{Cluster}H: 51.3ppm; C(deprotoniert): 80.0 ppm).^[41] Bei der Zugabe eines weiteren, dritten Äquivalents *n*Butyllithium erfolgt die Deprotonierung an der C_{Cluster}-H-Einheit. Dementsprechend wurde kein Kreuzsignal im ¹H-¹³C-Korrelationsspektrum beobachtet. Ferner wurde das Signal für den ¹³C-Kern des Clusterkohlenstoffatoms bei höheren Resonanzfrequenzen detektiert, was dem zuvor beschriebenen Trend für δ(¹³C) bei der Deprotonierung von [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻ entspricht. In Tabelle 2.4.2 sind die NMR-spektroskopischen Daten der verschiedenen [12-H_XN-*closo*-1-CB₁₁H_Y]-Derivate (X = 1–3; Y = 10, 11) aufgeführt und den Daten aus DFT-Rechnungen gegenübergestellt.

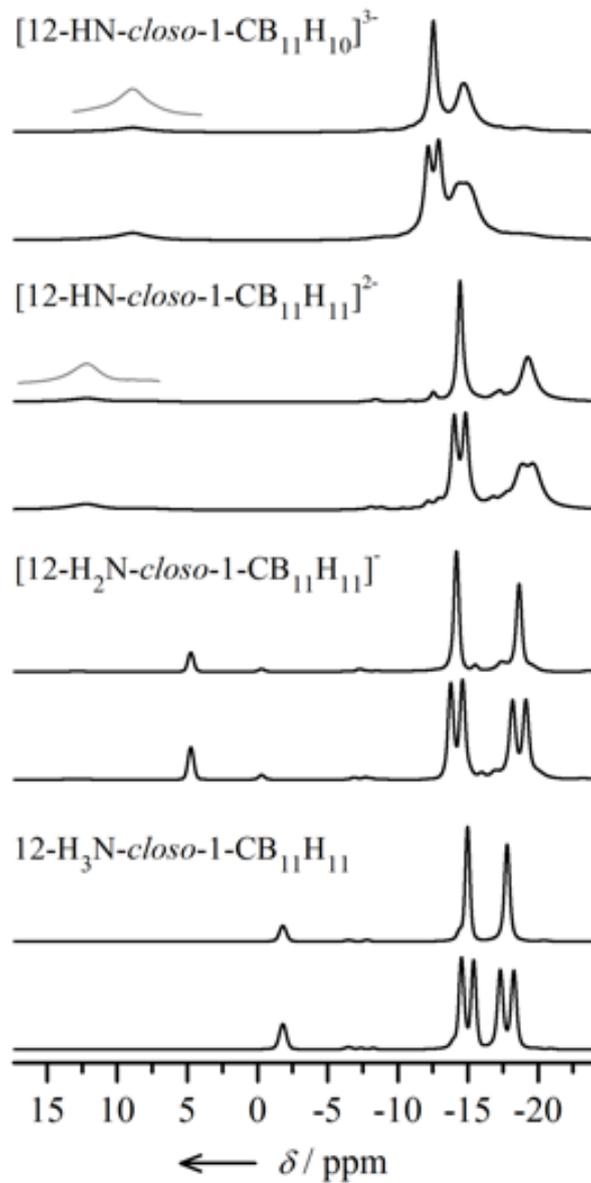


Abbildung 2.4.7: ^{11}B - und $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren der einzelnen Spezies der stufenweisen Deprotonierung von 12- H_3N -closo-1- $CB_{11}H_{11}$ (Wiedergabe nach Lit[41] mit Genehmigung von Wiley-VCH).

Tabelle 2.4.2: Experimentelle und berechnete^[a] NMR-spektroskopische Daten der einzelnen Stufen der Deprotonierung von 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (δ in ppm).

δ		12-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		[12-H ₂ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻		[12-HN- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ²⁻		[12-HN- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ³⁻	
		exp.	berech.	exp.	berech.	exp.	berech.	exp.	berech.
¹¹ B	B12	-1.8	-4.1	4.7	6.5	12.2	15.2	8.9	10.2
	B7-B11	-15.0	-16.6	-14.2	-14.8	-14.4	-15.0	-12.5	-9.2
	B2-B6	-17.8	-18.3	-18.7	-21.0	-19.3	-24.5	-14.7	-16.9
¹³ C	C_{Cluster}	45.6	51.0	40.5	41.0	33.6	11.4	50.2	41.9
¹⁵ N	NH_x x=1-3	-365.9	-338.3	-371.8	-351.0	-355.3	-273.1	-359.8	-342.6
¹ H	NH_x x=1-3	5.92	3.20	0.44	-0.61	-2.06	1.17	-2.32	5.17
	CH	2.25	2.28	1.87	1.55	1.57	0.69	-	-
	H7-H11	1.68	2.07	1.60	1.84	1.45	1.56	1.40	1.20
	H2-H6	1.65	2.21	1.56	1.67	1.44	1.27	1.34	1.88

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

2.4.3 Synthese und Charakterisierung von 7-Ammonio-12-fluor- und 7-Ammonio-12-chlorcarba-*closo*-dodecaboran

Analog zu der Synthese des bereits bekannten 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁^[41] wurden zwei 7-Ammoniocarba-*closo*-dodecaborane hergestellt. Die Edukte [7-I-12-Hal-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ (Hal = F, Cl) beziehungsweise deren Salze sind ausgehend von Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₂] entsprechend der Literaturvorschriften in guten Ausbeuten zugänglich.^[111-112] Dabei wird im ersten Schritt der Fluor- beziehungsweise Chlor-Substituent eingeführt. Dieser blockiert die reaktivste Position, das antipodale Boratom, sodass die anschließende Monoiodierung selektiv an der 7-Position des {*closo*-CB₁₁}-Gerüsts stattfindet.^[113]

Die stufenweise erfolgte Funktionalisierung erlaubt, mittels einer Buchwald-Hartwig-artigen Kreuzkupplungsreaktion, die iodierter Position 7 weiter zu funktionalisieren und den Iod-Substituenten durch eine Amino- beziehungsweise Ammonio-Gruppe zu ersetzen. Bei der Reaktion wird ausschließlich der Austausch des Iodatoms gegen eine Amino-Funktion beobachtet. Die Bor-

Fluor- beziehungsweise Bor–Chlor-Bindung wird bei der Reaktion nicht angegriffen, wie es im Falle von Chlor-substituierten Benzol-Derivaten beobachtet wird.^[148-149]

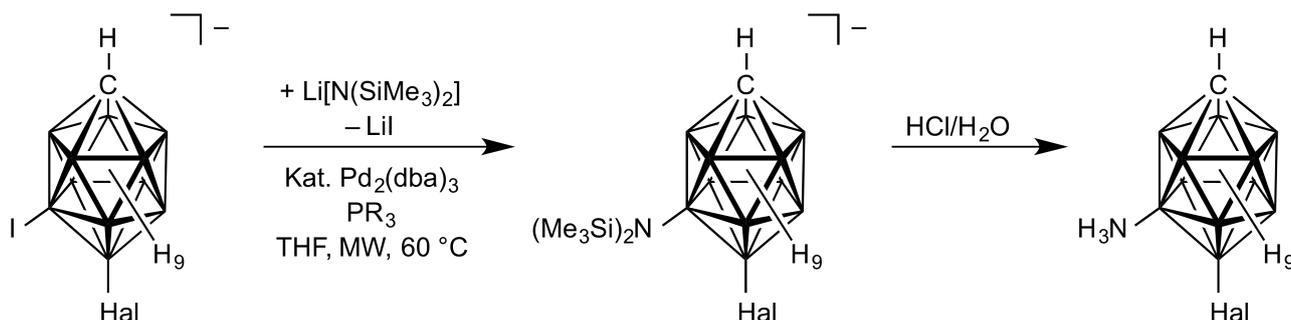


Abbildung 2.4.8: Synthese von 7-H₃N-12-Hal-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ (Hal = F oder Cl).

Im ersten Schritt wurde 7-H₃N-12-Hal-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ (Hal = F oder Cl) erhalten. Die Isolierung der deprotonierten 7-Amino-Derivate erfolgte aus wässriger alkalischer Lösung durch Zugabe einer wässrigen Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung. Wie bereits für das 12-Amino-Derivat beschrieben, ist die Deprotonierung unvollständig und die Salze der Anionen wurden nur zu 85 % (12-F) und 90 % (12-Cl) erhalten, während der Rest als inneres Salz 7-H₃N-12-Hal-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ ausfiel. Die geringe Acidität der Ammonio-Funktion ist der Grund für die unvollständige Deprotonierung. Der ermittelte pK_S-Wert für 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ ist mit >10 etwas kleiner als die pK_S-Werte für das 2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (>10.5) und das 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (>11).^[41]

Abbildung 2.4.9 zeigt die ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren der an der Position 12 fluorierten sowie chlorierten 7-H₂N- und 7-H₃N-Derivate. Die Signale für das halogenierte Boratom der jeweiligen Verbindungen werden nahezu bei der gleichen chemischen Verschiebung wie beim Edukt beobachtet ([Et₄N][7-I-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] B12 = 12.1 ppm; [Et₄N][7-I-12-Cl-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] B12 = 3.3 ppm).^[113] Die chemischen Verschiebungen der ¹¹B-Kerne der BH-Einheiten der protonierten im Vergleich zur deprotonierten Form ändern sich am stärksten, im Fall des Boratoms, das gegenüber der B–NH_x-Gruppe liegt. Wie bereits für das 12-Ammonio-Derivat^[41] beobachtet, wird durch die Deprotonierung der NH₃- zur NH₂-Funktion das Signal des ¹¹B-Kerns der B–NH_x-Gruppe zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben (Abbildung 2.4.9).

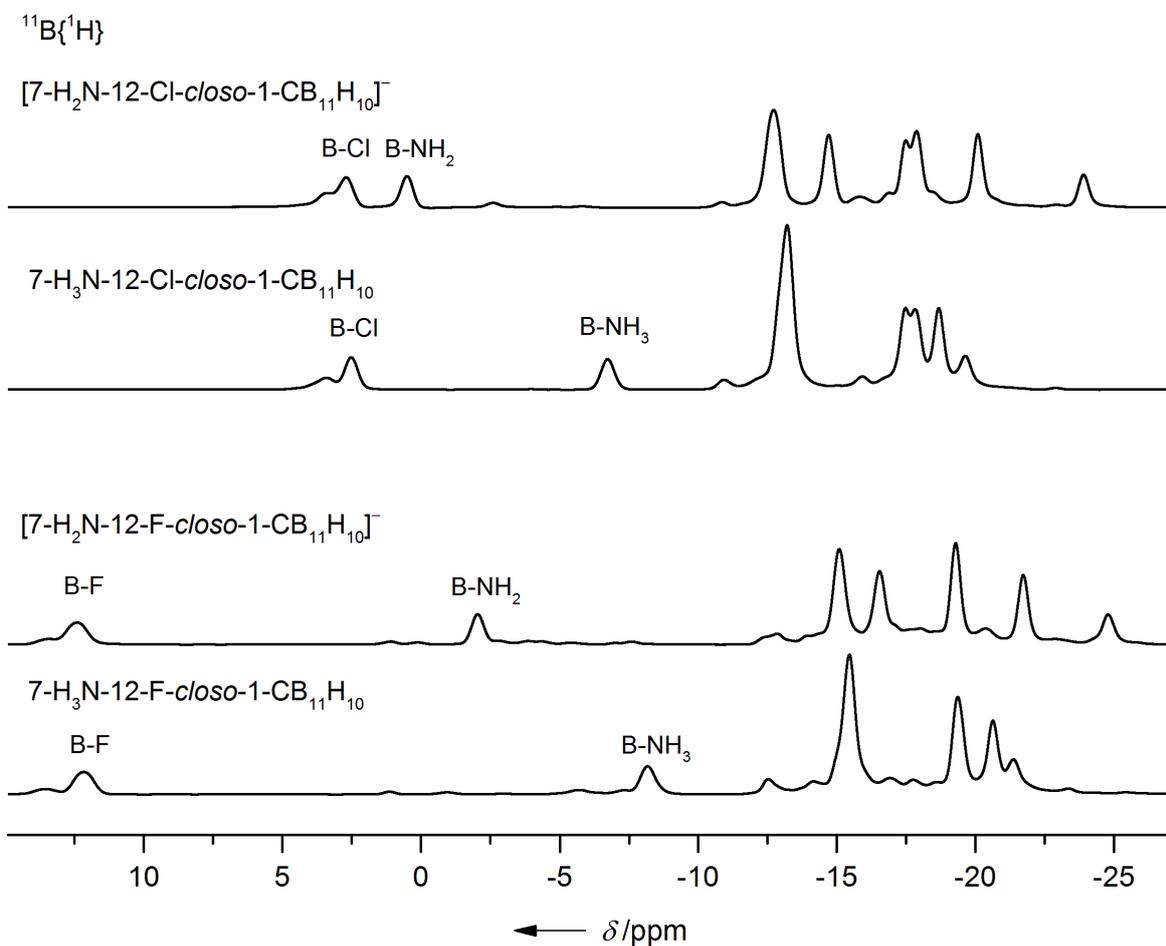


Abbildung 2.4.9: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $7\text{-H}_3\text{N-12-Hal-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ und $[\text{Et}_4\text{N}][7\text{-H}_3\text{N-12-Hal-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in CD_3CN .

2.4.4 Synthese hochfluorierter Aminocarba-closo-dodecaborate

Neben dem bereits bekannten $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{[62]}$ war es interessant, hochfluorierte $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Cluster mit einer an ein Boratom gebundenen Ammonio- oder Amino-Funktion herzustellen. Die inneren Salze $2\text{-H}_3\text{N-}$ und $12\text{-H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ sowie $7\text{-H}_3\text{N-12-F-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ reagieren mit elementarem Fluor in wasserfreier HF zu den entsprechenden polyfluorierten Clustern, bei denen alle B-H- zu B-F-Einheiten umgesetzt werden (Abbildung 2.4.10). Die aus den Rohprodukten isolierten inneren Salze $1\text{-H-X-H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}$ ($X = 2, 7, 12$) wurden in schwach alkalischem Wasser gelöst. Durch Zugabe einer Tetraethylammoniumchlorid- oder hydroxid-Lösung wurden die Salze $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H-X-H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]$ ($X = 2, 7, 12$) gefällt.^[a]

[a] Die verwendete Nomenklatur entspricht nicht den nach IUPAC festgelegten Regeln. Zu einer besseren Vergleichbarkeit der Daten werden das $6\text{-H}_3\text{N-}$ und das $11\text{-H}_3\text{N-}$ Derivat, als $2\text{-H}_3\text{N-}$ und $7\text{-H}_3\text{N-}$ Derivat bezeichnet.

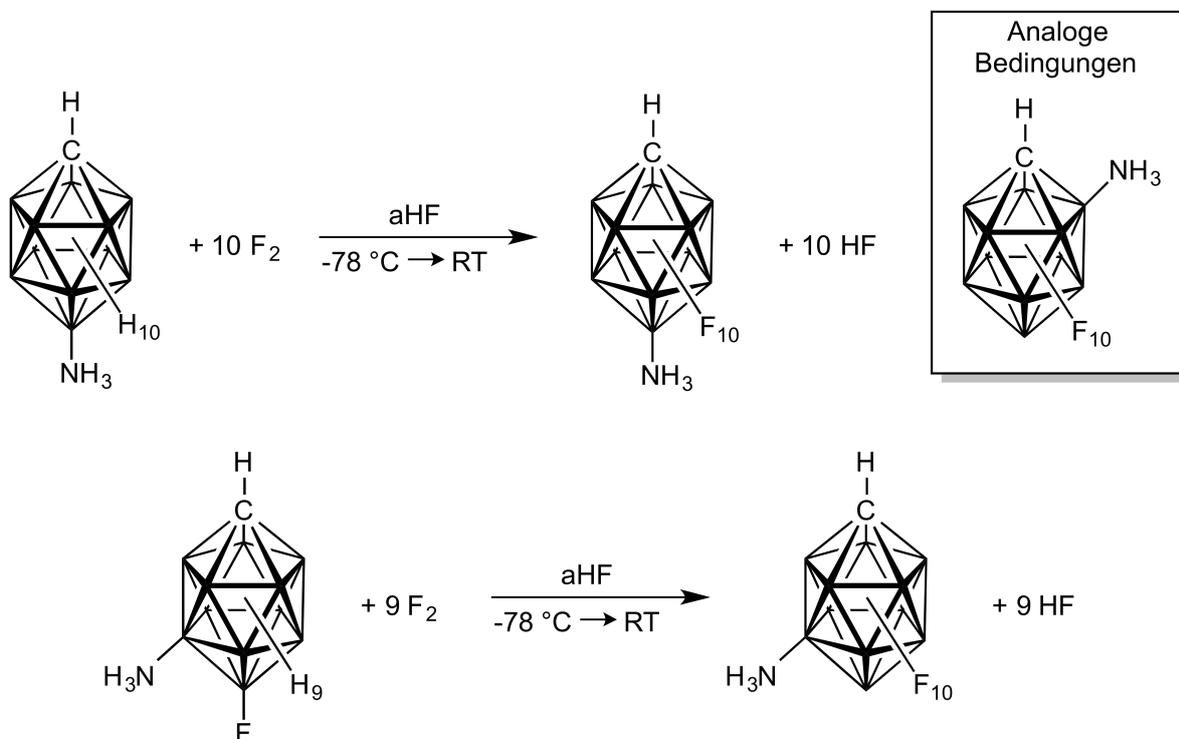


Abbildung 2.4.10: Reaktionsschema der Fluorierung von X-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (X = 2, 12) und 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀.

Alle hergestellten, zehnfach fluorierten Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Im Fall der ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Daten erfolgte die Zuordnung der einzelnen Signale mittels ¹⁹F{¹¹B}-¹¹B 2D, ¹¹B{¹⁹F}-¹¹B{¹⁹F}- und ¹⁹F-¹⁹F-COSY-Experimente. Für Zuordnungen überlagerter Signale wurden die aus DFT-Rechnungen ermittelten Daten unterstützend verwendet. In Abbildung 2.4.11 sind die ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektren der Tetraethylammonium-Salze der fluorierten Aminocarpa-*closo*-dodecaborat-Anionen und der korrespondierenden inneren Ammonio-Salze dargestellt. Die ¹¹B-NMR-Signale der B-NH₃-Gruppen sind im Vergleich zu denen der entsprechenden B-NH₂-Gruppe zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Dieser Trend wurde bereits für die 7-H₃N-12-Hal-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ in Kapitel 2.4.3 diskutiert. In den ¹⁹F-NMR-Spektren werden die Signale der Amino-Derivate im Vergleich zu den Ammonio-Derivaten bei niedrigeren Resonanzfrequenzen beobachtet. Für 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀ konnten im ¹⁹F-NMR-Spektrum nur die Signale des F5- und F12-Atoms eindeutig zugeordnet werden. Alle weiteren Signale konnten nicht zugeordnet werden.

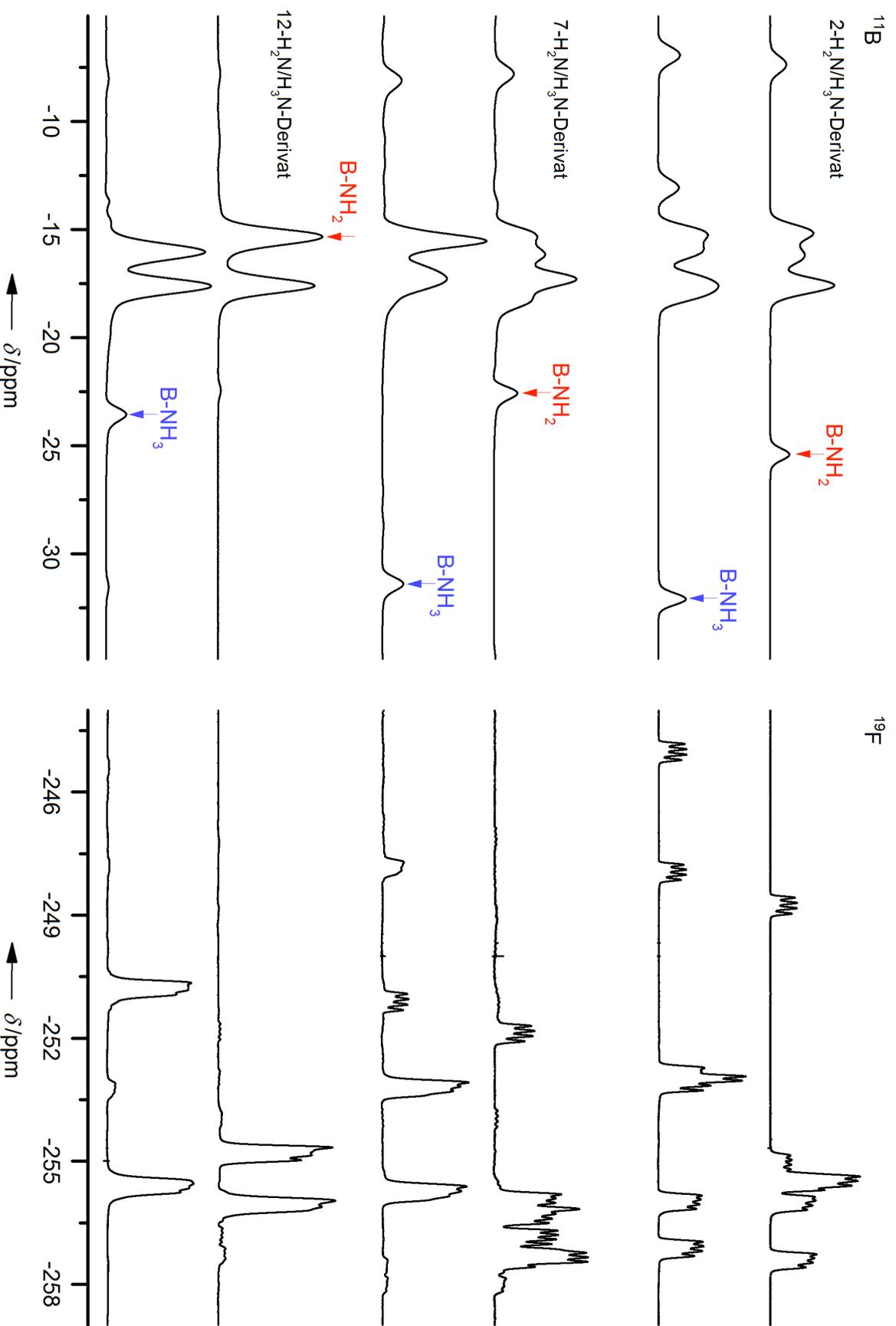


Abbildung 2.4.11: ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren der fluorierten Aminocarba-*closa*-dodecaborate und der korrespondierenden inneren Ammoniosalze.

Im Gegensatz zu den mono- beziehungsweise nichtfluorierten Derivaten mit einer an Bor gebundenen Ammonio-Funktion wurden die hochfluorierten Ammonio-Derivate vollständig in wässriger alkalischer Lösung deprotoniert und als Tetraethylammonium-Salze isoliert. Der Grund für diesen Unterschied ist die deutlich höhere Acidität der Ammonio-Gruppe der hochfluorierten Cluster. Die pK_S -Werte der hochfluorierten Spezies etwa 4-5 betragen, die der mono- und nichtfluorierten Spezies dagegen mehr als 10 (Tabelle 2.4.3). Für die experimentell ermittelten Werte wird allgemein eine gute Übereinstimmung mit den mittels DFT-Rechnungen erhaltenen Werten gefunden. Ein ähnlicher Trend der pK_S -Werte wird auch für die anionischen *closo*-Dodecacluster $[1-H_3N-closo-B_{12}F_{11}]^-$ und $[1-H_3N-closo-B_{12}H_{11}]^-$ beobachtet.^[143, 145] Die berechnete Protonenaffinität von 7- H_3N -12-F-*closo*-1- $CB_{11}H_{10}$ ist ca. 10 kJ mol⁻¹ kleiner als die des nichtfluorierten 7- H_3N -*closo*-1- $CB_{11}H_{11}$. Eine Erniedrigung der Protonenaffinität von ca. 10 kJ mol⁻¹ für jedes weitere am Cluster gebundene Fluoratom wird auch für 1-H-7- H_3N -*closo*-1- $CB_{11}F_{10}$ vorhergesagt, sodass die berechnete Protonenaffinität im Vergleich zum nicht fluorierten Derivat um etwa 100 kJ mol⁻¹ geringer ist.

Tabelle 2.4.3: Berechnete^[a] Protonenaffinitäten und pK_S -Werte, sowie experimentell ermittelte pK_S -Werte der mono-, nichtfluorierten und hochfluorierten Ammoniocarba-*closo*-dodecaborane.

Derivat	Protonenaffinität ^[b]	pK_S -Werte ^[c]		
		Gasphase ^[d]	Solvatphase ^[e]	exp.
1-H-12- H_3N - <i>closo</i> -1- $CB_{11}F_{10}$	1219.1	4.0	5.8	4-5
1-H-7- H_3N - <i>closo</i> -1- $CB_{11}F_{10}$	1206.3	2.8	5.7	4-5
1-H-2- H_3N - <i>closo</i> -1- $CB_{11}F_{10}$	1165.8	1.7	5.6	4.5±0.3
7- H_3N -12-F- <i>closo</i> -1- $CB_{11}H_{10}$ ^[41]	1300.0	12.0	14.0	>10
12- H_3N - <i>closo</i> -1- $CB_{11}H_{11}$ ^[41]	1322.0	13.7	14.9	>11
7- H_3N - <i>closo</i> -1- $CB_{11}H_{11}$ ^[41]	1310.0	14.4	15.4	nicht ermittelt
2- H_3N - <i>closo</i> -1- $CB_{11}H_{11}$ ^[39]	1253.4	13.3	14.5	>10.5
1- H_3N - <i>closo</i> -1- $CB_{11}H_{11}$ ^[23, 39]	1208.8	5.9	6.9	6.0

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] Die Protonenaffinitäten der korrespondierenden Basen in kJ mol⁻¹: $PA = \Delta H_g^0(\text{Base}) + \Delta H_g^0(\text{H}^+) - \Delta H_g^0(\text{Säure})$; $\Delta H_g^0(\text{H}^+) = 2.5 RT$; kJ mol⁻¹. [c] Solvenz: H₂O. [d] Optimierte Geometrien aus der Gasphase wurden für die CPCM-Berechnungen verwendet. [e] Die Geometrien wurden mit Hilfe der CPCM-Berechnungen optimiert.

Alle hochfluorierten Ammoniocarba-*closo*-dodecaborane 1-H-X-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀ (X = 2, 7, 12) und die entsprechenden Anionen sind in saurer und alkalischer wässriger Lösung deutlich hydrolysestabiler als [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁]⁻. Letzteres wird unter sauren Bedingungen (pH = 1) sofort zersetzt und das {*closo*-1-CB₁₁}-Gerüst zu einfachen Borat-Spezies abgebaut. In wässriger neutraler Lösung ist die Zersetzung nach 24 Stunden vollständig. In wässriger Kaliumhydroxid-Lösung erfolgt hingegen innerhalb einer halben Stunde der selektive Austausch eines Fluoratoms gegen eine Hydroxy-Gruppe. Nach vier Tagen ist der weitere Austausch eines zweiten Fluor- gegen einen Hydroxysubstituenten abgeschlossen (Abbildung 2.4.12).^[62]

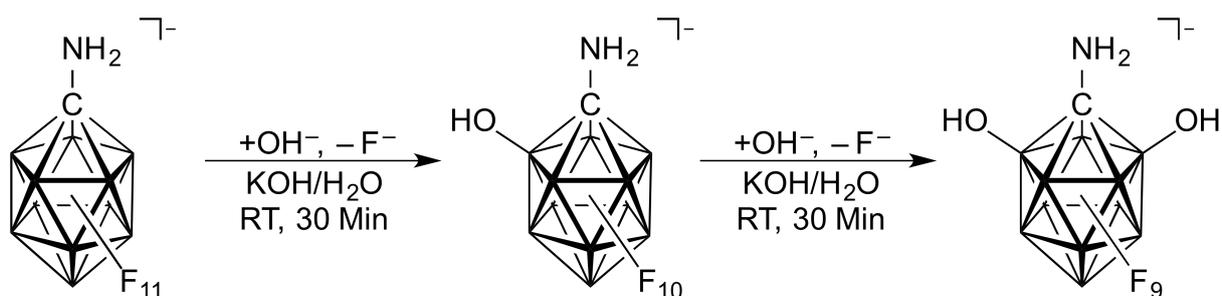


Abbildung 2.4.12: Reaktion des [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁]⁻-Anions mit wässriger KOH.^[62]

Bei den fluorierten {*closo*-1-CB₁₁}-Clustern mit einer an Bor gebundenen Ammonio-Funktion wird in saurer Lösung (pH = 1) hingegen nur eine sehr langsame Zersetzung beobachtet. Diese ist sogar langsamer als in pH-neutralem Wasser. In wässriger Kaliumhydroxid-Lösung erfolgt im Vergleich zum [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁]⁻-Anion ein teilweiser Austausch von Fluor- gegen Hydroxy-Substituenten. Die Reaktion verläuft jedoch deutlich langsamer als im Fall des [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁]⁻-Anions. Neben dem Austausch wird unter alkalischen Bedingungen die langsame Zersetzung zu einfachen Fluorhydroxyboraten und Borsäure beobachtet.

2.4.5 Kristallstrukturen fluoriertes Ammoniocarba-*closo*-dodecaborane und Aminocarba-*closo*-dodecaborate

Vom monofluorierten 7-Ammonio-12-fluor- und von den zehnfach fluorierten inneren Salzen der 2-, 7- und 12-Ammoniocarba-*closo*-dodecaborane wurden Kristalle isoliert. Außerdem wurden vom Tetraethylammonium-Salz des 12-Aminocarba-*closo*-dodecaborats Kristalle erhalten. Einzelheiten zu den Messungen sind in den Tabelle 5.12 bis 5.16 festgehalten.

Kristalle von 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ wurden durch langsames Eindampfen einer Aceton-Lösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. An jedem Molekül des 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ sind zwei Aceton-Moleküle koordiniert. Ausgewählte Atomabstände sind in Tabelle 2.4.13 aufgeführt. Das innere Salz kristallisiert in einem ähnlichen Strukturmotiv als Zwitter-Ion mit zwei Aceton-Molekülen wie 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·Aceton,^[41] 1-H₃N-2-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀·Aceton^[134] oder das analoge 2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·Ethanol.^[39-40] Der Bor–Stickstoff-Abstand weist eine typische Länge für eine an Bor gebundene Ammonio-Gruppe auf.^[39-41] Für das in Abbildung 2.4.13 gezeigte Strukturmotiv wurden für die Sauerstoff–Stickstoff-Abstände im Vergleich zum 1-H₃N-2-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀·Aceton (2.854(3) Å und 2.862(3) Å)^[134] etwas größere Abstände bestimmt. Die längeren und damit schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen lassen auf die geringere Acidität der Wasserstoffatome des ammoniofunktionalisierten 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ im Vergleich zu 1-H₃N-2-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ schließen. Letzteres weist durch die Stickstoff-Bindung zum elektronegativeren Kohlenstoff eine höhere Acidität auf.^[134]

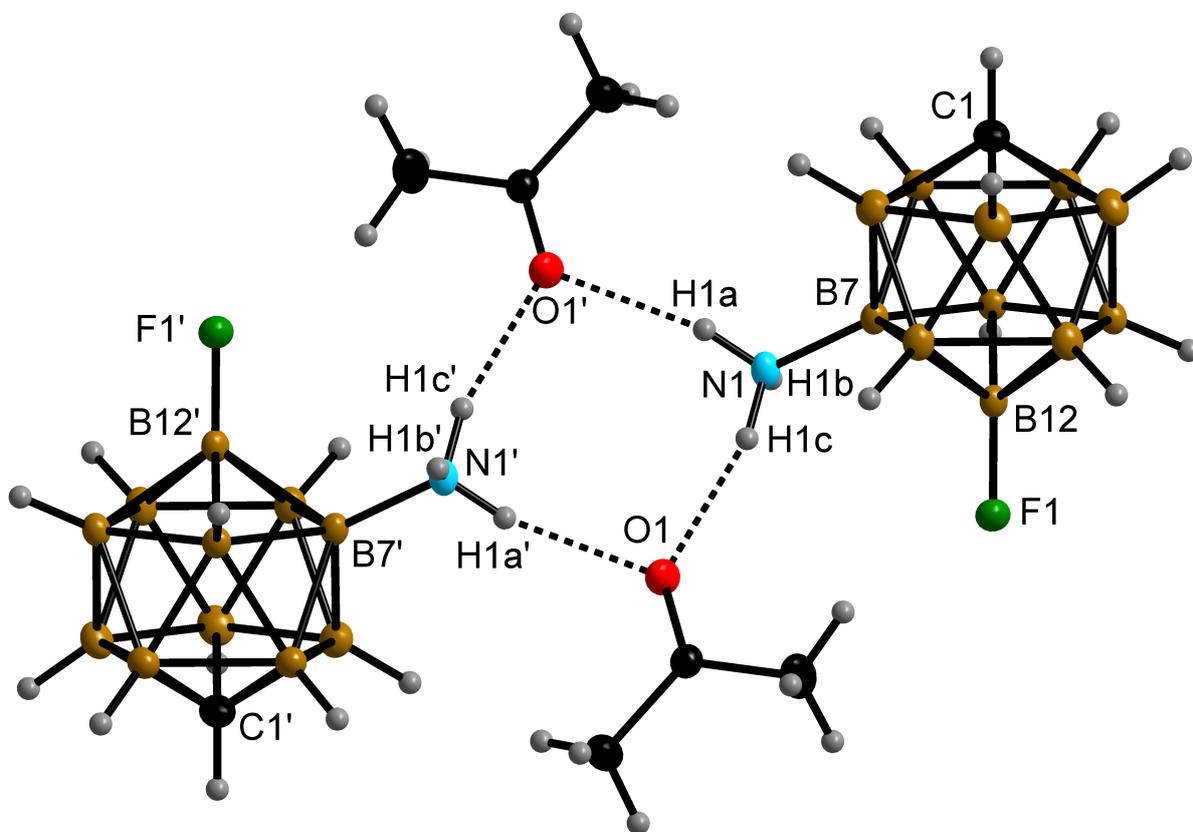


Abbildung 2.4.13: Ein Strukturmotiv von zwei 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀-Molekülen mit zwei Aceton-Molekülen (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Kristalle von 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀ wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung in Diethylether nach Zugabe einiger Tropfen Diglyme erhalten. Das innere Salz kristallisiert mit einem Diglyme-Molekül je 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀-Molekül in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 2.4.14 ist das Wasserstoffbrückenbindungsmotiv des inneren Salzes mit Diglyme dargestellt.

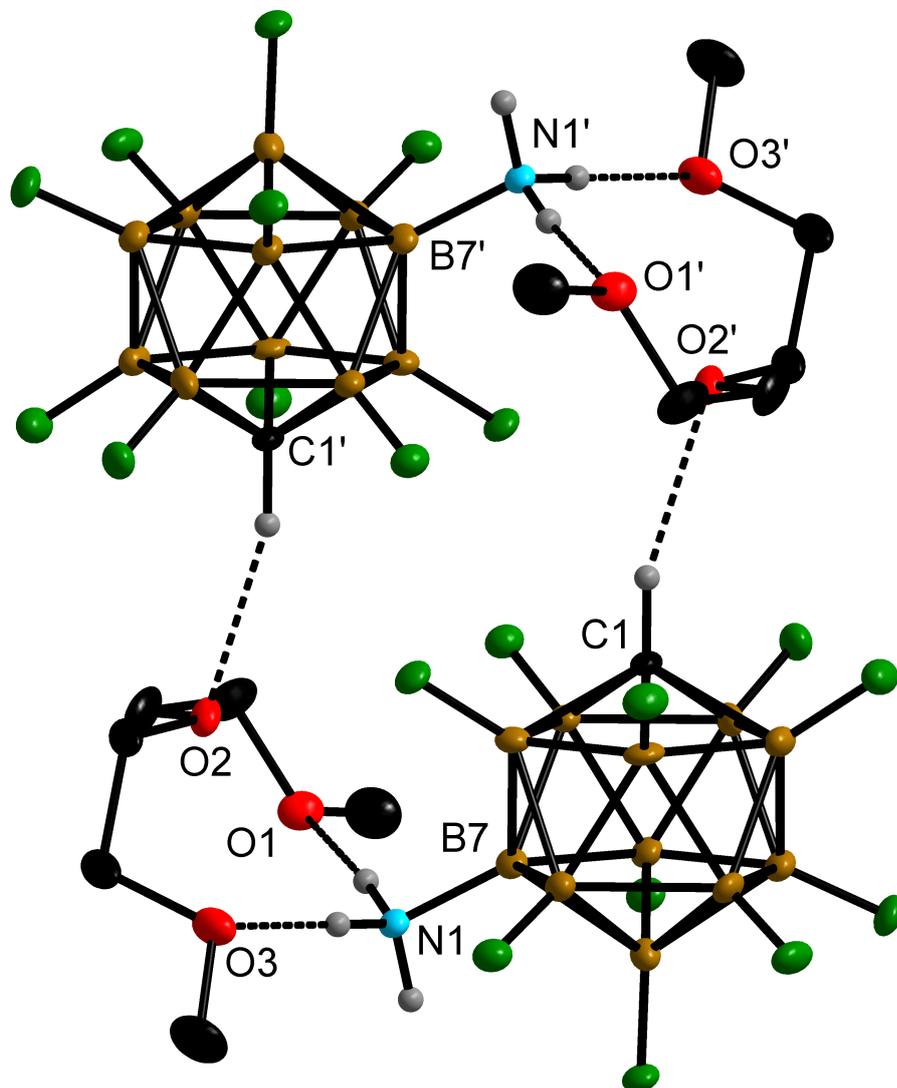


Abbildung 2.4.14: Wasserstoffbrückenbindungsmotiv bestehend aus zwei 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀- und zwei Diglyme-Molekülen (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der Diglyme-Moleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet; O1·····N1, 2.757(5); O3·····N1 2.757(5); O2·····C1', 3.338(6)).

Für die zwei äußeren Sauerstoffatome der Diglyme-Moleküle liegen starke Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Wasserstoffatomen je einer Ammonio-Gruppe mit $d(\text{O} \cdots \text{N}) = 2.757(5)$ Å vor. Das zentrale Sauerstoffatom des Diglyme-Moleküls bildet hingegen eine schwächere Wasserstoffbrückenbindung zu dem am Clusterkohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatom. Sie ist mit

3.338(6) Å deutlich länger und damit deutlich schwächer als die Wasserstoffbrückenbindungen der Ammonio-Gruppen zu den äußeren Sauerstoffatomen des Diglyme-Moleküls. Trotz des relativ großen Abstands kann von einer $C_{\text{Cluster}}\text{-H}\cdots\text{O-R}$ Wechselwirkung gesprochen werden. Eine solche Wechselwirkung ist für Systeme der Carba-*closo*-dodecaborate bislang unbekannt, wird aber häufiger bei den verwandten Dicarba-*closo*-dodecaboranen beobachtet. Ein Beispiel ist 8,9,10,12- $F_4\text{-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ bei dem eine $C_{\text{Cluster}}\text{-H}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkung gefunden wurde.^[154] Die für 1-H-7- $\text{H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}$ -Diglyme beobachtete Wechselwirkung lässt den Schluss zu, dass es zu einer Erhöhung der Acidität des an das Clusterkohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms kommt. Dies liegt zum einen an dem hochfluorierten {*closo-1-CB₁₁*}-System, das durch die Fluor-Substituenten elektronenärmer ist. Zum anderen wird die Acidität durch die Protonierung der Amino-Funktion und der einhergehenden Bestrebung zum Ladungsausgleich nochmals erhöht.

In Tabelle 2.4.4 sind ausgewählte experimentell bestimmte und berechnete Atomabstände von 7- $\text{H}_3\text{N-12-F-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ -Aceton und 1-H-7- $\text{H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}$ -Diglyme gegenübergestellt. 1-H-7- $\text{H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}$ hat einen etwas kürzeren B-N-Abstand als 7- $\text{H}_3\text{N-12-F-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$, was nochmals für eine höhere Acidität der Ammonio-Gruppe des polyfluorierten Derivats spricht. Die Bor-Bor- sowie Bor-Kohlenstoff-Abstände sind bei 1-H-7- $\text{H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}$ tendenziell etwas länger als im Fall von 7- $\text{H}_3\text{N-12-F-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$. Die Bor-Fluor-Abstände sind dagegen etwas kürzer und ähneln somit anderen bekannten hochfluorierten Systemen, wie dem [1- $\text{H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11}$]⁻-Anion (1.354(4)-1.374(5) Å)^[62] oder dem [1-Et-*closo-1-CB₁₁F₁₁*]⁻-Anion (1.353(3)-1.369(4) Å).^[118]

Tabelle 2.4.4: Ausgewählte experimentell ermittelte und berechnete^[a] Atomabstände (Å) von 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀·Aceton und 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀·Diglyme.

	7-H ₃ N-12-F- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀		1-H-7-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ F ₁₀	
	exp.	berechn.	exp.	berechn.
<i>d</i> (B–N)	1.546(2)	1.579	1.529(6)	1.562
<i>d</i> (C–B2/B3)	1.704(2)	1.698	1.717(8)	1.704
<i>d</i> (C–B4/B6)	1.715(2)	1.716	1.716(8)	1.736
<i>d</i> (C–B5)	1.714(2)	1.714	1.726(7)	1.728
<i>d</i> (B2–B3)	1.789(2)	1.797	1.803(8)	1.815
<i>d</i> (B2–B6/B3–B4)	1.776(2)	1.778	1.789(8)	1.792
<i>d</i> (B5–B4/B6)	1.785(2)	1.781	1.796(9)	1.808
<i>d</i> (B2/B3–B7)	1.760(2)	1.748	1.772(7)	1.752
<i>d</i> (B2–B11/B3–B8)	1.777(2)	1.779	1.778(7)	1.782
<i>d</i> (B6–B11/B4–B8)	1.772(2)	1.763	1.789(8)	1.775
<i>d</i> (B6–B10/B4–B9)	1.771(2)	1.780	1.788(8)	1.796
<i>d</i> (B5–B9/B10)	1.768(2)	1.775	1.774(8)	1.788
<i>d</i> (B7–B8/B11)	1.779(2)	1.761	1.798(8)	1.782
<i>d</i> (B8–B9/B10–B11)	1.787(2)	1.788	1.818(8)	1.814
<i>d</i> (B9–B10)	1.793(2)	1.800	1.794(9)	1.833
<i>d</i> (B7–B12)	1.772(2)	1.764	1.797(8)	1.775
<i>d</i> (B8/B11–B12)	1.787(2)	1.797	1.792(9)	1.808
<i>d</i> (B9/B10–B12)	1.779(2)	1.775	1.790(9)	1.794
<i>d</i> (B2–F2/B3–F3)	–	–	1.361(6)	1.360
<i>d</i> (B4–F4/B6–F6)	–	–	1.359(7)	1.351
<i>d</i> (B5–F5)	–	–	1.363(7)	1.351
<i>d</i> (B8–F8/B11–F11)	–	–	1.365(7)	1.371
<i>d</i> (B9–F9/B10–F10)	–	–	1.377(6)	1.358
<i>d</i> (B12–F12)	1.3865(15)	1.392	1.367(7)	1.372

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀ kristallisiert aus einer Aceton-Lösung bei langsamen Verdampfen des Lösemittels. Die Verbindung kristallisiert mit einem Wassermolekül pro zwei 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀-Molekülen in der orthorhombischen Raumgruppe *Ccc2* mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 2.4.15 ist ein Strukturmotiv mit zwei 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀-Molekülen und einem Wassermolekül gezeigt.

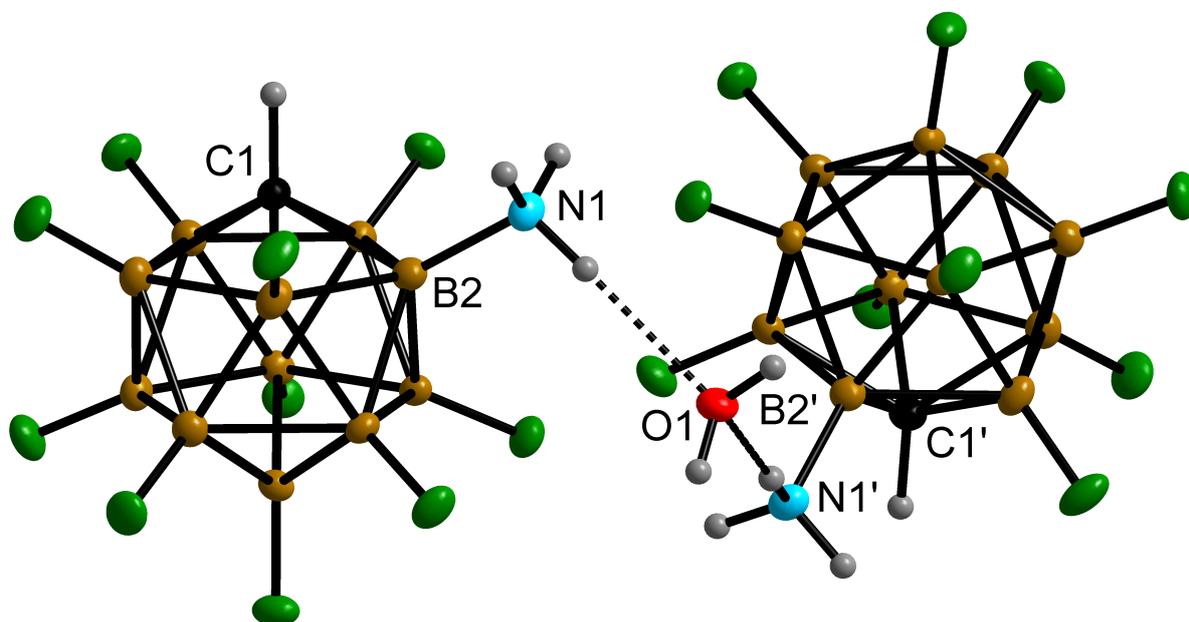


Abbildung 2.4.15: Zwei 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀-Moleküle mit einem Wasser-Molekül
(Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; O1·····N1, 2.901(3)).

Für die Ammonio-Gruppen der 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀-Moleküle wird eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem O1·····N1 Abstand von 2.901(3)Å gefunden. In Tabelle 2.4.5 sind ausgewählte Atomabstände von 2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·EtOH^[39-40] und 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀·0.5H₂O zusammengestellt. Wie bereits für 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀·Diglyme und 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀·Aceton diskutiert, sind die Bor–Bor-Abstände im Fall des zehnfach fluorierten Derivats länger. Außerdem ist der Bor–Stickstoff-Abstand auch hier beim 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀-Derivat etwas kürzer und geht mit der erhöhten Acidität der Ammonio-Gruppe einher.

Tabelle 2.4.5: Ausgewählte experimentell ermittelte und berechnete^[a] Atomabstände (Å) in 2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·EtOH^[39-40] und 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀·0.5H₂O.

Atome	2-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		1-H-2-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ F ₁₀	
	exp.	berech.	exp.	berech.
<i>d</i> (B–N)	1.5396(10)	1.579	1.530(4)	1.556
<i>d</i> (C–B2)	1.6872(11)	1.672	1.687(4)	1.671
<i>d</i> (C–B3/B6)	1.7202(12)	1.723	1.733(4)	1.729
<i>d</i> (C–B4/B5)	1.7075(12)	1.710	1.721(4)	1.724
<i>d</i> (B2–B3/B6)	1.7697(12)	1.757	1.788(4)	1.765
<i>d</i> (B3–B4/B5–B6)	1.7782(12)	1.776	1.804(4)	1.795
<i>d</i> (B4–B5)	1.7885(13)	1.790	1.807(4)	1.816
<i>d</i> (B2/B7–B11)	1.7668(12)	1.744	1.778(5)	1.756
<i>d</i> (B3–B7/B6–B11)	1.7805(12)	1.783	1.793(5)	1.789
<i>d</i> (B3–B8/B6–B10)	1.7639(12)	1.767	1.781(5)	1.778
<i>d</i> (B4–B8/B5–B10)	1.7789(12)	1.781	1.791(5)	1.793
<i>d</i> (B4/B5–B9)	1.7731(12)	1.775	1.790(5)	1.787
<i>d</i> (B7–B11)	1.7985(12)	1.801	1.811(4)	1.815
<i>d</i> (B7–B8/B10–B11)	1.7876(12)	1.786	1.809(4)	1.807
<i>d</i> (B9–B8/B10)	1.7888(12)	1.791	1.828(4)	1.829
<i>d</i> (B7/B11–B12)	1.7799(12)	1.783	1.803(4)	1.799
<i>d</i> (B8/B10–B12)	1.7873(12)	1.792	1.806(4)	1.823
<i>d</i> (B9–B12)	1.7822(12)	1.784	1.799(4)	1.811
<i>d</i> (B3–F3/B6–F6)	–	–	1.348(4)	1.366
<i>d</i> (B4–F4/B5–F5)	–	–	1.345(4)	1.352
<i>d</i> (B7–F7/B11–F11)	–	–	1.362(3)	1.371
<i>d</i> (B8–F8/B10–F10)	–	–	1.372(4)	1.358
<i>d</i> (B9–F9)	–	–	1.353(4)	1.357
<i>d</i> (B12–F12)	–	–	1.362(4)	1.358

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

Von 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀ konnten, wie im Fall des 2-Ammonio-Derivats, Kristalle durch langsames Eindampfen einer Aceton-Lösung erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert mit einem Wassermolekül je 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀-Molekül in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 2.4.16). Die Moleküle bilden dabei Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen der Ammonio-Gruppen zu den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle mit Stickstoff–Sauerstoff-Abständen von 2.901(3) und 3.150(7) Å. Diese N–H···O-Abstände ähneln den bei verwandten Verbindungen gefunden Abständen.^[155]

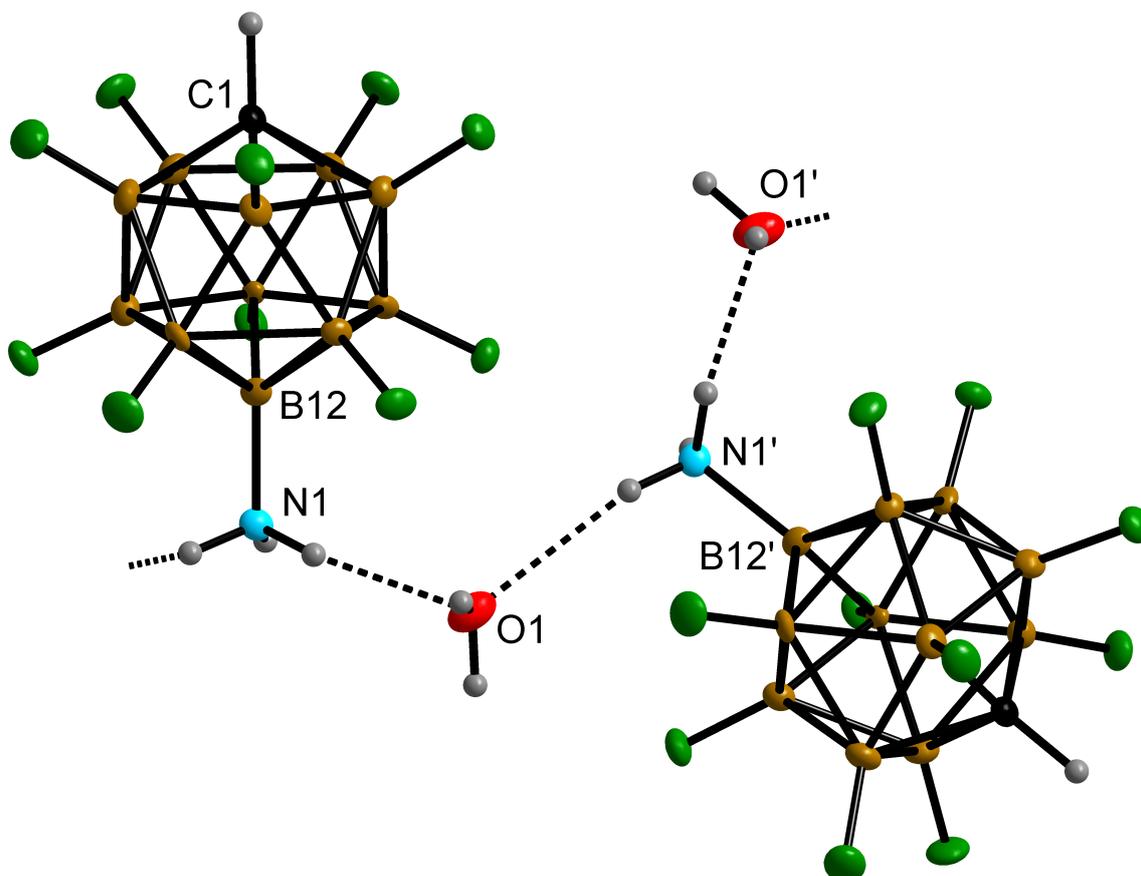


Abbildung 2.4.16: Zwei 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁-Moleküle mit je einem Wasser-Molekül (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Kristalle von [Et₄N][1-H-12-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀] wurden durch Diffusion von Diethylether zu einer Lösung der Verbindung in Aceton erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Iba*2 mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 2.4.17).

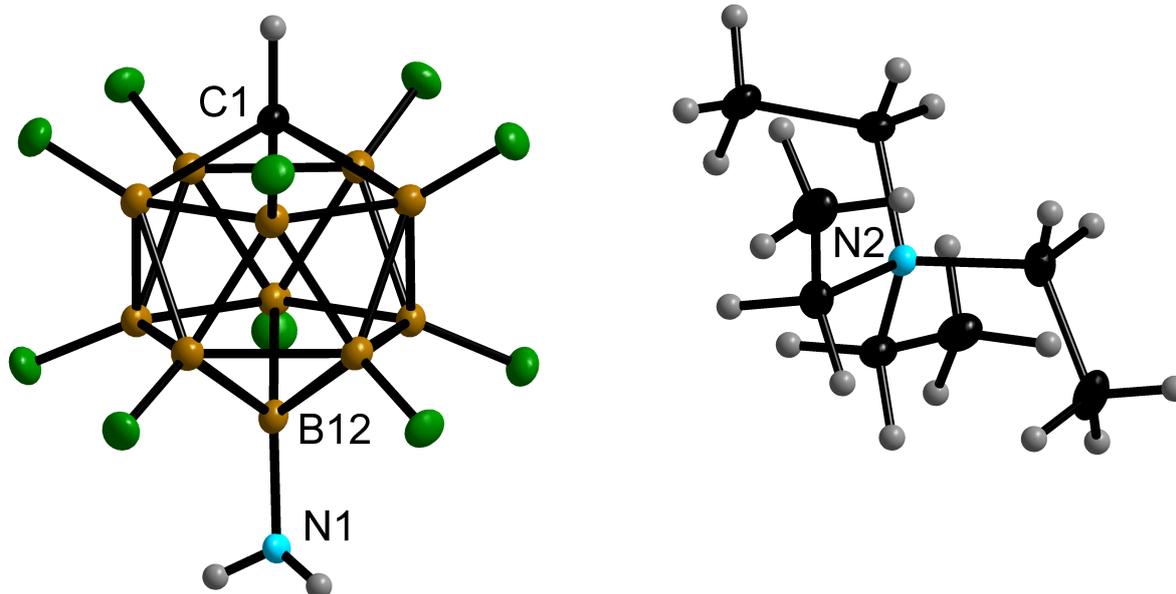


Abbildung 2.4.18: Eine Formeleinheit $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H-12-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ im Kristall
(Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 2.4.6 sind ausgewählte experimentell ermittelte und berechnete Atomabstände von 12- $\text{H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\cdot\text{Aceton}$,^[41] $[1\text{-H-12-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$ und $1\text{-H-12-H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ aufgeführt. Analog zu den fluorierten Ammonio-Derivaten, sind die Bor–Bor- und Bor–Kohlenstoff-Abstände im Vergleich zum nichtfluorierten Derivat etwas größer. Die B–N-Abstände sind hingegen für die beiden 12-Ammonio-Derivate sehr ähnlich, während der B–N-Abstand des 12-Amino-Derivats deutlich kürzer ist. Die Unterschiede zeigen, dass die weiteren Substituenten am $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Gerüst keinen großen Einfluss auf den B–N-Abstand haben. Vielmehr kommt es durch die Deprotonierung der Ammonio- zur Amino-Funktion zu einer Verkürzung des Bor–Stickstoff-Abstandes. Vergleichbare B–N-Abstände wurden für $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-Ph-2-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ (1.465 Å)^[39] oder $N\text{-(1,12-dicarba-closo-dodecaboran-2-yl)indol}$ (1.468(3)/1.478(3) Å) beschrieben.^[156]

Tabelle 2.4.6: Ausgewählte experimentell ermittelte und berechnete^[a] Atomabstände (Å) von 12- $\text{H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\cdot\text{Aceton}$,^[41] $[\text{1-H-12-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$ und $\text{1-H-12-H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	1-H-12-NH ₃ -closo-CB ₁₁ F ₁₀		[1-H-12-NH ₂ -closo-CB ₁₁ F ₁₀] ⁻		1-H-12-NH ₃ -closo-CB ₁₁ H ₁₀ ^[41]	
	exp.	berech.	exp.	berech.	exp.	berech.
$d(\text{C1} - \text{B2-B6-Ring})$	1.730(10)	1.723	1.719(3)	1.717	1.69958	1.707
$d(\text{B2-B6-Ring-B7-B11-Ring})$	1.779(10)	1.775	1.781(3)	1.778	1.76779	1.770
$d(\text{B7-B11-Ring-B12})$	1.789(19)	1.770	1.809(3)	1.809	1.76392	1.757
$d(\text{B-B})$ (B2-B6)	1.801(10)	1.816	1.797(3)	1.797	1.7736	1.787
$d(\text{B-B})$ (B7-B11)	1.821(10)	1.823	1.807(3)	1.807	1.78814	1.798
$d(\text{B12} - \text{N})$	1.540(8)	1.563	1.444(2)	1.471	1.543(4)	1.588
$d(\text{B2/B3/B4/B5/B6} - \text{F})$	1.363(9)	1.351	1.359(2)	1.366	–	–
$d(\text{B7/B8/B9/B10/B11} - \text{F})$	1.364(9)	1.370	1.373(2)	1.376	–	–

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

2.4.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchung der fluorierten Ammoniocarba-closo-dodecaborane und Aminocarba-closo-dodecaborate

Die mittels schwingungsspektroskopischer Untersuchungen gemessenen und aus DFT-Rechnungen erhaltenen Daten von Salzen der fluorierten Aminocarba-closo-dodecaborate und Ammoniocarba-closo-dodecaborane wurden mit experimentellen und berechneten Daten der nichtfluorierten Derivate verglichen (Tabelle 2.4.7). Die Wellenzahlen der symmetrischen und der asymmetrischen N–H-Schwingung der H₂N-Gruppe der polyfluorierten Amino-Derivate sind größer als die der H₃N-Gruppe des jeweiligen Ammonio-Derivats. Dies zeigt, dass die Wasserstoff–Stickstoff-Bindungen bei den Amino-Spezies stärker sind als bei den analogen Ammonio-Derivaten. Analog zu $[\text{1-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ und $[\text{1-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$,^[62] sind die Wellenzahlen der NH₂-Stretschwingung der fluorierten Derivate bei deutlich höheren Wellenzahlen als die der

entsprechenden nichtfluorierten Cluster. Bei den protonierten fluorierten und nichtfluorierten Derivaten werden die Schwingungsbanden der H₃N-Gruppe in einem ähnlichen Bereich gefunden, wobei die Banden der nicht-fluorierten Derivate tendenziell bei höheren Wellenzahlen beobachtet werden.

Tabelle 2.4.7: Experimentell ermittelte und berechnete^[a] schwingungsspektroskopische Daten der fluorierten Amino- und Ammoniocarba-*closo*-dodecaborate sowie verwandter Spezies ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹).

Derivat	$\tilde{\nu}_{as}$ (NH ₃ /NH ₂)		$\tilde{\nu}_s$ (NH ₃ /NH ₂)		$\tilde{\nu}$ (CH)	
	exp.	berech.	exp.	berech.	exp.	berech.
[1-H-2-H ₂ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ F ₁₀] ⁻	3488	3637	3380	3558	3052	3195
1-H-2-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ F ₁₀	3267	3475 3468	3236	3394	3021	3178
[1-H-7-H ₂ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ F ₁₀] ⁻	3467-3445	3625	3384	3548	3028	3189
1-H-7-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ F ₁₀	3297	3492 3472	3297	3401	überlagert	3181
[1-H-12-H ₂ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ F ₁₀] ⁻	3457	3630	3380	3550	3042	3188
1-H-12-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ F ₁₀	3269 3260	3487 3483	3231	3405	3026	3178
[2-H ₂ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻	3436	3614	3361	3539	3048	3194
2-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ ^[39]	3268 3234	3516 3515	3198	3426	3041	3180
[7-H ₂ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[41]}	–	3603	–	3528	–	3191
7-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ ^[41]	–	3522 3519	–	3431	–	3206
[12-H ₂ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[41]}	3329	3599	3284	3525	3060	3196
12-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ ^[41]	3270 3265	3526 3525	3220	3434	3058	3208

[a] B3LYP/6-311++G(d,p).

Für die in Tabelle 2.4.7 enthaltenen Daten der fluorierten Amino-Spezies ist die Schwingungsbande für die asymmetrische Streckschwingung relativ breit, weshalb hier nur ein Bereich angegeben werden konnte. Für das 7-Ammonio-Derivat konnte hingegen nur eine Schwingung beobachtet

werden. Da die Verbindung einen hohen Anteil an Diglyme enthält, kommt es hier wahrscheinlich zur Überlagerung der einzelnen Banden, was eine genauere Zuordnung nicht erlaubt.

In Abbildung 2.4.19 sind die IR- und Ramanspektren von 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀ und von [Et₄N][1-H-12-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀] gezeigt. Für 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀ ist zudem das IR-Spektrum der wasserhaltigen Kristalle abgebildet, in dem die OH-Schwingungsbanden bei 3629, 3563 und 1610 cm⁻¹ gefunden wurden. Die Unterschiede in den IR-Spektren der wasserhaltigen und wasserfreien Verbindung im Bereich der Schwingungsbanden der NH₃-Gruppe zeigen, dass eine Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den Ammonio-Funktionen des {*closo*-1-CB₁₁} -Clusters besteht, die im Einklang mit dem Ergebnis Einkristallstrukturanalyse beschrieben wurden.

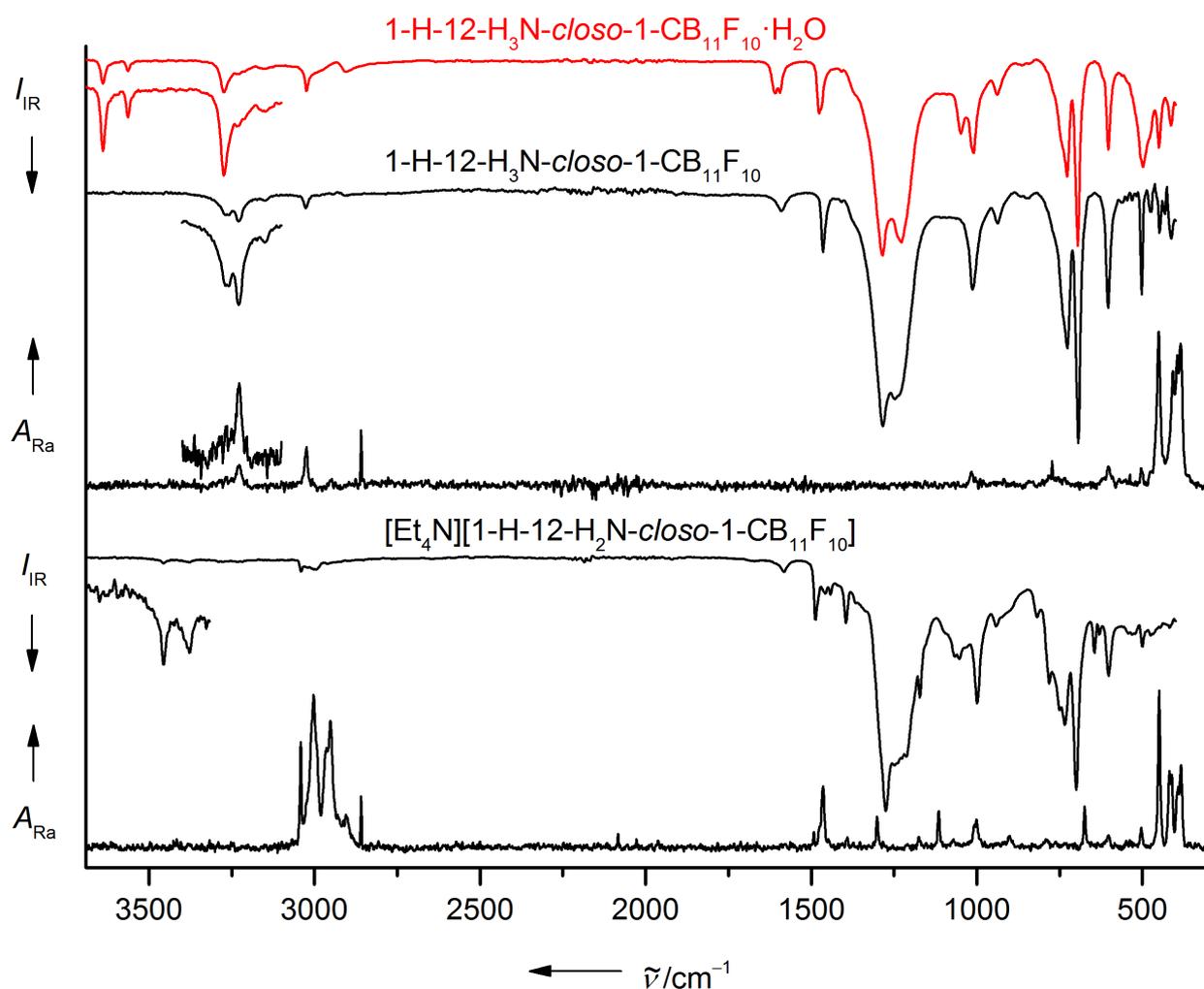


Abbildung 2.4.19: Schwingungsspektren von 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀, 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀·H₂O(rot) (oben) und [Et₄N][1-H-12-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀] (unten).

3 Zusammenfassung/Summary

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden *nido*- und *closo*-Undecaborate vorgestellt, die als mögliche Ausgangsverbindungen für Cluster-Aufbaureaktionen von $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Derivaten genutzt werden können. Es handelt sich dabei um Borate mit einem oder mehreren an Bor gebundenen Cyano-Substituenten, wie zum Beispiel Salze des literaturbekannten $[7-NC-nido-B_{11}H_{12}]^{2-}$ -Anions,^[58] dessen Synthese im Rahmen dieser Arbeit verbessert wurde. Salze mit den Anionen $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$, $[7,9-(NC)_2-nido-B_{11}H_{11}]^{2-}$ und $[2,3-(NC)_2-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ wurden erstmals durch Oxidation mit Bleid(IV)-dioxid beziehungsweise durch eine Cluster-Öffnung mit Kaliumcyanid hergestellt (Abbildung 3.1).

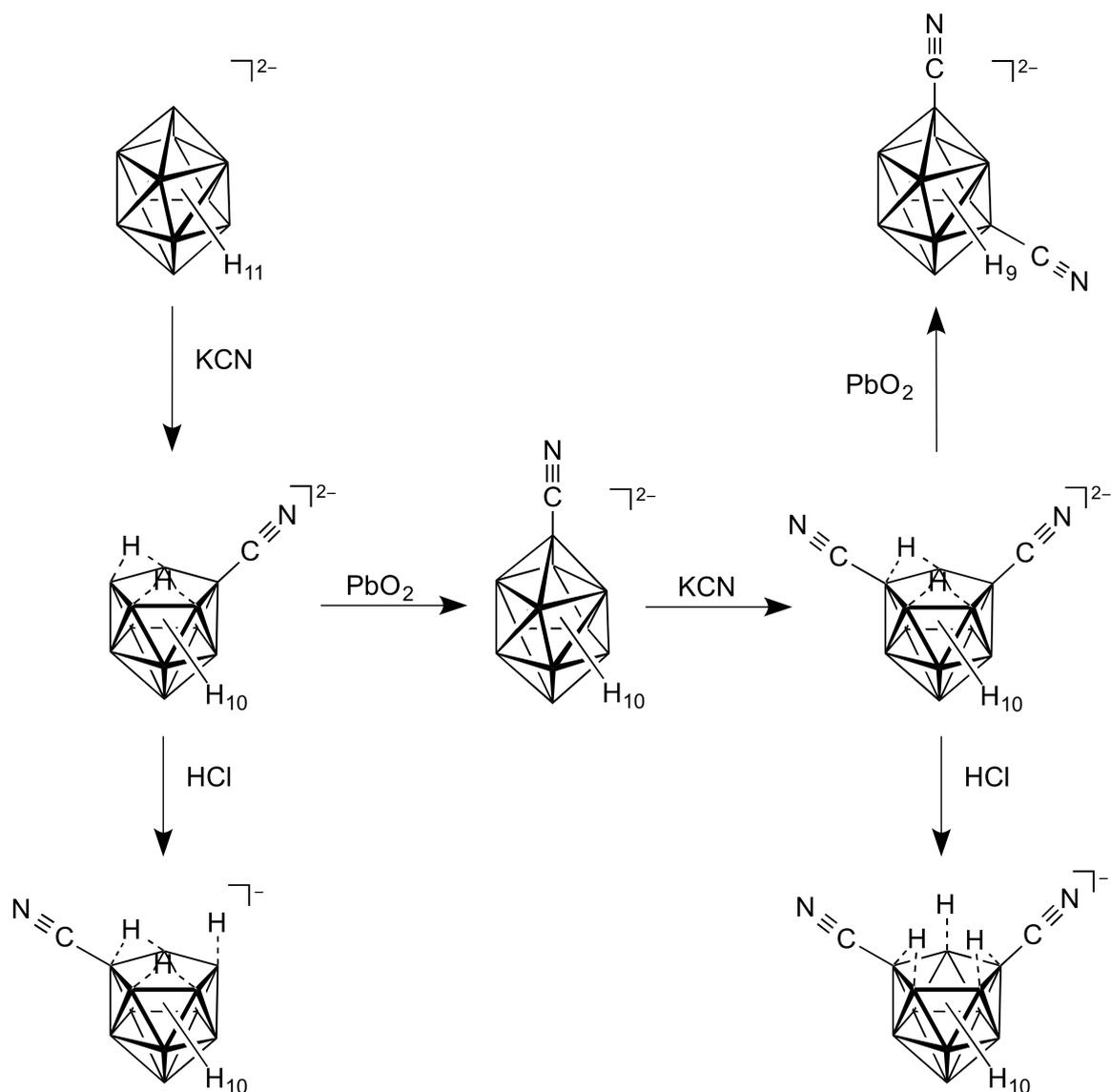


Abbildung 3.1: Reaktionsschema der Synthese von Cyano-*nido*- und Cyano-*closo*-undecaboraten.

Außerdem wurde die Protonierung von $[7\text{-NC-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ und $[7,9\text{-(NC)}_2\text{-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ zu den entsprechenden Monoanionen untersucht. Das Monoanion $[7\text{-NC-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{13}]^{-}$ wurde als $[\text{Et}_4\text{N}]^{+}$ -Salz isoliert. Versuche, das entsprechende $[7,9\text{-(NC)}_2\text{-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^{-}$ -Anion zu isolieren, blieben erfolglos, sodass dieses Anion lediglich in Lösung NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.

Im Bereich der Chemie der *closo*-Undecaborate wurde die Halogenierung genauer untersucht. Dabei wurden literaturbekannte Synthesemethoden auf das Tetrabutylammonium-Salz von $[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ übertragen und das jeweilige perhalogenierte Derivat isoliert.^[38] Die Synthese des perbromierten Dianions $[closo\text{-B}_{11}\text{Br}_{11}]^{2-}$ wurde reproduziert. Die Bedingungen der Synthese zu $[closo\text{-B}_{11}\text{I}_{11}]^{2-}$ wurden optimiert und dadurch höhere Ausbeuten als in der Literatur beschrieben erreicht. Die Synthese des perchlorierten $\{closo\text{-B}_{11}\}$ -Clusters wurde intensiv studiert, da die literaturbekannte Ausbeute auch in diesem Fall relativ gering war. Die Ergebnisse zeigen, dass es neben der Bildung von $[closo\text{-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ bei der Reaktion zur Deborierung des $\{closo\text{-B}_{11}\}$ -Gerüst kommt. Aufbauend auf dieser Beobachtung wurde eine neue Synthese zu Salzen mit dem $[closo\text{-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Dianion entwickelt. Neben den Untersuchungen zu perhalogenierten $\{closo\text{-B}_{11}\}$ -Clustern wurden alle Anionen des Typs $[closo\text{-B}_{11}\text{Cl}_x\text{H}_{11-x}]^{2-}$ ($X = 1\text{--}10$) charakterisiert und deren Salze isoliert. Diese dienten im Weiteren als Startmaterialien für die Synthese gemischt-halogenierter *closo*-Undecaborate, wie in Abbildung 3.2 gezeigt.

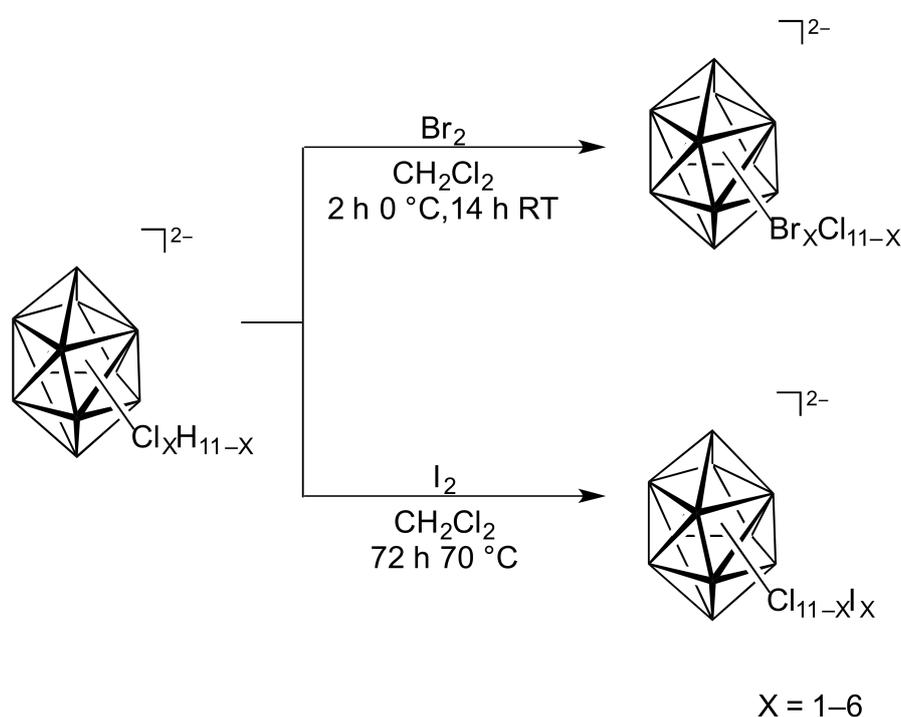


Abbildung 3.2: Reaktionsschema der Synthese von $[closo\text{-B}_{11}\text{Cl}_{11-x}\text{Hal}_x]^{2-}$ (Hal = Br, I).

Erste Ergebnisse zur selektiven Bromierung von $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ wurden erhalten. Im Vergleich zur Chlorierung verlaufen die entsprechenden Bromierungen weniger selektiv.

Neben den bereits angeführten Synthesen wurde auch die Halogenierung des $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ -Anions untersucht, mit dem Ziel zu $[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]^{2-}$ ^[63] analoge halogenierte Anionen erstmals herzustellen. Hierbei gelang allerdings nur die selektive Bromierung zu $[nBu_4N]_2[2-NC-closo-B_{11}Br_{10}]$ in relativ guter Ausbeute und Reinheit. Die entsprechende Chlorierung lieferte ein Produktgemisch mit weiteren chlorierten Clustern. Über die Zusammensetzung des Produktgemisches bei der Iodierung ist keine belastbare Aussage möglich.

Ausgehend von den perhalogenierten *closo*-Undecaborat-Anionen $[closo-B_{11}Hal_{11}]^{2-}$ (Hal = Cl, Br) sowie $[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]^{2-}$ ^[63] wurden neue Cluster-Aufbaureaktionen zu 1-Aminocarba-*closo*-dodecaboraten entwickelt. Durch Umsetzungen dieser Verbindungen mit Trimethylsilylcyanid konnten erstmals hochchlorierte und -bromierte $[1-H_2N-closo-1-CB_{11}Hal_{11}]^{-}$ -Anionen hergestellt werden. Während die Reaktion mit dem perchlorierten *closo*-Undecaborat selektiv zum elffach chlorierten $[1-H_2N-closo-1-CB_{11}Cl_{11}]^{-}$ -Anion verläuft, wird bei der Reaktion zum perbromierten Derivat ein partieller Austausch von Brom- gegen Cyano-Substituenten beobachtet. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde der Austausch größtenteils unterbunden und der Anteil des Derivats mit einer Cyano-Gruppe an einem Boratom minimiert. Weitere Untersuchungen mit Phenyl- und *tert*-Butylisonitril zeigten, dass es sich bei der Cluster-Aufbaureaktion um einen nukleophilen Angriff des Isocyanids handelt, bei dem das Kohlenstoffatom den Cluster im ersten Schritt angreift. Im zweiten Schritt inseriert das Kohlenstoffatom in den Cluster und es kommt zur Bildung eines $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Gerüsts. Der Vergleich der Reaktivitäten, der für den Cluster-Aufbau verwendeten Reagenzien zeigt, dass es bei Umsetzungen von $[closo-B_{11}Br_{11}]^{2-}$ mit Trimethylsilylcyanid und *tert*-Butylisonitril zum teilweisen Austausch von Brom- gegen Cyano-Substituenten kommt. Für die Reaktion mit Phenylisonitril wird hingegen kein Austausch beobachtet. Bei dem perchlorierten Derivat kommt es unabhängig vom eingesetzten Reagenz zu keinem Austausch (Abbildung 3.3).

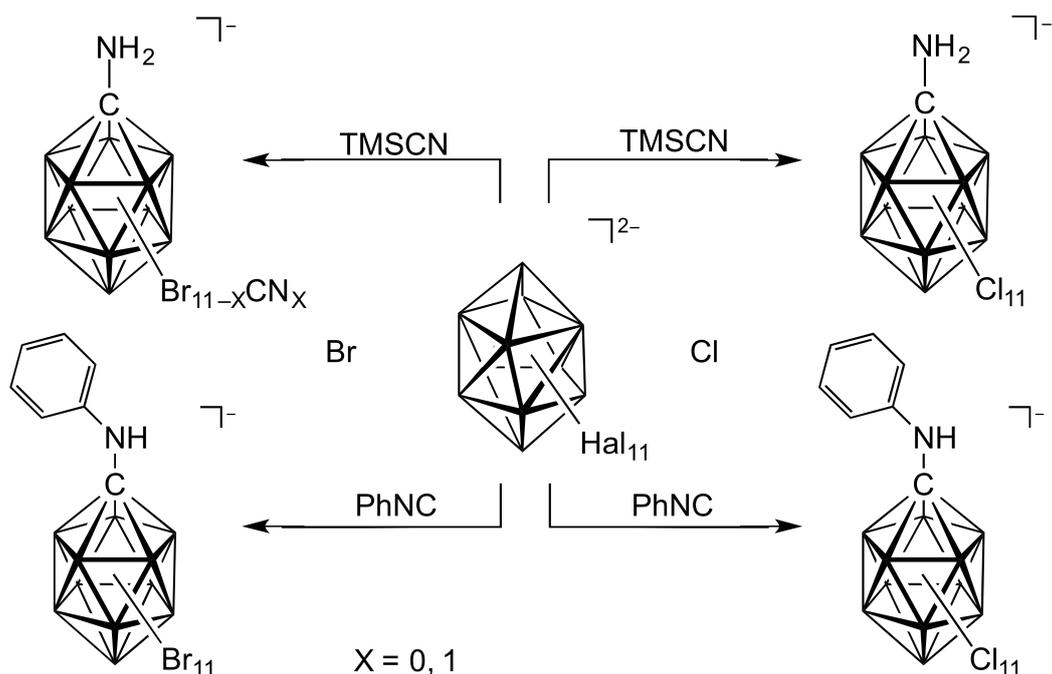


Abbildung 3.3: Reaktionsschema der Umsetzung von $[closo-B_{11}Hal_{11}]^{2-}$ (Hal = Br, I) mit Trimethylsilylcyanid (TMSCN) und Phenylisocyanid.

Reaktionen ausgehend vom Tetraethylammonium- und dem Kalium-Salz des $[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]^{2-}$ -Anions wurden mit Trimethylsilylcyanid durchgeführt. Im Fall des $[Et_4N]^+$ -Salzes wurde $[Et_4N][1-H_2N-2-NC-closo-1-CB_{11}F_{10}]$ isoliert. Bei der Umsetzungen mit dem Kalium-Salz wurde der teilweise Austausch von Fluor- gegen Cyano-Substituenten beobachtet. Die Reaktion von $K_2[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]$ mit Phenylisocyanid führte selektiv zum $[1-PhHN-2-NC-closo-1-CB_{11}F_{10}]^-$ -Anion. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Reinigung des Rohprodukts nicht gelungen, sodass das Anion bislang nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Neben den halogenierten und am Clusterkohlenstoffatom mit einer Amino-Funktion substituierten $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Derivaten wurden auch Derivate mit einer an einem Boratom gebundenen Amino-beziehungsweise Ammonio-Gruppe hergestellt und untersucht. Hierzu wurde eine Syntheseroute entwickelt um das $7-H_3N-12-Hal-closo-1-CB_{11}H_{10}$ (Hal = F, Cl) herzustellen und die Deprotonierung und Methylierung von $12-H_3N-closo-1-CB_{11}H_{11}$, dessen Synthese bereits vor dieser Arbeit bekannt war, untersucht.^[41] Das monofluorierte $7-H_3N-12-F-closo-1-CB_{11}H_{10}$ wurde, wie auch $2-H_3N-closo-1-CB_{11}H_{11}$ und $12-H_3N-closo-1-CB_{11}H_{11}$, an allen BH-Einheiten fluoriert (Abbildung 3.4). Im Vergleich zu den nicht- beziehungsweise monofluorierten Derivaten (>10) sind die Ammonio-Funktionen von $1-H-X-H_3N-closo-1-CB_{11}F_{10}$ (X = 2, 7, 12) mit pK_S -Werten von 3–4 deutlich acider.

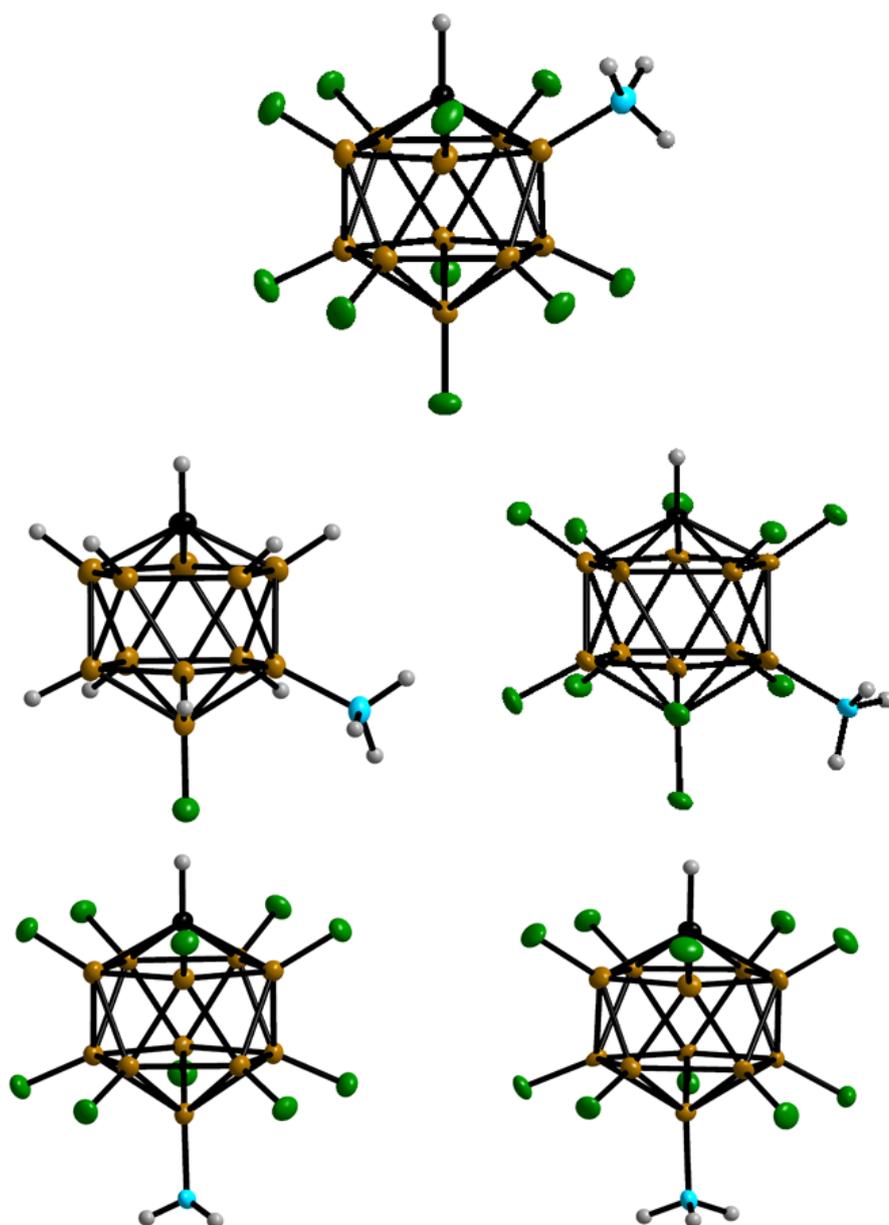


Abbildung 3.4: Die Ammonio-Derivate 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀, 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀, 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀, 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀ und das [1-H-12-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀]⁻-Anion in seinem [Et₄N]⁺-Salz in ihren Kristallen (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, 30% für 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀).

Summary

In this work a number of *nido*- and *closo*-undecaborates are presented that can be used as potential precursors for Aufbau reactions of $\{closo-1-CB_{11}\}$ derivatives. One part deals with derivatives having one or more cyano groups bound to boron, such as salts of $[7-NC-nido-B_{11}H_{12}]^{2-}$,^[58] the synthesis of which was optimized in this work. Salts of the anions $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$, $[7,9-(NC)_2-nido-B_{11}H_{12}]^{2-}$ and $[2,3-(NC)_2-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ were prepared for the first time by oxidation with lead dioxide or cluster opening reactions with potassium cyanide (figure 3.1).

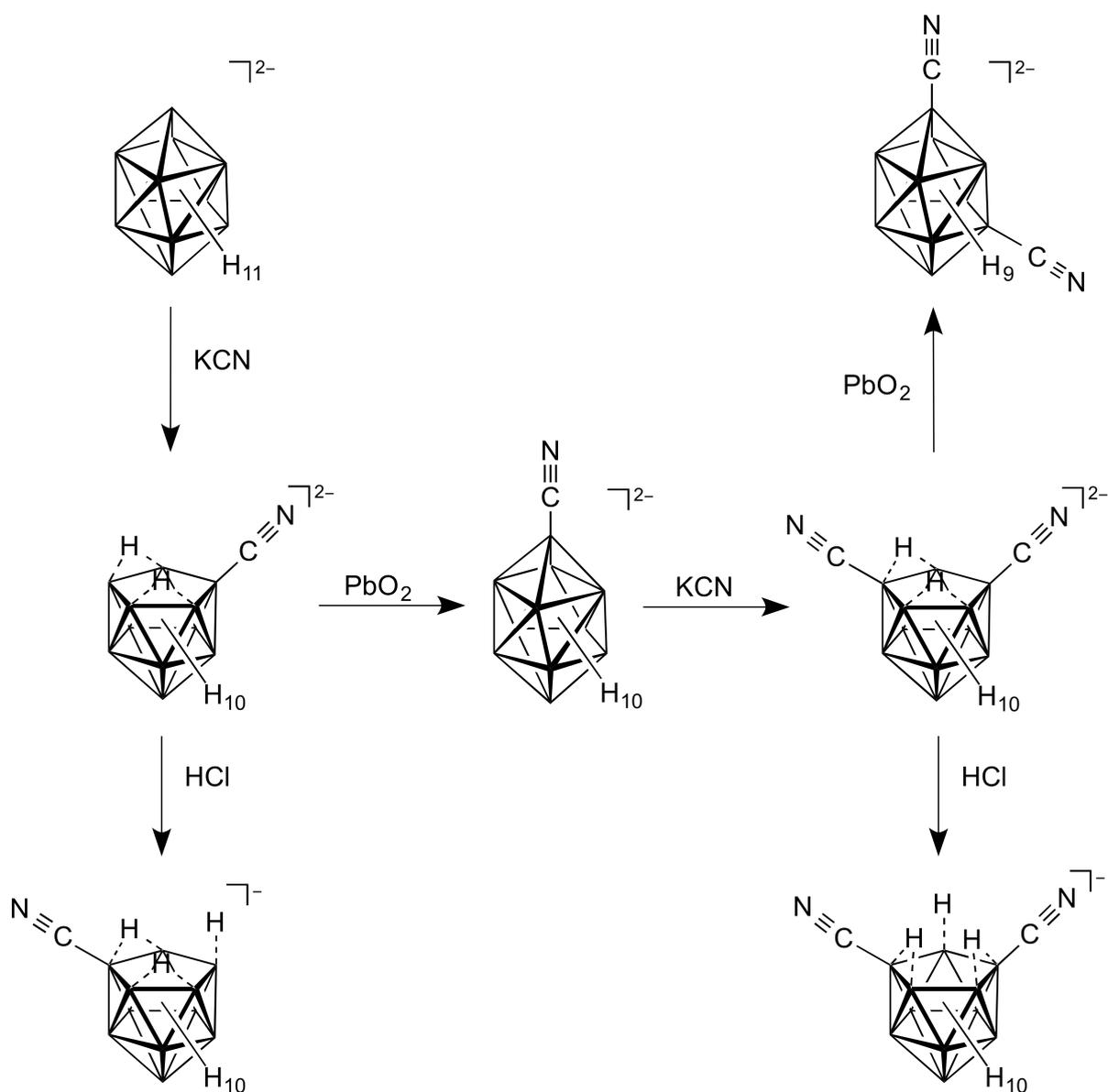


Figure 3.1: Synthesis of cyano-*nido*- und cyano-*closo*-undecaborates.

In addition, the protonation of $[7\text{-NC-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ and $[7,9\text{-(NC)}_2\text{-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ to afford the corresponding monoanionic species was examined. While $[7\text{-NC-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{13}]^-$ was isolated as a tetraethylammonium salt, attempts to isolate $[7,9\text{-(NC)}_2\text{-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^-$ were unsuccessful. Thus, $[7,9\text{-(NC)}_2\text{-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^-$ was characterized by NMR spectroscopy.

Another field of investigation was the halogenation of the *closo*-undecaborates. In contrast to literature methods, the tetrabutylammonium salt was used, and all perhalogenated derivatives were isolated.^[38] The synthesis of the perbromo dianion $[closo\text{-B}_{11}\text{Br}_{11}]^{2-}$ was well reproduced. The synthesis of $[closo\text{-B}_{11}\text{I}_{11}]^{2-}$ was optimized, leading to higher yields than those reported in the literature. In case of the perchloro *closo*-undecaborate the halogenation was studied in considerable depth due to low reported yields. The results indicate that the reason for the low yields is the deboronation of $[closo\text{-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ to form $[closo\text{-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$. Another aim was to selectively prepare $\{closo\text{-B}_{11}\}$ clusters with a targeted number of chlorine atoms. In this case all anions of the type $[closo\text{-B}_{11}\text{Cl}_x\text{H}_{11-x}]^{2-}$ with $X = 1\text{--}10$ were characterized and their salts were isolated. A further step was to use them as starting materials for the synthesis of mixed halogenated *closo*-undecaborates, as shown in figure 3.2.

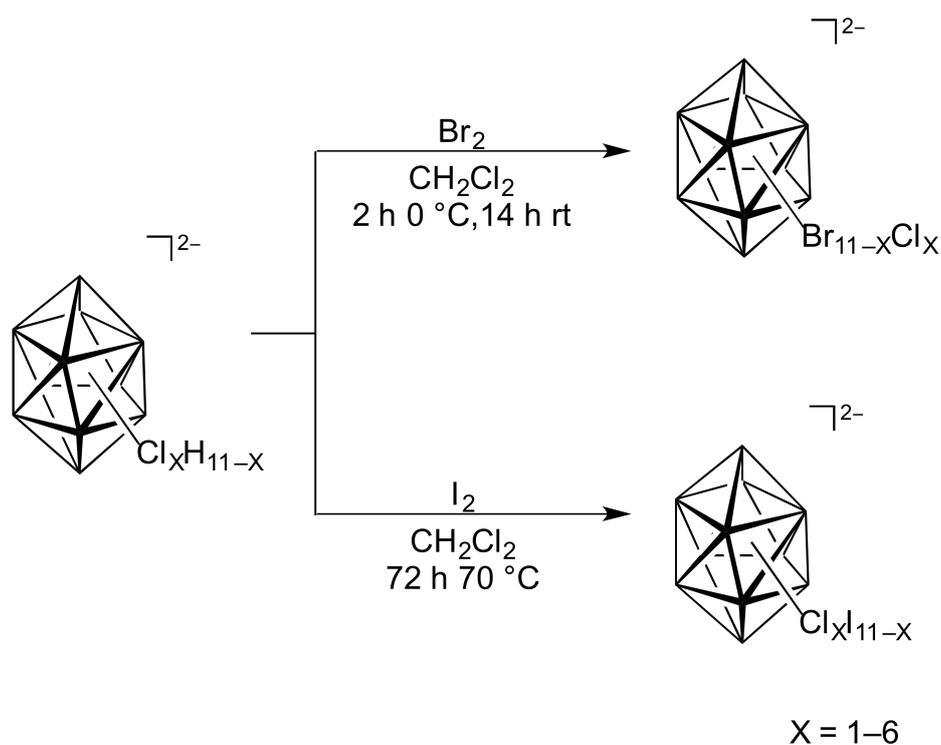


Figure 3.2: Synthesis of $[closo\text{-B}_{11}\text{Cl}_{11-x}\text{Hal}_x]^{2-}$ (Hal = Br, I).

In addition initial results of targeted bromination reactions of $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ were presented. This reactions were found to be less selective than chlorinations.

Aside from the syntheses described above, the halogenation of $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ was examined. The aim was to prepare analogous species to $[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]^{2-}$ for the first time.^[63] In this case the selective bromination to form $[nBu_4N]_2[2-NC-closo-B_{11}Br_{10}]$ was the only successful reaction with good yields and high purity. The appropriate chlorination resulted in a mixture of $[2-NC-closo-B_{11}Cl_{10}]^{2-}$ with other chlorinated clusters as byproducts. Unfortunately, it was not possible to give a statement of the products obtained by the reaction of iodine with $[2-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$.

Starting from the perhalogenated *closo*-undecaborates $[closo-B_{11}Hal_{11}]^{2-}$ (Hal = Cl, Br) and $[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]^{2-}$ ^[63] Aufbau reactions for clusters to form 1-aminocarpa-*closo*-dodecaborates were developed. The reactions were performed in trimethylsilylcyanide and resulted in the first reported highly chlorinated and brominated $[1-H_2N-closo-1-CB_{11}Hal_{11}]^-$ anions. While the synthesis of the chlorinated derivative leads selectively to the $[1-H_2N-closo-1-CB_{11}Cl_{11}]^-$ anion, the synthesis of the brominated derivative shows partial exchange of bromine with cyano substituents. By optimizing the reaction conditions the exchange reaction was minimized, leading to a low proportion of monocyano derivative $[1-H_2N-X-NC-closo-1-CB_{11}Br_{10}]^-$ (X = undetermined position) as byproduct. Further reactions were carried out with phenyl- and *tert*-butyl isonitrile. The results show the Aufbau reaction occurs via nucleophilic attack of the carbon atom of the isonitrile in the first step. In the second step the carbon atom inserts into the cluster, forming a $\{closo-1-CB_{11}\}$ cage. In contrast to the reactivity of the reagents used for the Aufbau reactions, the reactions with *tert*-butyl isonitrile and trimethylsilylcyanide results in exchange of bromide against cyano groups. In reactions of phenyl isonitrile, no exchange was detected. For the perchlorinated derivative, in all cases no exchange reactions were observed (figure 3.3).

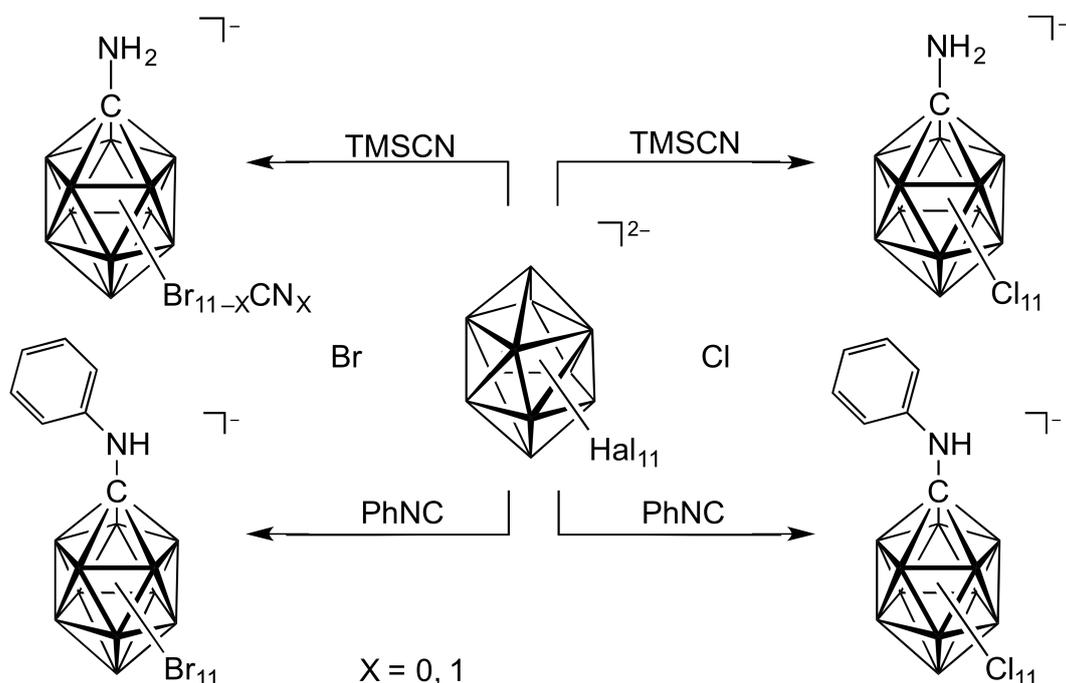


Figure 3.3: Scheme of the Aufbau reaction of $[closo-B_{11}Hal_{11}]^{2-}$ (Hal = Br, I) with trimethylsilylcyaniide and phenyl isonitrile.

Reactions of the tetraethylammonium and potassium salts of $[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]^{2-}$ were carried out with trimethylsilylcyaniide. In the case of the tetraethylammonio salt $[Et_4N][1-H_2N-2-NC-closo-1-CB_{11}F_{10}]$ was isolated. By using the potassium salt in a reaction with trimethylsilylcyaniide, partial exchange of fluorine by cyano groups was observed. The reaction of $K_2[3-NC-closo-B_{11}F_{10}]$ with phenyl isonitrile leads selectively to $[1-PhNH-2-NC-closo-1-CB_{11}F_{10}]^-$. Unfortunately, it was not possible to purify the crude material, thus the anion was characterized by NMR spectroscopy.

Aside from the halogenated $\{closo-1-CB_{11}\}$ derivatives with amino groups bound to the cluster carbon atom, derivatives with amino and ammonio groups bound to boron were synthesized and characterized. Towards this end a new method for synthesis of $7-H_3N-12-Hal-closo-1-CB_{11}H_{10}$ (Hal = F, Cl) was developed. In further steps the deprotonation and methylation of $12-H_3N-closo-1-CB_{11}H_{11}$,^[41] the synthesis of which was reported before, were investigated. Starting from $7-H_3N-12-F-closo-1-CB_{11}H_{10}$ and the related $2-H_3N-closo-1-CB_{11}H_{11}$ and $12-H_3N-closo-1-CB_{11}H_{11}$ derivatives, all hydrogen atoms bound to boron were substituted by fluorine atoms. In comparison to the non- and monofluorinated derivatives, the ammonio groups of $1-H-X-H_3N-closo-1-CB_{11}F_{10}$ (X = 2, 7, 12) are more acidic, with pK_a values of 3–4 compared to values over 10 for the non- and monofluorinated species.

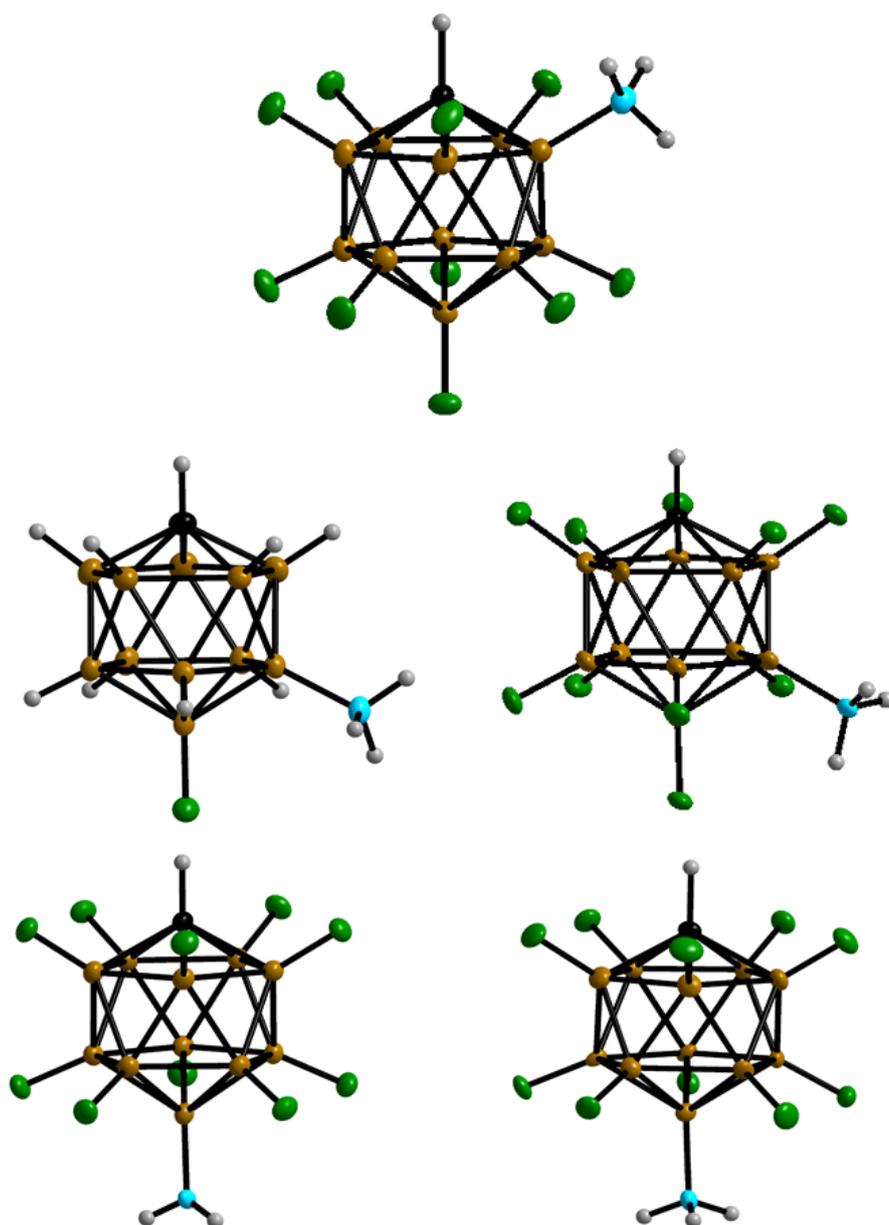


Figure 3.4: Structures of ammonio derivatives 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀, 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁F₁₀, 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀, 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀ and the [1-H-12-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀]⁻ anion in its [Et₄N]⁺ salt in their crystals (displacement ellipsoids at the 50% probability level, 30% for 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀).

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden mit trockenen Lösemitteln unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, Air Liquide) mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur mit Glasventilen mit PTFE-Spindeln (Young, London und Rettberg, Göttingen) durchgeführt.^[157-159]

Die verwendeten Glasapparaturen wurden gründlich im Vakuum getrocknet und anschließend mit Schutzgas gefüllt. Die Zugabe der Lösemittel und der Eduktlösungen erfolgte mit Spritzen oder durch einen Teflonschlauch, welche bei 100 °C in einem Trockenschrank aufbewahrt und vor Benutzung mit Inertgas gespült wurden.

Zur Synthese genutzte Lösemittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet^[160] und unter Schutzgas aufbewahrt.

4.2 Analytik

4.2.1 NMR-Spektroskopie

Die ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ¹⁵N- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 500 MHz NMR-Spektrometer aufgenommen. Für die NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen wurden entweder ein Bruker Avance 200 MHz oder ein Bruker Avance 400 MHz NMR-Spektrometer verwendet. Für die ¹³C{¹¹B}-NMR-Spektren wurde ein Bruker Avance 300 MHz NMR-Spektrometer verwendet.

Die Registrierung der Spektren von luft- sowie hydrolyseempfindlichen Reaktionsgemischen und Proben erfolgte unter inerten Bedingungen in NMR-Rohren mit einem Glasventil und einer PTFE-Spindel (Young, London und Rettberg, Göttingen).^[161] Reaktionsgemische wurden hierzu mit einer Spritze im Argon-Gegenstrom die zuvor in einen gründlich getrockneten NMR-Rohr gegeben. Als Referenz für die ¹H- und ¹³C-NMR-Signale dienten die Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel beziehungsweise deren ¹³C-NMR-Signale.

- CD₃CN: ¹H 1.94 ppm; ¹³C 1.32 ppm.

- DMSO-d₆: ¹H 2.50 ppm; ¹³C 39.52 ppm.

- THF-d₈: ¹H 3.58 ppm; ¹³C 67.57 ppm.

- CD₂Cl₂: ¹H 5.32 ppm; ¹³C 54.0 ppm.

BF₃·Et₂O wurde als externer Standard für die ¹¹B-NMR-Messungen genutzt. Für die ¹⁹F-NMR-Messung dient CFC₃ als externer Standard.

Da die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der Kationen relativ unabhängig von den Anionen und den verwendeten Lösemitteln sind, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit bei den verschiedenen Salzen nur die Daten der Anionen angegeben. Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der verwendeten Kationen sind wie folgt:

Tetraethylammonium:

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 3.35 (q, ³J(¹H,¹H) = 7.2 Hz, ¹J(¹³C,¹H) = 144.4 Hz, 8H, CH₂), 1.38 (tt, ³J(¹H,¹H) = 7.2 Hz, ³J(¹⁴N,¹H) = 1.6 Hz, ¹J(¹³C,¹H) = 128.7 Hz, 12H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 53.1 (t, ¹J(¹⁴N,¹³C) = 2.4 Hz, 4C, CH₂), 7.7 (s, 4C, CH₃).

Tetrabutylammonium:

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 3.08 (m, 8H, CH₂), 1.60 (m, 8H, CH₂), 1.36 (sext, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz, 8H, CH₂), 0.97 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz, 12H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 59.23 (t, ¹J(¹⁴N,¹³C) = 2.9 Hz, 4C, CH₂), 24.22 (s, 4C, CH₂), 20.23 (s, 4C, CH₂), 13.78 (s, 4C, CH₃).

1-Ethyl-3-methylimidazolium:

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 8.57 (s, 1H, CH), 7.41 (t, ⁴J(¹H,¹H) = 1.8 Hz, 1H, CH), 7.35 (t, ⁴J(¹H,¹H) = 1.8 Hz, 1H, CH), 4.19 (q, 2H, ³J(¹H,¹H) = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 3.84 (s, 3H, CH₃(Me)) 1.45 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz, 3H, CH₃(Et)).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 136.68 (s, 1C, CH), 124.44 (s, 1C, CH), 122.74 (s, 1C, CH), 45.73 (s, 1C, CH₂), 36.84 (s, 1C, CH₃(Et)), 15.58 (s, 1C, CH₃(Me)).

Bei der Auswertung der ¹⁹F- und ¹¹B-NMR-Spektren konnten einige Kopplungskonstanten aufgrund von Überlappung der Signale nicht bestimmt (n. b.) werden.

4.2.2 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker ELEXSYS E580 EW/FT bei Raumtemperatur in Diethylether aufgenommen.

4.2.3 Elementaranalyse

Die C,H,N,S-Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Vario Micro Cube durch Verbrennungsanalyse durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind in Gewichtsprozent angegeben.

4.2.4 Schwingungsspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Alpha Spektrometer mit der ATR-Technik (Diamant-Kristall), mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} und einem Messbereich von $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit einem Bruker IFS-120 mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und einer Anregungswellenlänge von 1064 nm (Nd/YAG Laser) mit einem Messbereich $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Einige Ramanspektren wurden mit einem Bruker MultiRam-Spektrometer bei gleicher Auflösung aufgenommen. Alle Schwingungsspektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

4.2.5 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Daltonics Autoflex II LRF der Firma Bruker nach Ionisation mittels MALDI-Verfahren (matrix-assisted laser desorption/ionisation) aufgenommen.

4.2.6 Kristallstrukturanalyse

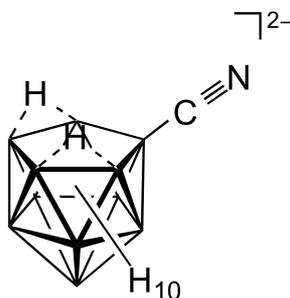
Die Kristallstrukturanalysen an Einkristallen erfolgten mit einem Bruker SMART Diffraktometer mit einem APEX-Detektor oder einem Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Einzelheiten zu den Messungen sind in den Tabellen in Kapitel 5 angegeben.

4.3 Synthesen

4.3.1 Cyano-*nido*- und Cyano-*closo*-undecaborate

Für die Synthesen der Caesium-Salze der Anionen $[2\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[7,9\text{-(NC)}_2\text{-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ und des $[2,3\text{-(NC)}_2\text{-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_9]^{2-}$ wurden die aus den Synthesen resultierenden Kalium-Salze der jeweiligen Vorstufe verwendet. Die Aufarbeitung der jeweiligen Salze wurde vor der Fällung als Cs-Salz abgebrochen und der jeweilige Rückstand als Edukt eingesetzt.

Synthese von $\text{Cs}_2[7\text{-NC-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]$



In einem 100 mL Rundkolben wurden 1.65 g $\text{K}_2[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (7.93 mmol) vorgelegt und mit 40 mL einer übersättigten Kaliumcyanid-Lösung (20.35 mol/L) aufgenommen. Die Suspension wurde unter Rückfluss auf 140 °C Ölbadtemperatur erhitzt und 14 Stunden gerührt. Anschließend wurde der ungelöste Feststoff abfiltriert, nochmals mit 50 mL Wasser gewaschen und das Filtrat mit Acetonitril extrahiert (4x40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit K_2CO_3 getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingengt und das Produkt durch Zugabe von 150 mL Dichlormethan gefällt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und in 10 mL vollentsalztem Wasser gelöst. Anschließend wurden 5 mL einer

CsCl-Lösung (5.34 g, 31.72 mmol) langsam zutropft. Die Lösung wurde 20 Minuten auf 5 °C gekühlt, der weiße Feststoff filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.34 g (5.53 mmol, 70%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{CH}_{12}\text{B}_{11}\text{NCs}_2$: C 2.84, H 2.86, N 3.31;

gefunden: C 2.89, H 2.67, N 3.12.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, δ ppm): 1.38 (s, 1H, **BH5**), 1.03 (s, 2H, **BH2–BH3**), 0.93 (s, 2H, **BH8** und **BH11**), 0.56 (s, 2H, **BH9–BH10**), 0.43 (s, 1H, **BH1**), 0.13 (s, 2H, **BH4** und **BH6**), –5.24 (s, 2H, **BH12–BH13**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, δ ppm): 141.23 (q, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 82$ Hz, 1C, **CN**).

^{11}B -NMR (160.46, DMSO- d_6 , 25 °C, δ ppm): –9.7 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 127$ Hz, 1B, **B5**), –13.9 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 129$ Hz, 2B, **B2–B3**), –17.0 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 2B, **B8** und **B11**), –20.7 (s, 1B, **B7**), –24.2 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 125$ Hz, 2B, **B9** und **B10**), –29.5 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 1B, **B1**), –30.4 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 2B, **B4** und **B6**).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2453 (s, B-*exo*H), 2185 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 2162 (m, B-*endo*H).

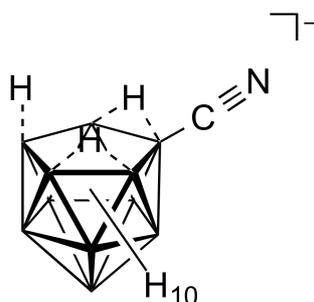
Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2526–2497 (m, B-*exo*H), 2187 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 2159 (m, B-*endo*H).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{CH}_{13}\text{B}_{11}\text{N}]^-$: 152(<1), 153(1), 154(3), 155(13), 156(37), 157(75), 158(100), 159(81), 160(30), 161(1);

gefunden: 153(2), 154(5), 155(15), 156(41), 157(81), 158(100), 159(77), 160(26).

Synthese von [Et₄N][7-NC-*nido*-B₁₁H₁₃]



300 mg Cs₂[7-NC-*nido*-B₁₁H₁₂] (0.71 mmol) wurden in 10 mL 5%iger Salzsäure 5 Minuten gerührt. Anschließend wurden 20 mL Diethylether zugegeben. Nach 5 Minuten wurde die etherische Phase abgenommen und die wässrige Phase mit Diethylether (3x20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers auf wenige mL eingengt. Nach Zugabe von 10 mL 2.5%iger Salzsäure und vollständigem Entfernen des Ethers wurden 5 mL einer wässrigen [Et₄N]Cl-Lösung (470 mg, 2.84 mmol) zugetropft. Der erhaltene weiße Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 234 mg (0.56 mmol, 79%).

Elementaranalyse berechnet für C₉H₃₃B₁₁N₂: C 37.50, H 11.54, N 9.72;

gefunden: C 37.69, H 11.53, N 9.66.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 2.33 (s, 2H, **BH8** und **BH11**), 1.94 (s, 1H, **BH1**), 1.82 (s, 1H, **BH5**), 1.63 (s, 4H, **BH2–BH3** und **BH9–BH10**), 0.91 (s, 2H, **BH4** und **BH6**), –3.36 (s, 3H, **BH12–BH14**).

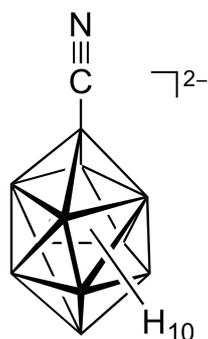
¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 129.15 (q, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 90 Hz, 1C, **CN**).

¹¹B-NMR (160.46, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): –7.6 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = n. b. (Überlappung), 1B, **B5**), –8.0 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 146 Hz, 2B, **B8** und **B11**), –12.7 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 129 Hz, 2B, **B2–B3**), –14.0 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = n. b. (Überlappung), 1B, **B1**), –17.8 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 142 Hz, 2B, **B9–B10**), –23.0 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 144 Hz, 2B, **B4** und **B6**), –30.1 (s, 1B, **B7**).

IR (ν̃ in cm⁻¹): 2531 (s, B-*exo*H), 2206 (w, B-*endo*H).

Raman (ν̃ in cm⁻¹): 2558 (m, B-*exo*H), 2538 (m, B-*exo*H), 2207 (m, C≡N).

Synthese von Cs₂[2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀]



Das Rohprodukt K₂[7-NC-*nido*-B₁₁H₁₂] (ausgehend von 1.59 g K₂[*closo*-B₁₁H₁₁] (7.64 mmol)) wurde in 50 mL wässriger KOH (17.9 g) gelöst und unter Rühren portionsweise mit insgesamt 2.24 g PbO₂ (9.39 mmol) versetzt. Das Suspension wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und das Filtrat mit Acetonitril extrahiert (4x50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit K₂CO₃ getrocknet und filtriert. Nachdem das Lösemittel vollständig mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt wurde, wurde der Rückstand in 10 mL Wasser aufgenommen und durch Zutropfen von 5 mL einer CsCl-Lösung (5.14 g, 30.53 mmol) ein weißer Feststoff erhalten. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.11g (5.01 mmol, 66%).

Elementaranalyse berechnet für CH₁₀B₁₁Cs₂N: C 2.85, H 2.40, N 3.33;

gefunden: C 2.43, H 2.21, N 2.57.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, δ ppm): 1.06 (s, 10H, BH1 und BH3–BH11).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, δ ppm): 135.77 (q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 87 Hz, 1C, CN).

¹¹B NMR (160.46, DMSO-d₆, 25 °C, δ ppm): –15.0 (s, 1B, B2), –16.3 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 132 Hz, 10B, B1 und B3–B11).

IR (ν̃ in cm⁻¹): 2453 (s, B–H), 2191 (vw, C≡N).

Raman (ν̃ in cm⁻¹): 2526 (s, B–H), 2463 (m, B–H), 2191 (m, C≡N).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für [C₂H₁₀B₁₁N₂]²⁻: 149(<1), 150(1), 151(3), 152(13), 153(36), 154(74), 155(100), 156(82), 157(31), 158(<1);

gefunden: 149(überlagert), 150(überlagert), 151(16), 152(49), 153(67),
154(89), 155(100), 156(92), 157(71), 158(überlagert).

Synthese von EMIM₂[2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀]

250 mg Cs₂[2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀] (0.59 mmol) wurden in 20 mL Wasser gelöst und unter Rühren mit 5 mL einer wässrigen EMIMCl-Lösung (1.2 g, 8.18 mmol) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 182 mg (0.48 mmol, 81%).

Elementaranalyse berechnet für C₁₃H₃₂B₁₁N₅: C 41.38, H 8.55, N 18.56;
gefunden: C 40.47, H 8.32, N 18.05.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 1.20 (s, 10H, **BH1** und **BH3–BH11**).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 137.92 (q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 91 Hz, 1C, **CN**).

¹¹B-NMR (160.46, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -15.2 (s, 1B, **B2**), -16.2 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 132 Hz, 10B, **B1** und **B3–B11**).

IR (ν̄ in cm⁻¹): 2461 (s, B–H), 2179 (w, C≡N).

Raman (ν̄ in cm⁻¹): 2509(m, B–H), 2469(m, B–H), 2178(s, C≡N).

Synthese von [Et₄N]₂[2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀]

200 mg des Cs₂[2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀] (0.47 mmol) wurden in 50 mL Wasser gelöst und unter Rühren mit 3.5 g einer wässrigen [Et₄N]OH-Lösung (4.70 mmol, 20 Gew.-%) versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 125 mg (0.30 mmol, 64%).

Elementaranalyse berechnet für C₁₇H₅₀B₁₁N₃: C 49.14, H 12.13, N 10.11;
gefunden: C 48.96, H 12.32, N 10.24.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.15 (s, 10H, **BH1** und **BH3–BH11**).

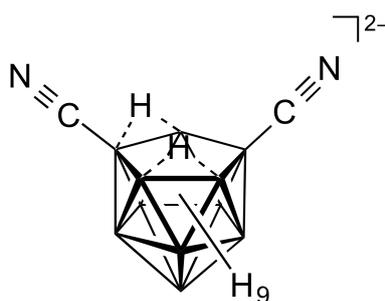
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 138.19 (q, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 89$ Hz, 1C, **CN**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -15.2 (s, 1B, **B2**), -16.3 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 133$ Hz, 10B, **B1** und **B3–B11**).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2461 (s, B–H), 2180 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2517 (m, B–H), 2468 (m, B–H), 2182 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$).

Synthese von $\text{Cs}_2[7,9\text{-(NC)}_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]$



In einem 100 mL Rundkolben wurde $\text{K}_2[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]$ vorgelegt (ausgehend von 2.07 g $\text{K}_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (9.94 mmol)) und mit 40 mL einer konzentrierten Kaliumcyanid-Lösung (14 g, 215 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde drei Stunden bei 100 °C gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch mit Acetonitril extrahiert (4x50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit K_2CO_3 getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde unter verminderten Druck bis zum Trocknen eingeeengt und der feste Rückstand 20 mL H_2O gelöst. Zu dieser Lösung wurden langsam 5 mL einer CsCl -Lösung (4.68 g, 27.80 mmol) getropft. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.43 g (5.43 mmol, 55%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{B}_{11}\text{N}_2\text{Cs}_2$: C 5.36, H 2.48, N 6.26;

gefunden: C 5.27, H 2.90, N 5.83.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, δ ppm): 1.33 (s, 2H, **BH2** und **BH5**), 0.91 (s, 1H, **BH8**), 0.81 (s, 2H, **BH10–BH11**), 0.77 (s, 2H, **BH3–BH4**), 0.53 (s, 1H, **BH1**), 0.26 (s, 1H, **BH6**), -4.89 (s, 2H, **BH12–BH13**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, δ ppm): 135.76 (q, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 85$ Hz, 2C, **CN**).

^{11}B -NMR (160.46, DMSO- d_6 , 25 °C, δ ppm): -10.7 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 128$ Hz, 2B, **B2** und **B5**), -18.6 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 1B, **B8**), -20.1 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 2B, **B10–B11**), -21.4 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 2B, **B3–B4**), -24.4 (s, 2B, **B7** und **B9**), -29.3 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 1B, **B1**), -29.9 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 1B, **B6**).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2500 (s, B-*exoH*), 2197 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 2158 (m, B-*endoH*).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2520 (m, B-*exoH*), 2198 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 2160 (m, B-*endoH*).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{C}_2\text{H}_{12}\text{B}_{11}\text{N}_2]^-$: 177(<1), 178(1), 179(3), 180(12), 181(36), 182(74), 183(100),
184(82), 185(32), 186(1);

gefunden: 177(5), 178(14), 179(29), 180(50), 181(76), 182(96),
183(100), 184(96), 185(33), 186(3).

Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[7,9\text{-(NC)}_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]$

200 mg $\text{Cs}_2[7,9\text{-(NC)}_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.45 mmol) wurden in 50 mL Wasser gelöst und mit 3.30 g einer wässrigen $[\text{Et}_4\text{N}]\text{OH}$ -Lösung (4.48 mmol, 20 Gew.-%) versetzt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 86 mg (0.19 mmol, 43%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{51}\text{B}_{11}\text{N}_4$: C 48.85, H 11.62, N 12.66;

gefunden: C 47.49, H 11.63, N 12.15.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.41 (s, 2H, **BH2** und **BH5**), 1.05 (s, 1H, **BH8**), 0.98 (s, 2H, **BH10–BH11**), 0.84 (s, 2H, **BH3–BH4**), 0.64 (s, 1H, **BH1**), 0.35 (s, 1H, **BH6**), -4.77 (s, 2H, **BH12–BH13**).

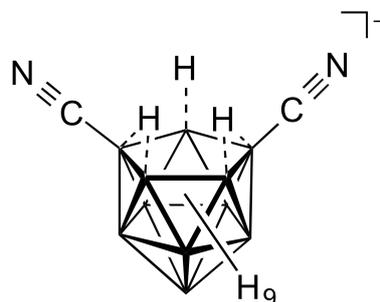
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 137.03 (q, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 85$ Hz, 2C, **CN**).

^{11}B NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -10.5 (s, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 132$ Hz, 2B, **B2** und **B5**), -18.5 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 1B, **B8**), -19.9 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 2B, **B10–B11**), -21.2 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 137$ Hz, 2B, **B3–B4**), -24.3 (s, 2B, **B7** und **B9**), -29.7 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 1B, **B1**), -29.9 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) =$ n. b. (Überlappung), 1B, **B6**).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2491 (s, B-*exo*H), 2212 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 2188 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 2160 (w, B-*endo*H).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2523 (m, B-*exo*H), 2212 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 2188 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 2161 (m, B-*endo*H).

Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][7,9\text{-(NC)}_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$



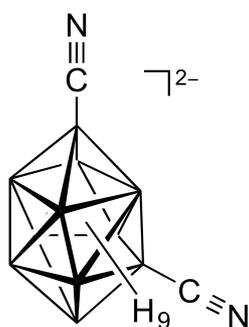
200 mg $\text{Cs}_2[7,9\text{-(NC)}_2\text{-nido-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.45 mmol) wurden 5 Minuten in 5%iger Salzsäure gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Diethylether wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 Minuten gerührt, die etherische Phase abgenommen und die wässrige Phase anschließend mit Diethylether (3x20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Einengen der etherischen Phase auf 1 bis 2 mL wurde diese NMR-spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: nicht bestimmt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 127.11 (vbq, 2 C, CN).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -2.2 (s, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 153$ Hz, 1B, **B8**), -4.5 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 133$ Hz, 2B, **B2** und **B5**), -9.7 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 143$ Hz, 2B, **B10-B11**), -13.0 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 143$ Hz, 1B, **B1**), -17.6 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 143$ Hz, 2B, **B3-B4**), -25.8 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 148$ Hz, 1B, **B6**), -29.1 (s, 2B, **B7** und **B9**).

Synthese von $\text{Cs}_2[2,3\text{-(NC)}_2\text{-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_9]$



In einem 100 mL Rundkolben wurde $\text{K}_2[7,9\text{-(NC)}_2\text{-}nido\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]$ vorgelegt (ausgehend von 1.99 g $\text{K}_2[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (9.56 mmol)), in 20 mL Wasser gelöst und 80 mL einer Kaliumhydroxid-Lösung (15.7 g, 279.83 mmol) wurden zugegeben. Unter Rühren wurden 1.97 g PbO_2 (8.24 mmol) portionsweise hinzugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Der ungelöste Feststoff wurde abfiltriert und das erhaltene Filtrat mit Acetonitril (4x50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit K_2CO_3 getrocknet und das Lösemittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vollständig entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL Wasser gelöst und mit 5 mL einer wässrigen CsCl -Lösung (820 mg, 4.81 mmol) versetzt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.80 g (4.03 mmol, 42%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_2\text{H}_9\text{B}_{11}\text{Cs}_2\text{N}_2$: C 5.38, H 2.03, N 6.28;
gefunden: C 5.44, H 2.10, N 5.84.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, δ ppm): 1.14 (s, 9H, **BH1** und **BH4–BH11**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, δ ppm): 135.01 (q, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 91$ Hz, 2C, **CN**).

^{11}B -NMR (160.46, DMSO-d_6 , 25 °C, δ ppm): -15.4 (s, 2B, **B2–B3**), -17.3 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 134$ Hz, 9B, **B1, B4–B11**).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2465 (s, B–H), 2181 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2505 (m, B–H), 2187 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{C}_2\text{H}_9\text{B}_{11}\text{N}_2]^{2-}$: 174(<1), 175(1), 176(3), 177(12), 178(36), 179(74), 180(100),
181(82), 182(32), 183(1);

gefunden: 174(1), 175(2), 176(7), 177(28), 178(53), 179(83), 180(100),
181(92), 182(57), 183(12).

Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[2,3\text{-(NC)}_2\text{-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_9]$

$\text{Cs}_2[2,3\text{-(NC)}_2\text{-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_9]$ (90 mg, 0.2 mmol) wurde vorgelegt und in 50 mL Wasser gelöst. Unter Rühren wurden 600 mg einer wässrigen $[\text{Et}_4\text{N}]\text{OH}$ -Lösung (0.81 mmol, 20 Gew.-%) hinzugegeben. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 82 mg (0.19 mmol, 90%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{49}\text{B}_{11}\text{N}_4$: C 49.08, H 11.21, N 12.72;
gefunden: C 48.82, H 11.13, N 12.58.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, δ ppm): 1.26 (s, 9H, **BH1** und **BH4–BH11**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 136.26 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 93$ Hz, 2C, CN).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -15.5 (s, 2B, **B2–B3**), -17.3 (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137$ Hz, 9B, **B1** und **B4–B11**).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2465 (s, B–H), 2181 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2523 (m, B–H), 2489 (m, B–H), 2188 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$).

4.3.2 Halogenierung der Tetrabutylammonium-*closo*-undecaborate

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]$

2.24 g $\text{K}_2[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (10.76 mmol) wurden in 20 mL gelöst und unter Rühren mit 27.0 g einer wässrigen $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$ -Lösung (41.61 mmol, 40 Gew.-%) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 100 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.28 g (10.2 g, 95%).

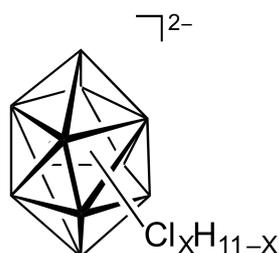
Elementaranalyse berechnet für $C_{32}H_{83}B_{11}N_2$: C 62.50, H 13.61, N 4.56;
gefunden: C 62.31, H 13.58, N 4.21.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.08 (s, 11H, BH).

^{11}B NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -16.7 (d, $^1J(^{11}B, ^1H) = 129$ Hz, 11B, BH).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2444 (m, BH).

Allgemeine Synthesevorschrift für die selektive Chlorierung des Tetrabutylammonium-*closo*-undecaborats



$$X = 1-10$$

Das Tetrabutylammonium-*closo*-undecaborat wurde vorgelegt und in CH_2Cl_2 gelöst. Nachdem die Lösung auf 0 °C im Eisbad gekühlt wurde, wurde *N*-Chlorsuccinimid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei 0 °C und weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde daraufhin unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Nach Zugabe von viel Wasser wurde ein weißer Feststoff erhalten, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute wurde jeweils für die gezielt hergestellte Verbindung angegeben.

Synthese von $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}ClH_{10}]$

160 mg des $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}H_{11}]$ (0.26 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit 38 mg *N*-Chlorsuccinimid (0.28 mmol) versetzt. Der erhaltene Feststoff (147 mg) hatte die Zusammensetzung von 83% $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}ClH_{10}]$ und 17% $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_2H_9]$.

Ausbeute ($[nBu_4N]_2[closo-B_{11}ClH_{10}]$): 122 mg (0.19 mmol, 72%).

Elementaranalyse berechnet für $C_{32}H_{81,8}B_{11}Cl_{1,2}N_2$: C 57.66, H 12.32, N 4.20;
gefunden: C 58.61, H 12.52, N 4.43.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.14 (s, 10H, **BH**).

^{11}B NMR-(160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -1.1 (s, 1B, **B**Cl), -17.3 (d, $^1J(^{11}B, ^1H) = 135$ Hz, 10B, **BH**).

Synthese von $[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}Cl_2H_9]$

210 mg $[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}H_{11}]$ (0.34 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 95 mg *N*-Chlorsuccinimid (0.72 mmol) umgesetzt. Der farblose Feststoff (160 mg) setzt sich zu aus 90% $[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}Cl_2H_9]$ und 10% $[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}Cl_3H_8]$ zusammen.

Ausbeute ($[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}Cl_2H_9]$): 144 mg (0.21 mmol, 62%).

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.22 (s, 9H, **BH**).

^{11}B NMR-(160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -1.3 (s, 2B, **B**Cl), -17.8 (d, $^1J(^{11}B, ^1H) = 134$ Hz, 9B, **BH**).

Synthese von $[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}Cl_3H_8]$

190 mg $[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}H_{11}]$ (0.31 mmol) wurden mit 128 mg *N*-Chlorsuccinimid (0.96 mmol) in 10 mL Dichlormethan umgesetzt. Der erhaltene weiße Feststoff (170 mg) hat eine Zusammensetzung von 78% $[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}Cl_3H_8]$, 17% $[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}Cl_2H_9]$ und 5% $[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}Cl_4H_7]$.

Ausbeute ($[nBu_4N]_2[*closo*-B_{11}Cl_3H_8]$): 133 mg (0.18 mmol, 60%).

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.28 (s, 8H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -1.7 (s, 3B, **B**Cl), -18.5 (d, $^1J(^{11}B, ^1H) = 135$ Hz, 8B, **BH**).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_4\text{H}_7]$

190 mg $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.31 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit 170 mg *N*-Chlorsuccinimid (1.27 mmol) versetzt. Der isolierte Feststoff (170 mg) hat die Zusammensetzung von 76% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_4\text{H}_7]$, 14% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_3\text{H}_8]$ und 10% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_5\text{H}_6]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_4\text{H}_7]$): 130 mg (0.17 mmol, 55%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{79}\text{B}_{11}\text{Cl}_4\text{N}_2$: C 51.06, H 10.58, N 3.72;

gefunden: C 50.80, H 10.40, N 3.86.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.34 (s, 7H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -2.5 (s, 1B, **BCl**), -19.2 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 7B, **BH**).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{Cl}_4\text{H}_7]^{+}$: 260(<1), 261(>1), 262(2), 263(7), 264(22), 265(49), 266(81), 267(100), 268 (99), 269 (83), 270(58), 271(33), 272(18), 273(6), 274(3), 275(1), 276(>1);

gefunden: 263(37), 264(59), 265(84), 266(98), 267(100), 268(99), 269(92), 270(74), 271(54), 272(38).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_5\text{H}_6]$

190 mg $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.31 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit 210 mg *N*-Chlorsuccinimid (1.58 mmol) versetzt. Der isolierte weiße Feststoff (210 mg) hat eine Zusammensetzung von 74% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_5\text{H}_6]$, 15% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_6\text{H}_5]$ und 11% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_4\text{H}_7]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_5\text{H}_6]$): 160 mg (0.20 mmol, 66%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.40 (s, 6H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -3.6 (s, 5B, **B**Cl), -19.5 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 6B, **B**H).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{Cl}_5\text{H}_6]^{+}$: 294(<1), 295(>1), 296(1), 297(6), 298(18), 299(41), 300(70), 301(92), 302(100), 303(92), 304(72), 305(48), 306(29), 307(14), 308(7), 309(2), 310(1), 311(>1), 312(<1);

gefunden: 295(>1), 296(2), 297(6), 298(19), 299(42), 300(71), 301(93), 302(100), 303(92), 304(71), 305(47), 306(28), 307(13), 308(7), 309(2), 310(1), 311(>1).

Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_6\text{H}_5]$

190 mg $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.31 mmol) wurden mit 250 mg *N*-Chlorsuccinimid (1.88 mmol) in 10 mL Dichlormethan umgesetzt. Der isolierte farblose Feststoff (180 mg) hat eine Zusammensetzung von 78% $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_6\text{H}_5]$, 10% $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_7\text{H}_4]$ und 12% $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_5\text{H}_6]$.

Ausbeute ($[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_6\text{H}_5]$): 140 mg (0.17 mmol, 55%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{77}\text{B}_{11}\text{Cl}_6\text{N}_2$: C 46.82, H 9.46, N 3.41;

gefunden: C 46.47, H 9.37, N 3.64.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.47 (s, 5H, **B**H).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -4.8 (s, 6B, **B**Cl), -19.6 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 5B, **B**H).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_7\text{H}_4]$

510 mg $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.83 mmol) wurden mit 800 mg *N*-Chlorsuccinimid (5.99 mmol) in 25 mL Dichlormethan umgesetzt. Der isolierte weiße Feststoff (570 mg) hat eine Zusammensetzung von 71% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Cl}_7\text{H}_4]$ und 29% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_7\text{H}_4]$): 402 mg (0.47 mmol, 56%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{75,7}\text{B}_{11}\text{Cl}_{7,3}\text{N}_2$: C 44.38, H 8.81, N 3.23;

gefunden: C 44.26, H 8.72, N 3.10.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.55 (s, 4H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -5.9 (s, 7B, **B**Cl), -19.5 (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 140$ Hz, 4B, **BH**).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{Cl}_7\text{H}_4]^+ \cdot$: 362(<1), 363(<1), 364(1), 365(5), 366(12), 367(30), 368(54), 369(78), 370(96), 371(100), 372(91), 373(75), 374(55), 375(35), 376(21), 377(10), 378(6), 379(2), 380(1), 381(<1), 382(<1), 383(<1), 384(<1);

gefunden: 362(<1), 363(<1), 364(<1), 365(<1), 366(4), 367(16), 368(38), 369(65), 370(88), 371(100), 372(89), 373(68), 374(46), 375(47), 376(13), 377(11), 378(1), 379(<1), 380(<1), 381(<1), 382(<1), 383(<1), 384(<1).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$

190 mg $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.31 mmol) wurden mit 335 mg *N*-Chlorsuccinimid (2.50 mmol) in 10 mL Dichlormethan umgesetzt. Der isolierte farblose Feststoff (195 mg) hat eine Zusammensetzung von 79% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$, 8% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_7\text{H}_4]$ und 13% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$): 154 mg (0.17 mmol, 56%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.33 (s, 3H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -6.8 (s, 8B, **BCl**), -19.0 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = n$. b. (Überlappung), 3B, **BH**).

Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$

500 mg $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.83 mmol) wurden mit 985 mg *N*-Chlorsuccinimid (5.99 mmol) in 25 mL Dichlormethan umgesetzt. Der isolierte weiße Feststoff (580 mg) hat eine Zusammensetzung von 86% $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$, 11% $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$ und 3% $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]$.

Ausbeute ($[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$): 499 mg (0.54 mmol, 65%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{74,1}\text{B}_{11}\text{Cl}_{8,9}\text{N}_2$: C 41.68, H 8.10, N 3.04;

gefunden: C 42.43, H 8.33, N 3.15.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.83 (s, 2H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -7.4 (s, 9B, **BCl**), -18.1 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 147$ Hz, 2B, **BH**).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]^{\cdot-}$: 430(<1), 431(<1), 432(1), 433(3), 434(8), 435(20), 436(38), 437(60), 438(82), 439(96), 440(100), 441(93), 442(79), 443(59), 444(42), 445(25), 446(16), 447(8), 448(4), 449(2), 450(1), 451(<1), 452(<1), 453(<1), 454(<1);

gefunden: 429(<1), 430(<1), 431(<1), 432(<1), 433(1), 434(5), 435(19), 436(39), 437(62), 438(85), 439(98), 440(100), 441(97), 442(77), 443(59), 444(37), 445(21), 446(10), 447(4), 448(2), 449(2), 450(<1), 451(<1), 452(<1), 453(<1), 454 (<1).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]$

Abweichend von der Synthese aller weiteren teilchlorierten Spezies, wurde bei der Synthese des $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]^{2-}$ -Anions das Reaktionsgemisch nur 2 Stunden bei 0 °C und 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Reaktion wurden 950 mg des $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (1.55 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 mit 2.17 g *N*-Chlorsuccinimid (16.22 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Feststoff (1.2 g) enthält zu 76% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]$, zu 19% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$ und zu 5% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$.

Ausbeute($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]$): 912 mg (1.25 mmol, 61%).

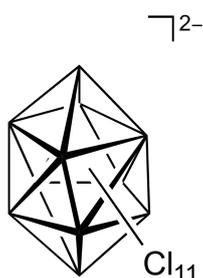
Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{73,2}\text{B}_{11}\text{Cl}_{9,8}\text{N}_2$: C 40.28, H 7.73, N 2.94;

gefunden: C 40.77, H 7.69, N 3.08.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 2.11 (s, 1H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -7.8 (s, 1B, **BCl**), -16.6 (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 10B, **BH**).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ mit *tert*-Butylhypochlorit



Zu einer unter Lichtausschluss vorgelegten auf 0 °C gekühlten Lösung aus 300 mg $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]$ (0.32 mmol) und 14 mL Acetonitril wurden 0.08 mL *tert*-Butylhypochlorit (0.68 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde erst 8.5 Stunden bei 0 °C und dann weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 2 mL Aceton gelöst. Das Produkt wurde durch Zugabe von 20 mL Wasser als hellgelber Feststoff gefällt. Der Feststoff (260 mg) wurde filtriert und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff zu 67% aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ und 33% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ besteht.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$): 174 mg (0.18 mmol, 57%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}\text{N}_2$: C 38.67, H 7.30, N 2.82;

gefunden: C 38.67, H 7.44, N 3.00.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -6.1 (s, 11B, **B**Cl).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{\text{+}}$: 498 (<1), 499 (<1), 500(<1), 501(2), 502(5), 503(13), 504(27), 505(45), 506(66), 507(85), 508(97), 509(100), 510(94), 511(80), 512(64), 513(46), 514(31), 515(19), 516(12), 517(6), 518(3), 519(1), 520(1), 521 (<1), 522 (<1), 523 (<1), 524 (<1);

gefunden: 498(<1), 499(<1), 500(<1), 501(<1), 502(<1), 503(2), 504(9), 505(26), 506(57), 507(77), 508(99), 509(100), 510(96), 511(67), 512(45), 513(27), 514(13), 515(3), 516(<1), 517(<1), 518(<1), 519(<1), 520(<1), 521(<1), 522(<1), 523(<1), 524(<1).

Hauptpeaks der Nebenspezies: $[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{\text{+}}$: 462 (85).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ mit *N*-Chlorsuccinimid

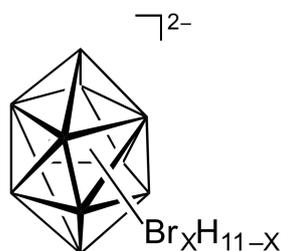
2.0 g $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (3.25 mmol) wurden in 60 mL CH_2Cl_2 gelöst auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren werden 8.62 g *N*-Chlorsuccinimid (64.54 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 0 °C und folgend 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum abgebrochen und der erhaltene Feststoff in 50 bis 100 mL Aceton gelöst. durch Zugabe von 500 mL Wasser wurde ein orangener Feststoff erhalten, der abfiltriert und mit ca. 100 mL Diethylether gewaschen wurde. Der so erhaltene gelbe Feststoff (2.65 g) wurde im Vakuum getrocknet. Das isolierte Produkt besteht zu 61% aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$, 27% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ und 12% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$): 1.62 g (1.64 mmol, 50%).

466(54), 467(32), 468(19), 469(8), 470(4), 471(1), 472(<1),
473(<1), 474(<1), 475(<1), 476(<1), 477(<1), 478(<1).

Hauptpeaks der Nebenspezies: [*closo*-B₁₁Cl₁₁]²⁻: 509 (3); [*n*Bu₄N][*closo*-B₁₀Cl₁₀]⁻: 705 (2).

Allgemeine Synthesevorschrift für die selektive Bromierung von Tetrabutylammonium-*closo*-undecaborat



$$X = 1-4$$

Das Tetrabutylammonium-*closo*-undecaborat wurde vorgelegt und in CH₂Cl₂ gelöst. Nachdem die Lösung auf 0 °C im Eisbad gekühlt wurde, erfolgte die Zugabe des *N*-Bromsuccinimids. Das Reaktionsgemisch wurde erst bei 0 °C oder -5 °C und folgend bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde daraufhin filtriert und auf wenige mL eingengt. Durch Zugabe von Diethylether wurde das Produkt ausgefällt, abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute wurde jeweils für die gewünschte Verbindung angegeben.

Synthese des [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁BrH₁₀]

103 mg [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁H₁₁] (0.16 mmol) wurden mit 33 mg *N*-Bromsuccinimid (0.18 mmol) in 7 mL Dichlormethan umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden bei 0 °C und weitere 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der isolierte gelbliche Feststoff (52 mg) hat eine Zusammensetzung von 42% [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁H₁₁], 34% [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁BrH₁₀], 15% [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁Br₂H₉] und 9% [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁Br₃H₈].

Ausbeute ([*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁BrH₁₀]): 18 mg (0.03 mmol, 19%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 1.22 (s, 10H, **BH**).

¹¹B-NMR (160.46, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -6.5 (s, 1B, **BBr**), -16.8 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = ? Hz (Überlagerung), 10B, **BH**).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_2\text{H}_9]$

102 mg $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.16 mmol) wurden in 7 mL Dichlormethan mit 62 mg *N*-Bromsuccinimid (0.35 mmol) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden bei 0 °C und weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der isolierte gelbliche Feststoff (74 mg) hat eine Zusammensetzung von 35% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_2\text{H}_9]$ und 65% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_3\text{H}_8]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_2\text{H}_9]$): 26 mg (0.03 mmol, 21%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.36 (s, 9H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -6.5 (s, 2B, **BBr**), -16.8 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 135$ Hz, 9B, **BH**).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_3\text{H}_8]$

103 mg $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.16 mmol) wurden in 7 mL Dichlormethan mit 92 mg *N*-Bromsuccinimid (0.52 mmol) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 21 Stunden bei -5 °C gerührt. Der isolierte gelbliche Feststoff (100 mg) hat eine Zusammensetzung von 80% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_3\text{H}_8]$, 9% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_2\text{H}_9]$ und 11% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_4\text{H}_7]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_3\text{H}_8]$): 24 mg (0.03 mmol, 18%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.47 (s, 8H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -6.4 (s, 3B, **BBr**), -17.1 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 139$ Hz, 8B, **BH**).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_4\text{H}_7]$

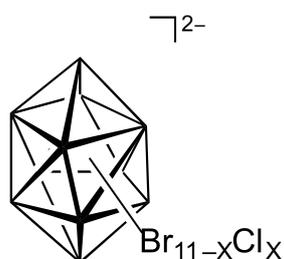
105 mg $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.17 mmol) Dichlormethan mit 125 mg *N*-Bromsuccinimid (0.70 mmol) wurden in 7 mL umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 21 Stunden bei -5 °C und 7 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der isolierte gelbliche Feststoff (97 mg) besteht zum größten Teil $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_4\text{H}_7]$. ^{11}B -NMR-spektroskopisch wurden noch weitere Borate detektiert, die nicht weiter zugeordnet werden konnten.

Ausbeute: nicht bestimmt.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.56 (s, 7H, **BH**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -6.5 (s, 4B, **BBr**), -17.5 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 140$ Hz, 7B, **BH**).

4.3.3 Bromierung teilchlorierter *closo*-Undecaborate



$$X = 1-6$$

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das Tetrabutylammonium-Salz des teilchlorierten *closo*-Undecaborats wurde in Dichlormethan gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Die Lösung wurde mit einer auf 0 °C gekühlten Brom/Dichlormethan-Lösung versetzt und fünf Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Durch Zugabe einer wässrigen Natriumsulfit-Lösung wurde ein Feststoff erhalten, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Der so isolierte hellgelbe Feststoff wurde daraufhin im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute wurde jeweils für die gewünschte Verbindung angegeben. Die Molarität und Ausbeute ist jeweils für das hauptsächlich vorliegende Edukt und Produkt angegeben.

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_5\text{Cl}_6]$

200 mg eines Gemisches aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_6\text{H}_5]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_7\text{H}_4]$ (80/20) (0.19 mmol) wurden in 12 mL Dichlormethan gelöst und mit 0.8 mL einer frisch hergestellten 1.95 molaren Brom/Dichlormethan-Lösung (1.58 mmol Br_2) versetzt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff (200 mg) besteht zu 80% aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Br}_5\text{Cl}_6]$ und zu 20% aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Br}_4\text{Cl}_7]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_5\text{Cl}_6]$): 160 mg (0.17 mmol, 90%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{B}_{11}\text{Br}_{4.8}\text{Cl}_{6.2}\text{N}_2$: C 31.15, H 5.88, N 2.27;

gefunden: C 30.71, H 5.84, N 3.02.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -5.0 (s, 6B, **B**Cl), -9.0 (s, 5B, **B**Br).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_4\text{Cl}_7]$

Die Reaktion wurde mit 200 mg eines Gemisches aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_7\text{H}_4]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$ (71/29) (0.17 mmol) in 12 mL Dichlormethan und 0.6 mL einer 1.95 molaren Brom/Dichlormethan-Lösung (1.23 mmol Br_2) durchgeführt. Der isolierte hellgelbe Feststoff (200 mg) besteht zu 71% aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Br}_4\text{Cl}_7]$ und zu 29% aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Br}_3\text{Cl}_8]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_4\text{Cl}_7]$): 142 mg (0.12 mmol, 71%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{B}_{11}\text{Br}_{3.7}\text{Cl}_{7.3}\text{N}_2$: C 33.17, H 6.26, N 2.42;

gefunden: C 32.69, H 6.21, N 2.50.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -5.3 (s, 7B, **B**Cl), -9.2 (s, 4B, **B**Br).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{Br}_4\text{Cl}_7]^+$: 675(<1), 676(<1), 677(<1), 678(1), 679(4), 680(9),
681(18), 682(31), 683(48), 684(67), 685(84), 686(96),
687(100), 688(96), 689(84), 690(69), 691(50), 692(36),
693(22), 694(13), 695(7), 696(4), 697(1), 698(1),
699(<1), 700(<1), 701(<1);

gefunden: 676(<1), 677(<1), 678(<1), 679(<1), 680(1),
681(8), 682(21), 683(38), 684(60), 685(81), 686(93),
687(100), 688(90), 689(79), 690(62), 691(39), 692(22),
693(11), 694(4), 695(1), 696(<1), 697(<1), 698(<1), 699 (<1),
700 (<1).

Hauptpeak der Nebenspezies: [*closo*-B₁₁Br₃Cl₈]⁻: 642 (53).

Synthese von [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁Br₃Cl₈]

200 mg eines Gemisches aus [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁Cl₈H₃] und [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁Cl₈H₃] (85/15) (0.20 mmol) wurden in 12 mL gelöst und mit 0.49 mL einer 1.95 molaren Brom/Dichlormethan-Lösung (0.70 mmol Br₂) versetzt. Der isolierte hellgelbe Feststoff (165 mg) besteht aus 85% [*n*Bu₄N]₂[B₁₁Br₃Cl₈] und 15% [*n*Bu₄N]₂[B₁₁Br₂Cl₉].

Ausbeute ([*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₁Br₃Cl₈]): 140 mg (0.13 mmol, 65%).

Elementaranalyse berechnet für C₃₂H₇₂B₁₁Br_{2.9}Cl_{8.1}N₂: C 34.30, H 6.48, N 2.50;

gefunden: C 33.82, H 6.42, N 2.53.

¹¹B-NMR (160.46, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -5.4 (s, 8B, **B**Cl), -9.4 (s, 3B, **B**Br).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für [B₁₁Br₃Cl₈H]⁻: 631(<1), 632(<1), 633(<1), 634(1), 635(2),
636(5), 637(12), 638(22), 639(38), 640(57), 641(76),
642(92), 643(100), 644(99), 645(91), 646(76), 647(59),
648(41), 649(28), 650(16), 651(10), 652(5), 653(2), 654(1),
655(<1), 656(<1), 657(<1), 658(<1);

gefunden: 631(<1), 632(<1), 633(<1), 634(<1), 635(1), 636(3),
637(13), 638(26), 639(46), 640(69), 641(85), 642(94),
643(100), 644(92), 645(72), 646(52), 647(32), 648(18),
649(8), 650(2), 651(<1), 652(<1), 653(<1), 654(<1), 655(<1),
656(<1).

Hauptpeak der Nebenspezies: [*closo*-B₁₁Br₂Cl₉]⁻: 598(12).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_2\text{Cl}_9]$

Die Synthese wurde mit 200 mg eines Gemisches aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{ClH}_{10}]$ (86/11/3) (0.19 mmol) in 12 mL Dichlormethan und 0.36 mL einer 1.95 molaren Brom/Dichlormethan-Lösung (0.70 mmol Br_2) durchgeführt. Der isolierte hellgelbe Feststoff (190 mg) besteht zu 86% aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Br}_2\text{Cl}_9]$, 11% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Br}_3\text{Cl}_8]$ und 3% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{BrCl}_{10}]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_2\text{Cl}_9]$): 163 mg (0.15 mmol, 79%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{B}_{11}\text{Br}_{2.1}\text{Cl}_{8.9}\text{N}_2$: C 35.38, H 6.68, N 2.58;
gefunden: C 35.40, H 6.76, N 2.65.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -5.6 (s, 9B, **B**Cl), -9.6 (s, 2B, **B**Br).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{Br}_2\text{Cl}_9]^{*-}$: 587(<1), 588(<1), 589(1), 590(3), 591(7), 592(15), 593(29), 594(47), 595(66), 596(84), 597(96), 598(100), 599(95), 600(82), 601(66), 602(49), 603(32), 604(21), 605(12), 606(7), 607(3), 608(2), 609(1), 610(<1), 611(<1), 612(<1);

gefunden: 587(<1), 588(<1), 589(<1), 590(<1), 591(1), 592(4), 593(14), 594(30), 595(54), 596(76), 597(97), 598(100), 599(93), 600(82), 601(55), 602(33), 603(18), 604(8), 605(2), 606(1), 607(<1), 608(<1), 609(<1), 610(<1), 611(<1), 612(<1).

Hauptpeak der Nebenspezies: $[\text{closo-B}_{11}\text{Br}_3\text{Cl}_8]^{*-}$: 642(7).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{BrCl}_{10}]$

510 mg eines Gemisches aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{10}\text{H}]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (83/12/5) (0.44 mmol) wurden in 25 mL Dichlormethan gelöst und mit 0.9 mL einer 1.17 molaren Brom/Dichlormethan-Lösung (1.04 mmol Br_2) versetzt. Der erhaltene

hellgelbe Feststoff (475 mg) hat eine Zusammensetzung von 83% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{BrCl}_{10}]$, 12% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ und 5% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{BrCl}_{10}]$): 394 mg (0.38 mmol, 86%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{B}_{11}\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{10.1}\text{N}_2$: C 37.37, H 7.06, N 2.72;

gefunden: C 38.17, H 7.17, N 2.94.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -5.9 (s, 10B, **B**Cl), -9.8 (s, 1B, **B**Br).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{BrCl}_{10}]^{\bullet-}$: 543(<1), 544(<1), 545(1), 546(4), 547(10), 548(21),
549(37), 550(56), 551(76), 552(92), 553(100), 554(97),
555(89), 556(74), 557(56), 558(40), 559(25), 560(16),
561(8), 562(5), 563(2), 564(1), 565(<1), 566(<1), 567(<1);

gefunden: 543(<1), 544(<1), 545(<1), 546(<1), 547(1), 548(8),
549(21), 550(42), 551(71), 552(89), 553(100), 554(97),
555(76), 556(57), 557(36), 558(21), 559(9), 560(3),
561(1), 562(<1), 563(<1), 564(<1), 565(<1), 566(<1), 567(<1).

Hauptpeak der Nebenspezies: $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]^{\bullet-}$: 509(15).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[B_{11}Cl_6HI_5]^-$: 959(<1), 960(1), 961(5), 962(15), 963(35), 964(62),
965(86), 966(100), 967(99), 968(85), 969(63), 970(43),
971(24), 972(13), 973(5), 974(3), 975(1), 976(<1);

gefunden: 959(<1), 960(1), 961(7), 962(29), 963(61), 964(87), 965(98),
966(100), 967(88), 968(62), 969(40), 970(17), 971(7), 972(1),
973(<1), 974(<1), 975(<1).

Hauptpeak der Nebenspezies: $[clos\text{-}B_{11}Cl_7I_4]^{*-}$: 876(37).

Synthese von $[nBu_4N]_2[clos\text{-}B_{11}Cl_7I_4]$

Die Reaktion wurde mit 150 mg eines Gemisches aus $[nBu_4N]_2[clos\text{-}B_{11}Cl_7H_4]$ und $[nBu_4N]_2[clos\text{-}B_{11}Cl_8H_3]$ (71/29) (0.13 mmol) und 370 mg Iod (1.46 mmol) in 12 ml Dichlormethan durchgeführt. Der isolierte hellgelbe Feststoff (120 mg) besteht aus 71% $[nBu_4N]_2[B_{11}Cl_7I_4]$ und 29% $[nBu_4N]_2[B_{11}Cl_8I_3]$.

Ausbeute ($[nBu_4N]_2[clos\text{-}B_{11}Cl_7I_4]$): 85 mg (0.06 mmol, 49%).

Elementaranalyse berechnet für $C_{32}H_{72}B_{11}Cl_{7.3}I_{3.7}N_2$: C 28.83, H 5.44, N 2.10;

gefunden: C 28.00, H 5.35, N 2.21.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -4.1 (s, 7B, **B**Cl), -17.8 (s, 4B, **B**I).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[B_{11}Cl_7I_4]^{*-}$: 868(<1), 869(1), 870(4), 871(12), 872(29), 873(52),
874(77), 875(94), 876(100), 877(92), 878(75), 879(55),
880(34), 881(21), 882(13), 883(4), 884(1), 885(<1), 886(<1),
887(<1);

gefunden: 868(<1), 869(<1), 870(1), 871(8), 872(44), 873(68),
874(96), 875(100), 876(88), 877(68), 878(48), 879(24),
880(12), 881(4), 882(1), 883(<1), 884(<1), 885(<1), 886(<1).

Hauptpeak der Nebenspezies: $[clos\text{-}B_{11}Cl_8I_3]^{*-}$: 783(45), $Na[clos\text{-}B_{11}Cl_7I_4]^-$: 897(16).

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{I}_3]$

150 mg eines Gemisches aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$ (85/15) (0.15 mmol) wurden in 8 mL Dichlormethan gelöst und mit 300 mg Iod (1.18 mmol) versetzt. Der hellgelbe Feststoff (170 mg) besteht aus 85% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Cl}_8\text{I}_3]$ und 15% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Cl}_9\text{I}_2]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{I}_3]$): 145 mg (0.12 mmol, 80%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{B}_{11}\text{Cl}_{8.1}\text{I}_{2.9}\text{N}_2$: C 30.64, H 5.79, N 2.23;

gefunden: C 30.40, H 5.71, N 2.31.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -4.6 (s, 8B, **B**Cl), -18.2 (s, 3B, **B**I).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{Cl}_8\text{I}_3]^{+}$: 774(<1), 775(<1), 776(1), 777(3), 778(10), 779(24), 780(45), 781(69), 782(89), 783(100), 784(9), 785(86), 786(68), 787(47), 788(31), 789(17), 790(10), 791(4), 792(2), 793(<1), 794(<1), 795(<1), 796(<1);

gefunden: 775(<1), 776(<1), 777(1), 778(7), 779(23), 780(46), 781(72), 782(91), 783(100), 784(99), 785(88), 786(70), 787(47), 788(30), 789(13), 790(6), 791(1), 792(<1), 793(<1), 794(<1), 795(<1), 796(<1).

Hauptpeak der Nebenspezies: $[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{I}_2]^{+}$: 692(20).

Synthese des $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{I}_2]$

150 mg eines Gemisches aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{H}_2]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{ClI}_9\text{H}_{10}]$ (86/11/3) (0.14 mmol) wurden in 8 mL Dichlormethan gelöst und mit 370 mg Iod (1.46 mmol) versetzt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff (120 mg) besteht zu 86% aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Cl}_9\text{I}_2]$, 11% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Cl}_8\text{I}_3]$ und 3% $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{ClI}_9\text{H}_{10}]$.

Ausbeute ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_9\text{I}_2]$): 103 mg (0.09 mmol, 64%).

Elementaranalyse berechnet für $C_{32}H_{72}B_{11}Cl_{8.9}I_{2.1}N_2$: C 32.46, H 6.13, N 2.37;
gefunden: C 32.48, H 6.11, N 2.47.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -5.1 (s, 8B, **B**Cl), -18.6 (s, 3B, **B**I).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[B_{11}Cl_9I_2]^{+}$: 682(<1), 683(<1), 684(1), 685(3), 686(8), 687(20),
688(38), 689(60), 690(82), 691(96), 692(100), 693(93),
694(79), 695(59), 696(42), 697(26), 698(16), 699(8),
700(4), 701(2), 702(1), 703(<1), 704(<1), 705(<1), 706 (<1);
gefunden: 682(<1), 683(<1), 684(<1), 685(1), 686(4), 687 (13),
688(31), 689(56), 690(82), 691(99), 692(100),
693(94), 694(74), 695(51), 696(36), 697(18), 698(9),
699(3), 700(2), 701(<1), 702(<1), 703(<1), 704(<1), 705(<1),
706(<1).

Hauptpeak der Nebenspezies: $[closo-B_{11}Cl_8I_3]^{+}$: 783(12), $Na[closo-B_{11}Cl_9I_2]^{-}$: 715(9).

Iodierung mit Iodchlorid

Synthese von $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{10}I]$

505 mg eines Gemisches aus $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{10}H]$ und $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{11}]$ (79/21) (0.41 mmol) wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst und mit 1.65 mL einer 0.49 molaren Iodchlorid-Lösung (0.81 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in wenig Aceton aufgenommen und das Produkt mit 200 mL Wasser gefällt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, erst mit einer Natriumsulfit-Lösung und folgend mit Wasser nachgewaschen. Der leicht gelbfarbene Feststoff (430 mg) wurde daraufhin im Vakuum getrocknet. Die isolierte Substanz setzt sich zu 79% aus dem $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{10}I]$ und zu 21% aus dem $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Cl_{11}]$ zusammen.

Ausbeute: 340 mg (0.32 mmol, 78%).

Elementaranalyse berechnet für $C_{32}H_{72}B_{11}Cl_{10.2}I_{0.8}N_2$: C 36.05, H 6.81, N 2.63;
gefunden: C 36.48, H 6.81, N 2.81.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -5.6 (s, 8B, **B**Cl), -19.0 (s, 3B, **B**I).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

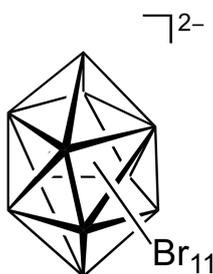
berechnet für $[B_{11}Cl_{10}I]^{-}$: 590(<1), 591(<1), 592(<1), 593(2), 594(7), 595(16),
596(32), 597(53), 598(74), 599(92), 600(100), 601(99),
602(88), 603(71), 604(53), 605(35), 606(23), 607(13),
608(7), 609(3), 610(2), 611(1), 612(<1), 613(<1), 614(<1),
615 (<1);

gefunden: 589(<1), 590(<1), 591(<1), 592(<1), 593(2), 594(7), 595 (18),
596(33), 597(54), 598(77), 599(92), 600(100), 601(98),
602(87), 603(70), 604(52), 605(34), 606(22), 607(12),
608(8), 609(3), 610(2), 611(1), 612(<1), 613(<1), 614 (<1),
615(<1).

Hauptpeak der Nebenspezies: $[closo-B_{11}Cl_{11}]^{-}$: 509(12).

4.3.5 Weitere Halogenierungen von Tetrabutylammonium-*closo*-undecaborat

Synthese von $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}Br_{11}]$

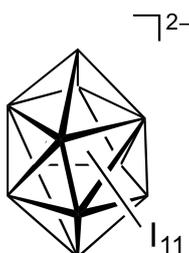


2.0 g $[nBu_4N]_2[closo-B_{11}H_{11}]$ (3.25 mmol) wurden in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurden 10 mL einer ebenfalls auf 0 °C gekühlten Br_2/CH_2Cl_2 -Lösung hinzugegeben (12.4 g Br_2 , 77.6 mmol). Die Lösung wurde für 2 Stunden bei 0 °C und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit einer wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung versetzt, bis die braune Lösung vollständig entfärbt wurde. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers

wurde das CH_2Cl_2 vollständig entfernt, der erhaltene gelbliche Feststoff abfiltriert und mit 100 mL Wasser nachgewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.
Ausbeute 3.8 g (2.56 mmol, 79%).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -7.5 (s, 11B, **BBr**).

Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{I}_{11}]$



106 mg $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0.17 mmol) wurden in 6 mL Dichlormethan gelöst und zu einer Lösung aus 835 mg Iod (3.31 mmol) und 4 mL Dichlormethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 55 Stunden gerührt. Daraufhin wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 mL Aceton gelöst. Durch Zugabe einer wässrigen Natriumsulfit-Lösung wurde ein hellgelber Feststoff erhalten, der im weiteren abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Neben dem $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{I}_{11}]$, das zu 95% erhalten wurde, enthält das Produkt noch 5% einer unbekanntes Spezies.

Ausbeute: 200 mg (0.10 mmol, 59%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{B}_{11}\text{I}_{11}\text{N}_2$:	C 19.22, H 3.63, N 1.40;
gefunden:	C 19.96, H 3.69, N 1.61.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -13.4 (s, 11B, **BI**).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{B}_{11}\text{I}_{11}]^+$: 1508(<1), 1509(<1), 1510(1), 1511(3), 1512(13), 1513(37),
1514(74), 1515(100), 1516(81), 1517(30);

gefunden: 1508(<1), 1509(<1), 1510(<1), 1511(<1), 1512(5), 1513 (25),
1514(66), 1515(100), 1516(81), 1517(24).

Hauptpeaks der Nebenspezies: $\text{Na}[\text{closo-B}_{11}\text{I}_{11}]^-$: 1538 (29), $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{closo-B}_{11}\text{I}_{11}]^-$: 1757(3).

4.3.6 Halogenierung des 2-Cyano-*closo*-undecaborats

Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]$

1.9 g des $\text{K}_2[2\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]$ (8.72 mmol) wurden in 30 mL Wasser gelöst und unter Rühren wurden 13 g einer wässrigen $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$ -Lösung (20.04 mmol, 40 gew.-%) langsam hinzugegeben. Der erhaltene leicht farblose Feststoff wurde daraufhin abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 4.5 g (7.03 mmol, 82%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{82}\text{B}_{11}\text{N}_3$: C 61.94, H 12.92, N 6.57;

gefunden: C 59.50, H 12.20, N 6.24.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 1.15 (s, 10H, **BH1** und **BH3–BH11**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 138.26 (q, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 89$ Hz, 1C, **CN**).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): –15.3 (s, 1B, **B2**), –16.3 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 133$ Hz, 10B, **B1** und **B3–B11**).

Umsetzung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]$ mit *N*-Chlorsuccinimid

4.35 g *N*-Chlorsuccinimid wurden zu einer Lösung von 1.00 g $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]$ (1.50 mmol) wurden in 15 mL CH_2Cl_2 bei 0 °C hinzugegeben. Die Lösung wurde weitere 8 Stunden bei 0 °C und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 mL Aceton aufgenommen. Durch Zugabe von 50 mL bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: nicht bestimmt.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): –5.3 (s, 10B, **B1** und **B2–B1**), –7.1, –17.5 (s, 10B, **B2**), –19.6.

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{CHB}_{11}\text{BCl}_{10}\text{N}]^-$:

491(<1), 492(<1), 493(2), 494(6), 495(16), 496(32),
497(53), 498(74), 499(92), 500(100), 501(99), 502(88),
503(71), 504(54), 505(36), 506(23), 507(13), 508(7),
509(3), 510(2), 511(1), 512(<1), 513(<1);

gefunden:

491(<1), 492(<1), 493(2), 494(6), 495(16), 496(32),
497(53), 498(74), 499(92), 500(100), 501(99), 502(88),
503(71), 504(54), 505(36), 506(14), 507(13), 508(7).

Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{Br}_{10}]$

900 mg Brom (17.38 mmol) wurden in 8 mL CH_2Cl_2 gelöst und auf 0 °C gekühlt. Diese Lösung wurde langsam zu einer Lösung von 557 mg $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[2\text{-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]$ (0.89 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 bei 0 °C hinzugegeben. Die Lösung wurde weitere 2 Stunden bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde eine wässrige Natriumthiosulfat-Lösung hinzugegeben, bis die braune Lösung vollständig entfärbt war. Das CH_2Cl_2 wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vollständig entfernt, die erhaltene Feststoff filtriert und mit 50 mL Wasser gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde daraufhin im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 1.08 g (0.72 mmol, 85%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{82}\text{B}_{11}\text{N}_3$: C 27.74, H 5.08, N 2.94;

gefunden: C 27.31, H 5.01, N 3.14.

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -7.5 (s, 10B, **B1** und **B3-B11**), -8.8, -12.9 (s, 10B, **B2**), -15.7.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 128.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 108$ Hz, 1C, **CN**).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

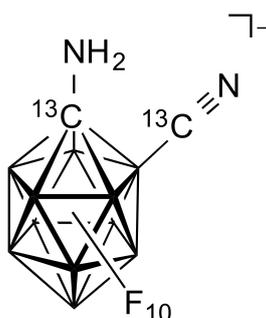
berechnet für $[\text{CB}_{11}\text{Br}_{10}\text{N}]^+$:

931(<1), 932(<1), 933(<1), 934 (2), 935(4), 936(8), 937(16),
938(26), 939(41), 940(57), 941(74), 942(89), 943(98),
944(100), 945(94), 946(82), 947(65), 948(49), 949(32),
950(20), 951(10), 952(6), 953(2), 954(1), 955(<1), 956(<1);

gefunden: 934 (1), 935(4), 936(9), 937(18), 938(30), 939(44), 940(63),
941(79), 942(91), 943(97), 944(100), 945(94), 946(86),
947(67), 948(51), 949(34), 950(22), 951(11), 952(6), 953(1).

4.3.7 Synthese halogenerter 1-Aminocarba-*closo*-dodecaborate

Synthese von [Et₄N][1-H₂N-2-N¹³C-*closo*-1-¹³CB₁₁F₁₀]



30 mg K₂[3-N¹³C-B₁₁F₁₀] (0.07 mmol) wurden in 10 mL Aceton gelöst und unter Rühren mit 100 mg [Et₄N]Cl (0.60 mmol) versetzt. Das Lösemittel wurde im Anschluss vollständig entfernt und der Rückstand mit Acetonitril extrahiert. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vollständig eingeeengt. Der Rückstand wurde in 0.5 mL Trimethylsilylcyanid (angereichert mit ¹³C-Isotop) suspendiert und das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf 100 °C erwärmt. Nach vollständigem Umsatz wurde das Trimethylsilylcyanid im Vakuum entfernt und der Feststoff mit Acetonitril extrahiert. Durch Kristallisation aus Acetonitril und Diethylether wurden Kristalle erhalten.

Ausbeute: 5 mg (0.01 mmol, 15%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 2.68 (s, 1H, NH₂).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 117.2 (q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 105 Hz, 1C, CN), 40.1 (bs, 1C, C_{Cluster}).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -8.9 (s, 1B, **B12**), -12.7 (s, 1B, **B9**), -14.6 (s, 2B, **B7** und **B11**), -16.2 (s, 2B, **B3** und **B6**), -17.2 (s, 4B, **B3–B6**), -39.4 (d, ¹J(¹³C,¹¹B) = 101 Hz, 1B, **B2**).

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -242.7 (q, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 60 Hz, 1F, **BF12**), -247.8 (q, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 47 Hz, 2F, **BF4** und **BF5**), -252.4 (q, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 60 Hz, 1F, **BF9**), -255.4 (q,

$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49 \text{ Hz}$, 2F, **BF8** und **BF10**), $-256.4 \text{ (q, } ^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 53 \text{ Hz}$, 2F, **BF3** und **BF6**), $-262.2 \text{ (q, } ^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 51 \text{ Hz}$, 2F, **BF7** und **BF11**).

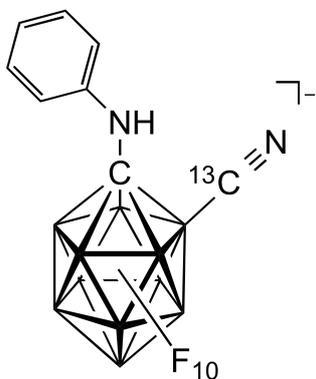
Die Zuordnung der in den ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren beobachteten Signale wird durch die in DFT-Rechnungen ermittelten Ergebnisse unterstützt.

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{11}\text{F}_{10}\text{N}_2]^-$: 358(<1), 359(3), 360(12), 361(36), 362(74), 363(100),
364 (82), 365 (32), 366 (1);

gefunden: 359(1), 360(7), 361(33), 362(73), 363(100), 364(80),
365 (26).

Umsetzung von $\text{K}_2[3\text{-N}^{13}\text{C-closo-CB}_{11}\text{F}_{10}]$ mit Phenylisocyanid



30 mg $\text{K}_2[3\text{-NC-closo-CB}_{11}\text{F}_{10}]$ (0.07 mmol) wurden in einem NMR-Rohr mit Young-Ventil in 0.5 mL THF- d_8 gelöst und mit 0.1 ml Phenylisocyanid versetzt (0.97 mmol) und nach 5 Stunden bei Raumtemperatur umfassend NMR-spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: nicht bestimmt.

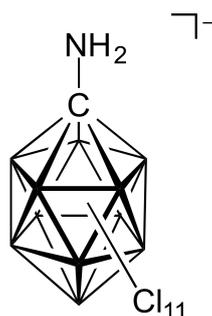
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 7.28–7.24 (m, 2H, *m*-CH (Ph)), 7.17–7.13(m, 2H, *o*-CH (Ph)), 7.03–6.98 (m, 1H, *p*-CH (Ph)), 5.29 (s, 1H, NH).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 141.7 (s, 1C, *i*-C (Ph)), 127.9 (s, 2C, *o*-C (Ph)), 125.6 (s, 2C, *m*-C (Ph)), 124.2 (s, 1C, *p*-C (Ph)), 117.4 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 105 \text{ Hz}$, 1C, CN), 41.5 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -8.4 (s, 1B, **B12**), -13.5 (s, 1B, **B9**), -14.4 (s, 2B, **B7** und **B11**), -16.1 (s, 2B, **B3** und **B6**), -16.4 (s, 2B, **B8** und **B10**), -17.0 (s, 2B, **B4** und **B5**), -38.5 (d, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 94$ Hz, 1B, **B2**).

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -241.1 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 60$ Hz, 1F, **BF12**), -243.9 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 44$ Hz, 2F, **BF4** und **BF5**), -250.8 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 46$ Hz, 2F, **BF8** und **BF10**), -252.5 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 60$ Hz, 1F, **BF9**), -256.1 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 50$ Hz, 2F, **BF3** und **BF6**), -261.9 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 50$ Hz, 2F, **BF7** und **BF11**).

Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$



1.83 g eines Gemisches aus $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ und $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (62/38) (1.15 mmol) wurden in 15 mL Trimethylsilylcyano suspendiert und 72 Stunden lang bei 110 °C gerührt. Das Trimethylsilylcyano wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 mL Dichlormethan gelöst. Daraufhin wurden 50 mL Chloroform zugegeben und der entstandene Feststoff (690 mg $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$) abfiltriert. Das Filtrat wurde dann mit einer wässrigen K_2CO_3 -Lösung versetzt und eine halbe Stunde stark gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde unter verminderten Druck eingeeengt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Durch Zugabe von 30 mL 7%iger Salzsäure, 40 mL Methanol und 50 mL Diethylether wurde der erhaltene Rückstand gelöst. Die Lösung wurde eine halbe Stunde gerührt. Die etherische Phase wurde abgetrennt und das Wasser-Methanol-Gemisch drei mal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Zugabe von 50 mL wässriger KOH-Lösung wurden unter Rühren 3.64 g einer wässrigen $[\text{Et}_4\text{N}]\text{OH}$ -Lösung (4.9 mmol, 20 Gew.-%) zugetropft. Der erhaltene beige Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 470 mg (0.71 mmol, 62%).

Elementaranalyse berechnet für $C_9H_{22}B_{11}Cl_{11}N_2$: C 16.20, H 3.32, N 4.20;
gefunden: C 16.81, H 3.33, N 4.53.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 2.57 (s, 2H, NH_2).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 67.3 (s, 1C, **C**_{cluster}).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -5.8 (s, 1B, **B12Cl**), -12.0 (s, 10B, **B2Cl-B11Cl**).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[C_7H_6B_{11}Cl_{11}N]^-$: 527(<1), 528(<1), 529(2), 530(5), 531(13), 532(27),
533(45), 534(66), 535(85), 536(97), 537(100), 538(94),
539(80), 540(64), 541(46), 542(32), 543(19), 544(12),
545(6), 546(3), 547(1), 548(1), 549(<1), 550(<1);
gefunden: 527(2), 528(3), 529(4), 530(8), 531(18), 532(38),
533(59), 534(77), 535(93), 536(100), 537(100),
538(96), 539(84), 540(69), 541(50), 542(35), 543(21),
544(11), 545(5), 546(3), 547(1), 548(<1).

Synthese von $Cs[1-H_2N-closo-1-CB_{11}Cl_{11}]$

210 mg $[Et_4N][1-H_2N-closo-CB_{11}Cl_{11}]$ (0.31 mmol) wurden in 20 mL 7%iger wässriger HCl aufgenommen und über 20 Minuten gerührt. Daraufhin wurde die wässrige Phase mit Et_2O (4x40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers auf wenige mL eingeeengt. Zu dieser Lösung wurden 20 mL Wasser gegeben und der restliche Ether im Vakuum entfernt. 5 mL einer $CsCl$ -Lösung (212 mg, 1.25 mmol) wurden zugegeben und die Lösung 10 Minuten auf 5 °C gekühlt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 60 mg (0.09 mmol, 29%).

Elementaranalyse berechnet für $CH_2B_{11}Cl_{11}CsN$: C 1.79, H 0.14, N 2.09;
gefunden: C 2.69, H 0.20, N 2.16.

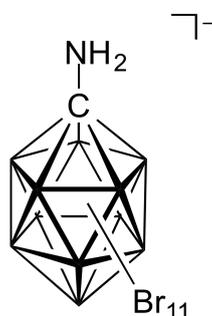
$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 2.59 (s, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 67.4 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -5.8 (s, 1B, B_{12}Cl), -12.0 (s, 10B, $\text{B}_2\text{Cl}-\text{B}_{11}\text{Cl}$).

^{15}N -NMR (50.67 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 356.9 (s, 1N, NH).

Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]$



670 mg $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{B}_{11}\text{Br}_{11}]$ (0.45 mmol) wurden in 5 mL Trimethylsilylcyanid suspendiert und 14 Tage bei 110 °C gerührt, bis der Feststoff vollständig in Lösung ging. Das Lösemittel wurde daraufhin vollständig im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in 50 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und mit einer wässrigen K_2CO_3 -Lösung eine halbe Stunde lang stark gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und das CH_2Cl_2 vollständig im Vakuum entfernt. Danach wurde der Rückstand in einer Mischung aus 7%iger HCl und Methanol (25 mL/30 mL) aufgenommen. Zu der Lösung wurden 50 mL Et_2O zugegeben. Die etherische Phase wurde nach einer halben Stunde Rühren separiert und die wässrige Phase noch weitere drei mal mit je 50 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden daraufhin mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und auf wenige mL eingengt. Nach Zugabe von 50 mL einer wässrigen KOH -Lösung wurde das restliche Et_2O entfernt und die Lösung filtriert. Durch Zugabe von 1.3 g einer wässrigen $[\text{Et}_4\text{N}]\text{OH}$ -Lösung (1.76 mmol, 20 Gew.-%) wurde unter Rühren ein weißer Feststoff erhalten, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 140 mg (0.12 mmol, 27%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{CH}_2\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}\text{CsN}$: C 9.35, H 1.92, N 2.42;

gefunden: C 11.31, H 1.70, N 3.39.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 2.72 (s, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 72.8 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -6.8 (s, 1B, B_{12}Br), -11.9 (s, 10B, $\text{B}_2\text{Br}-\text{B}_{11}\text{Br}$).

^{15}N -NMR (50.67 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 343.6 (s, 1N, NH).

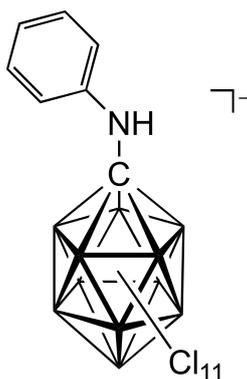
MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{CH}_2\text{B}_{11}\text{Br}_{11}\text{N}]^-$: 1013(<1), 1014(<1), 1015(1), 1016(2), 1017(5), 1018(10), 1019(18), 1020(29), 1021(44), 1022(60), 1023(76), 1024(90), 1025(98), 1026(100), 1027(95), 1028(83), 1029(68), 1030(50), 1031(36), 1032(22), 1033(13), 1034(6), 1035(3), 1036(1), 1037(<1), 1038(<1);

gefunden: 1017(1), 1018(4), 1019(13), 1020(18), 1021(39), 1022(57), 1023(73), 1024(93), 1025(95), 1026(100), 1027(91), 1028(77), 1029(67), 1030(44), 1031(26), 1032(15), 1033(5), 1034(1).

Hauptpeak der Nebenspezies: $[1\text{-H}_2\text{N-X-NC-closo-B}_{11}\text{Br}_{11}]^-$: 972(7).

Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-PhHN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$



1.60 g eines Gemisches aus $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_{11}]$ und $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (66/34) (1.07 mmol) wurden in 7 mL Acetonitril gelöst und mit 0.68 mL Phenylisocyanid (6.6 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach erfolgter Umsetzung wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von 40 mL Chloroform $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (535 mg) als Feststoff gefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat vollständig eingeeengt. Der Rückstand wurde daraufhin in wenig Aceton gelöst. Durch Zugabe von Wasser wurde das Rohprodukt als brauner Feststoff erhalten. Das Aceton wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Feststoff filtriert und im Vakuum getrocknet.

Die Substanz wurde in einem Gemisch aus 40 mL Methanol und 20 mL einer 7%igen HCl suspendiert. Durch Zugabe von Diethylether wurde der Feststoff gelöst und das zweiphasige System weitere 30 Minuten gerührt. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase Diethylether (4x50 mL) extrahiert. Die etherischen Phasen wurden vereinigt, mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingeeengt und mit 50 mL einer wässrigen KOH-Lösung versetzt. Der Ether wurde vollständig entfernt, die erhaltene Suspension nochmals filtriert und unter Rühren mit 2.37 g einer wässrigen [Et₄N]OH-Lösung (3.22 mmol, 20 Gew.-%) versetzt. Der erhaltene beige Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 460 mg (0.62 mmol, 58%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 7.46–7.42 (m, 2H, *o*-CH (Ph)), 7.22–7.19 (m, 3H, *m*- und *p*-CH (Ph)), 4.59 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 138.8 (s, 1C, *i*-C (Ph)), 131.5 (s, 2C, *o*-C (Ph)), 128.3 (s, 2C, *m*-C (Ph)), 127.2 (s, 1C, *p*-C (Ph)). 66.6 (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.46, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): –5.2 (s, 1B, **B12Cl**), –11.6 (s, 10B, **B2Cl–B11Cl**).

¹⁵N-NMR (50.67 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 324.1 (d, ¹J(¹⁵N, ¹³C) = 97 Hz, 1N, NH).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit):

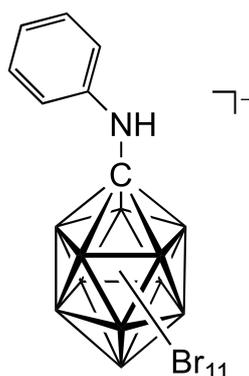
berechnet für [C₇H₆B₁₁Cl₁₁N]⁺:

603(<1), 604(<1), 605(2), 606(5), 607(13), 608(26),
609(44), 610(65), 611(84), 612(96), 613(100), 614(94),
615(81), 616(65), 617(47), 618(33), 619(20),
620(12), 621(6), 622(3), 623(1), 624(1), 625(<1),
626(<1);

gefunden:

604(<1), 605(1), 606(4), 607(12), 608(26), 609(48),
610(68), 611(86), 612(96), 613(100), 614(95), 615(81),
616(67), 617(49), 618(33), 619(19), 620(11), 621(6),
622(3), 623(1), 624(<1), 625(<1), 626(<1).

Synthese von [Et₄N][1-PhHN-*clos*-1-CB₁₁Br₁₁]



1.19 g [*n*Bu₄N]₂[*clos*-B₁₁Br₁₁] (0.80 mmol) wurden in 7 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde im Anschluss mit 0.25 mL Phenylisocyanid (2.41 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Aceton gelöst. Durch Zugabe von Wasser wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten. Das Aceton wurde daraufhin unter vermindertem Druck entfernt, der Feststoff filtriert und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene braune Feststoff wurde in einem Gemisch aus 7%iger Salzsäure (25 mL) und Methanol (30 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde mit 50 mL Diethylether versetzt und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die etherische Phase abgetrennt und das saure Wasser-Methanol-Gemisch mit Diethylether (3x50 mL) extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck auf wenige mL eingeeengt. Zu der etherischen Lösung wurden nun 20 mL einer verdünnten Kaliumhydroxid-Lösung gegeben und der restliche Ether vollständig im Vakuum entfernt. Die Lösung wurde anschließend filtriert und das Filtrat unter Rühren mit 1.2 g einer wässrigen [Et₄N]OH-Lösung (1.63 mmol, 20 Gew.-%) versetzt. Der erhaltene beige Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 530 mg (0.43 mmol, 54%).

Elementaranalyse berechnet für C₁₅H₂₆B₁₁Br₁₁N₂: C 14.62, H 2.13, N 2.27;
 gefunden: C 15.63, H 2.16, N 2.23.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 7.61–7.57 (m, 2H, *o*-CH (Ph)), 7.20–7.14 (m, 3H, *m*- und *p*-CH (Ph)), 4.58 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 138.2 (s, 1C, *i*-C (Ph)), 132.7 (s, 2C, *o*-C (Ph)), 127.8 (s, 2C, *m*-C (Ph)), 127.3 (s, 1C, *p*-C (Ph)), 71.7 (s, 1C, C_{cluster}).

^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -6.0 (s, 1B, **B12Br**), -11.6 (s, 10B, **B2Br–B11Br**).

^{15}N -NMR (50.67 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 314.0 (d, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 97$ Hz, 1N, NH).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_6\text{B}_{11}\text{Br}_{11}\text{N}]^-$: 1089(<1), 1090(<1), 1091(1), 1092(2), 1093(5),
1094(10), 1095(18), 1096(29), 1097(43), 1098(59),
1099(75), 1100(89), 1101(98), 1102(100), 1103(95),
1104(84), 1105(69), 1106(51), 1107(37), 1108(23),
1109(14), 1110(7), 1111(4), 1112(1), 1113(<1),
1114(<1);

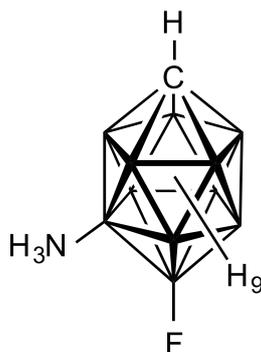
gefunden: 1091(<1), 1092(1), 1093(4), 1094(8), 1095(16),
1096(29), 1097(47), 1098(62), 1099(78), 1100(90),
1101(98), 1102(100), 1103(92), 1104(85), 1105(68),
1106(53), 1107(37), 1108(23), 1109(15), 1110(8),
1111(4), 1112(<1).

4.3.8 Synthese von Carba-*closo*-dodecaboraten mit einer an Bor gebundenen Ammonio- oder Amino-Gruppe

In einem 100 mL Kolben wurde $\text{Cs}[7\text{-I-12-X-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ ($\text{X} = \text{F, Cl}$) vorgelegt und zusammen mit 10 Äquivalenten $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, 8 Mol-% 2-(dicyclohexylphosphanyl)biphenyl und 2 Mol-% $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)) in 7 mL THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin mit Hilfe einer Mikrowelle [CEM Discover S-Klasse Plus (SP)] auf 55 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit 100 mL Wasser versetzt. Das THF wurde unter verminderten Druck entfernt und die wässrige Suspension filtriert. Unter Rühren wurden 4 Äquivalente einer wässrigen $[\text{Et}_3\text{N}]\text{OH}$ -Lösung (20 Gew.-%) langsam zum Filtrat zugegeben und der erhaltene weiße Feststoff filtriert. Anschließend wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde dann in 20 mL einer 7%igen Salzsäure gerührt und nach 20 Minuten wurden 30 mL Diethylether zugegeben. Die etherische Phase wurde dann abgetrennt und die wässrige Lösung mit Diethylether (3x30 mL) extrahiert. Die separierten etherischen Phasen wurden vereinigt und mit MgSO_4 getrocknet. Daraufhin wurde das MgSO_4 abfiltriert und die Lösung auf wenige mL eingeeengt. Die etherische Phase wurde mit 150

mL Hexan versetzt und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde isoliert und getrocknet. Zur Überführung in das Tetraethylammonium-Salz wurde der Feststoff in wässriger KOH gelöst und durch Zutropfen von zwei Äquivalenten einer wässrigen Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (20 Gew.-%) gefällt. Der weiße Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Synthese von 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀



300 mg Cs[7-I-12-F-*closo*-CB₁₁H₁₀] (0.72 mmol), 20 mg 2-(Dicyclohexylphosphanyl)biphenyl (0.057 mmol), 13 mg [Pd₂(dba)₃] (0.014 mmol), 1.196 g Li[N(SiMe₃)₂] (7.15 mmol) wurden vorgelegt und in 7 mL THF gelöst. Nach Umkristallisation aus Diethylether/Hexan wurde ein Feststoff mit der Zusammensetzung 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀·Et₂O erhalten.

Ausbeute: 98 mg (0.39 mmol, 55%).

Elementaranalyse berechnet für C₅H₂₀B₁₁FNO: C 23.91, H 9.23, N 5.58;

gefunden: C 23.99, H 9.95, N 6.97.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 5.47 (bt, ¹J(¹⁴N,¹H) = 49.4 Hz, (¹⁵N Satelliten: d, ¹J(¹⁵N,¹H) = 71.4 Hz), 3H, NH₃), 2.33 (unaufgelöstes pseudo-sextet, 1H, C_{cluster}H), 1.81 (s, 2H, BH₂ und BH₃), 1.78 (s, 2H, BH₈ und BH₁₁ oder BH₉ und BH₁₀), 1.68 (s, 2H, BH₈ und BH₁₁ oder BH₉ und BH₁₀), 1.47 (s, 2H, BH₄ und BH₆), 1.44 (s, 1H, BH₅).

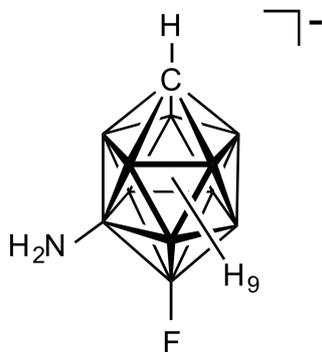
¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 37.2 (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 12.2 (s, 1B, B₁₂), -8.2 (s, 1B, B₇), -15.5 (d, ¹J(¹¹B,¹H) ≈ 140 Hz, 4B, B₈–B₁₁), -19.4 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = n. b. (Überlappung), 2B, B₂ und B₃), -20.6 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = n. b. (Überlappung), 2B, B₄ und B₆), -21.4 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = n. b. (Überlappung), 1B, B₅).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.68 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -363.4 (s, 1N, NH_3).

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -196.7 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 62$ Hz, 1F, BF).

Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][7\text{-H}_2\text{N-12-F-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$



98 mg 7- H_3N -12-F-closo- $\text{CB}_{11}\text{H}_{10}$ (0.39 mmol) wurden in 20 mL wässriger KOH gelöst und 570 mg einer wässrigen $[\text{Et}_4\text{N}]\text{OH}$ -Lösung (0.78 mmol, 20 Gew.-%) zugegeben. Der erhaltene Niederschlag hat eine Zusammensetzung von 85% des $[\text{Et}_4\text{N}]$ -Salzes und 15% des eingesetzten Edukts.

Ausbeute: 101 mg (0.35 mmol, 90%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 2.09 (pseudo-sextet, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) \approx 3$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{H}$), 1.61 (s, 2H, **BH2** und **BH3**), 1.60 (s, 2H, **BH8** und **BH11**), 1.52 (s, 2H, **BH9** und **BH10**), 1.32 (s, 2H, **BH4** und **BH6**), ca. 1.2 (s, 1H, **BH5**), das Signal des NH_2/NH_3 wird nicht beobachtet.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 35.7 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 12.4 (s, 1B, **B12**), -2.1 (s, 1B, **B7**), -15.1 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 137$ Hz, 2B, **B8** und **B11**), -16.5 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 141$ Hz, 2B, **B9** und **B10**), -19.3 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 154$ Hz, 2B, **B2** und **B3**), -21.7 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 155$ Hz, 2B, **B4** und **B6**), -24.8 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 153$ Hz, 1B, **B5**).

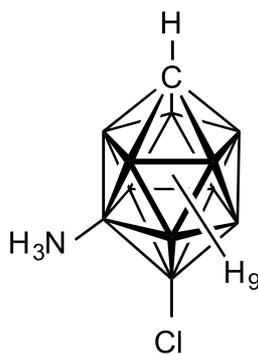
^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -195.8 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 60.4$ Hz, 1F, BF).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{CH}_{12}\text{B}_{11}\text{FN}]^-$: 170(<1), 171(1), 172(3), 173(13), 174(36), 175(74), 176(100), 177(82), 178(31), 179(1);

gefunden: 170(3), 171(10), 172(18), 173(26), 174(47), 175(85), 176(100), 177(85), 178(35), 179(2).

Synthese von 7-H₃N-12-Cl-*closo*-1-CB₁₁H₁₀



185 mg Cs[7-I-12-Cl-*closo*-CB₁₁H₁₀] (0.424 mmol), 12 mg 2-(Dicyclohexylphosphanyl)biphenyl (0.035 mmol), 8 mg [Pd₂(dba)₃] (0.009 mmol), 710 mg Li[N(SiMe₃)₂] (4.24 mmol) wurden vorgelegt und in 7 mL THF gelöst. Nach Umkristallisation aus Diethylether/Hexan wurde ein Feststoff mit der Zusammensetzung 7-H₃N-12-Cl-*closo*-1-CB₁₁H₁₀·0.4 Et₂O erhalten.

Ausbeute: 64 mg (0.29 mmol, 68%).

Elementaranalyse berechnet für C_{2.6}H₁₇B₁₁ClNO_{0.4}: C 13.99, H 7.68, N 6.28;

gefunden: C 14.16, H 6.24, N 4.64.

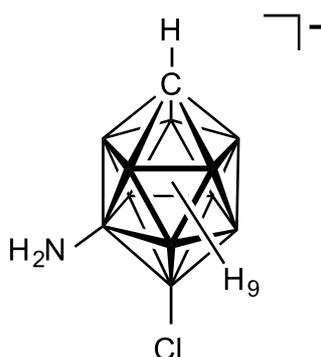
¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 5.55 (bt, ¹J(¹⁴N, ¹H) = 48.6 Hz, (¹⁵N Satelliten: d, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 72 Hz), 3H, NH₃), 2.33 (pseudo-sextet, 1H, C_{Cluster}H), ca. 1.9 (s, 2H, BH₂ und BH₃), 1.81 (s, 2H, BH₈ und BH₁₁ oder BH₉ und BH₁₀), 1.78 (s, 2H, BH₈ und BH₁₁ oder BH₉ und BH₁₀), 1.54 (s, 2H, BH₄ und BH₆), 1.52 (s, 1H, BH₅).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 43.72(s, 1C, C_{Cluster}).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 2.5 (s, 1B, B₁₂), -6.7 (s, 1B, B₇), -13.2 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) ≈ 140 Hz, 4B, B₈–B₁₁), -17.9 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = n. b. (Überlappung), 2B, B₂ und B₃), -18.7 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = n. b. (Überlappung), 2B, B₄ und B₆), -19.6 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = n. b. (Überlappung), 1B, B₅).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.68 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -365.2 (s, 1N, NH₃).

Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][7\text{-H}_2\text{N-12-Cl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$



64 mg 7-H₃N-12-Cl-closo-1-CB₁₁H₁₀ (0.29 mmol) wurden in 20 mL wässriger KOH gelöst und 430 mg einer 20 [Et₄N]OH-Lösung (0.58 mmol, 20 Gew.-%) hinzugegeben. Der erhaltene Niederschlag hat eine Zusammensetzung von 90 % des [Et₄N]-Salzes und 10 % des eingesetzten Edukts.

Ausbeute: 80 mg (0.26 mmol, 90%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 2.33 (pseudo-sextet, ³J(¹H,¹H) = 3.4 Hz, 1H, C_{Cluster}H), ca. 1.69 (s, 2H, BH2 und BH3), 1.62 (s, 2H, BH8 und BH11), 1.59 (s, 2H, BH9 und BH10), 1.42 (s, 2H, BH4 und BH6), 1.27 (s, 1H, BH5), das Signal des NH₂/NH₃ wird nicht beobachtet.

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 41.4 (s, 1C, C_{Cluster}).

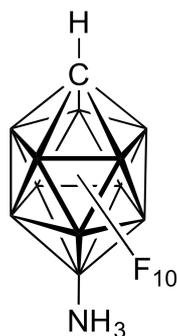
¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 2.7 (s, 1B, B12), 0.5 (s, 1B, B7), -12.7 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 137 Hz, 2B, B8 und B11), -14.7 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 143 Hz, 2B, B9 und B10), -17.9 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 150 Hz, 2B, B2 und B3), -20.1 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 153 Hz, 2B, B4 und B6), -23.9 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 155 Hz, 1B, B5).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für [CH₁₂B₁₁ClN]⁻: 187(1), 188(3), 189(13), 190(37), 191(75), 192(100), 193(81),
194(31), 195(26), 196(10);

gefunden: 187(<1), 188(3), 189(7), 190(29), 191(68), 192(100), 193(93),
194(57), 195(9), 196(4).

Synthese von 12-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



150 mg 12-H₃N-*closo*-CB₁₁H₁₁ (0.94 mmol) wurden in 20 mL einer wässrigen KOH-Lösung (1.00 g, 17.8 mmol) gelöst. Unter Rühren wurden 0.6 mL Dimethylsulfat (6.32 mmol) langsam zugetropft. Nach zwei Stunden wurde die Lösung filtriert und der ausgefallene weiße Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.80 mg (0.40 mmol, 42%).

Elementaranalyse berechnet für C₄H₂₀B₁₁N: C 23.89, H 10.02, N 6.96;

gefunden: C 23.99, H 9.95, N 6.97.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 2.77 (s, 9H, N(CH₃)₃), 2.56 (sextet, ³J(¹H,¹H) = 3.5 Hz, 1H, C_{cluster}H), 1.79 (s, 5H, BH₇–BH₁₁), 1.71 (s, 5H, BH₂–BH₆).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 55.6 (s, 3C, N(CH₃)₃), 47.7 (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.46, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 6.9 (s, 1B, **B12**), –14.8 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 140 Hz, 5B, **B7–B12**), –17.2 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 156 Hz, 5B, **B2–B6**).

ESI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für (C₄H₂₀B₁₁N): 198(13), 199(36), 200(74), 201(100), 202(82), 203(32);

gefunden: 198(48), 199(74), 200(98), 201(100), 202(79), 203(27).

4.3.9 Stufenweise Deprotonierung von 12-Ammoniocarba-*closo*-dodecaboran

40 mg (0.25 mmol) 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden in einem NMR-Rohr mit PTFE-Spindel (Young, London und Rettberg, Göttingen) in trockenen THF-d₈ gelöst. Daraufhin wurde die Probe drei mal mit je 0.11 mL *n*Butyllithium (0.27 mmol) in Hexan (2.5 mol/L) versetzt. Zu Beginn und nach jeder Zugabe von *n*Butyllithium wurde die Probe NMR-spektroskopisch untersucht. Nach der dritten Zugabe bildet sich ein brauner Niederschlag.

12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 5.92 (bt, ¹J(¹⁴N, ¹H) = 40 Hz, (¹⁵N Satelliten: d, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 70 Hz, 3H, NH₃), 2.25 (sextet, ³J(¹H, ¹H) = 3.4 Hz, 1H, C_{Cluster}H), 1.68 (s, 5H, BH₇–BH₁₁), 1.66 (s, 5H, BH₂–BH₆).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 45.6 (s, 1C, C_{Cluster}).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): –1.8 (s, 1B, B₁₂), –15.0 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 138.7 Hz, 5B, B₇–B₁₁), –17.8 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 154.7 Hz, 5B, B₂–B₆).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.68 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): –365.9 (s, 1N, NH₃).

[12-H₂N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁][–]

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 1.87 (sextet, ³J(¹H, ¹H) = 3.2 Hz, 1H, C_{Cluster}H), 1.60 (s, 5H, BH₇–BH₁₁), 1.56 (s, 5H, BH₂–BH₆), 0.44 (s, 2H, NH₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 40.5 (s, 1C, C_{Cluster}).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 4.7 (s, 1B, B₁₂), –14.2 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 134.5 Hz, 5B, B₇–B₁₁), –18.7 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 151.6 Hz, 5B, B₂–B₆).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.68 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): –371.8 (s, 1N, NH₂).

[12-HN-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]²⁻

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 1.57 (s, ³J(¹H, ¹H) = 3.2 Hz, 1H, C_{Cluster}H), 1.45 (s, 5H, BH₇BH-11), 1.44 (s, 5H, BH₂-BH₆), -2.06 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 33.6 (s, 1C, C_{Cluster}).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 12.2 (s, 1B, B₁₂), -14.4 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 128.4 Hz, 5B, B₇-B₁₁), -19.3 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 118 Hz, 5B, B₂-B₆).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.68 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): -355.3 (s, 1N, NH).

[12-HN-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]³⁻

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 1.40 (s, 5H, BH₇-BH₁₁), 1.34 (s, 5H, BH₂-BH₆), -2.32 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 50.2 (s, 1C, C_{Cluster}).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): 8.9 (s, 1B, B₁₂), -12.5 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 119 Hz, 5B, B₇-B₁₁), -14.7 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 85 Hz, 5B, B₂-B₆).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.68 MHz, THF-d₈, 25 °C, δ ppm): -359.8 (s, 1N, NH).

4.3.10 Synthese hochfluorierter Carba-*closo*-dodecaborate mit einer an Bor gebundenen Ammonio- oder Amino-Gruppe

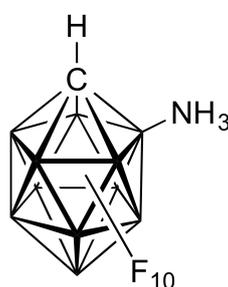
Allgemeine Vorschrift zur Fluorierung der Ammoniocarba-*closo*-dodecaborate

Die Ammoniocarba-*closo*-dodecaborane (150-320 mg) wurden in einem PFA-Kolben vorgelegt und in wasserfreier HF (10-15 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf -78 °C abgekühlt und der Sauerstoff im Vakuum entfernt. Die verwendete Edelstahlapparatur wurde evakuiert und daraufhin mit elementarem Fluor befüllt. Unter statischem Druck wurde Fluor (10-11 Äquivalente) langsam in den Reaktionskolben eingeleitet und der Verbrauch an Fluor anhand der Druckanzeige ermittelt. Nach der erfolgten Zugabe wurde das Reaktionsgemisch aufgetaut und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Fluors und des Fluorwasserstoffs im Vakuum wurde der Feststoff in Diethylether aufgenommen und mit MgSO₄ getrocknet. Das MgSO₄ wurde

abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Beide organische Phasen wurden getrennt voneinander aufgearbeitet. Die etherische Phase wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers auf wenige mL eingeeengt. Durch Zugabe von *n*Hexan wurde das fluorierte Ammoniocarba-*closo*-dodecaborat als weißer Feststoff gefällt. Das Lösemittel wurde daraufhin im Vakuum entfernt und der Feststoff getrocknet. Das Acetonitril wurde ebenfalls eingeeengt und durch Zugabe von *n*Hexan das Produkt als weißer Feststoff erhalten und abfiltriert.

Anmerkung: Die Fluorierung der Ammoniocarba-*closo*-dodecaborane wurde von Prof. Dr. Maik Finze und M.Sc. Michael Drisch durchgeführt. Die Aufarbeitung sowie die folgende Charakterisierung und Untersuchung der Verbindungen wurden von mir durchgeführt.

Synthese von 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀



150 mg des 2-H₃N-*closo*-CB₁₁H₁₁ (0.94 mmol) wurden bei der Fluorierung eingesetzt. Das Produkt enthält 0.14 Moleküle an Et₂O je 1-H-2-H₃N-*closo*-CB₁₁F₁₀-Molekül.

Ausbeute: 250 mg (0.74 mmol, 78%).

Elementaranalyse berechnet für C_{1.5}H_{5.4}B₁₁F₁₀N₁O_{0.14}: C 5.32, H 1.55, N 4.01;

gefunden: C 5.37, H 1.58, N 3.91.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 6.95 (bs, 3H, NH₃), 3.78 (s, 1H, C_{cluster}H).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 14.32 (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -6.9 (s, 1B, **B12**), -13.1 (s, 1B, **B9**), -15.2 (s, 2B, **B7** und **B11**), -15.9 (s, 2B, **B8** und **B10**), -17.1 (s, 2B, **B4** und **B5**), -18.0 (s, 2B, **B3** und **B6**), -32.0 (s, 1B, **B2**).

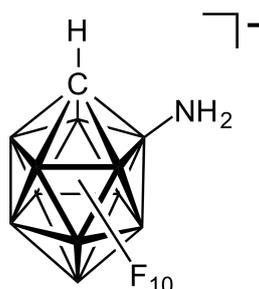
¹⁹F-NMR (470.59 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -245.0 (q, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 62 Hz, 1F, **BF12**), -248.0 (q, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 58 Hz, 1F, **BF9**), -252.9 (q, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 42 Hz, 2F, **BF4** und **BF5**), -253.1 (q,

$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 56 \text{ Hz}$, 2F, **BF8** und **BF10**), -256.0 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 51 \text{ Hz}$, 2F, **BF7** und **BF11**), -257.1 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 54 \text{ Hz}$, 2F, **BF3** und **BF6**).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3267(w, $\text{NH}_3(\text{as})$), 3236(w, $\text{NH}_3(\text{s})$), 3021(w, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{H}$).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3027(w, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{H}$).

Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H-2-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]$



42 mg des 1-H-2-H₃N-closo-CB₁₁F₁₀ (0.12 mmol) wurden in 3 mL Wasser gelöst. Die Lösung wurde filtriert und mit 1 mL einer verdünnten wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung versetzt. Daraufhin wurden 5 mL einer wässrigen [Et₄N]Cl-Lösung (90 mg, 0.53 mmol) langsam hinzugegeben. Der erhaltene Feststoff wurde filtriert und über Nacht getrocknet. Das Filtrat wurde mit Dichlormethan (3x20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde unter verminderten Druck eingedampft und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 mg (0.10 mmol, 83%).

Elementaranalyse berechnet für C₉H₂₃B₁₁F₁₀N₂: C 23.09, H 4.95, N 5.98;

gefunden: C 24.06, H 4.49, N 6.16.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 3.48 (s, 1H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{H}$), das Signal für die NH₂-Gruppe wurde nicht beobachtet.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 18.7 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -7.4 (s, 1B, **B12**), -15.2 (s, 2B, **B7** und **B11**), -15.6 (s, 1B, **B9**), 16.2 (s, 2B, **B8** und **B10**), -17.6 (s, 2B, **B4–B5**), -17.8 (s, 2B, **B3** und **B6**), -23.2 (s, 1B, **B2**).

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -248.8 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 61$ Hz, 1F, **BF12**), -255.0 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 53$ Hz, 1F, **BF9**), -255.5 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 2F, **BF4** und **BF5**), -255.6 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 3F, **BF8** und **BF10**), -256.0 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 48$ Hz, 2F, **BF7** und **BF11**), -257.4 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 54$ Hz, 2F, **BF3** und **BF6**).

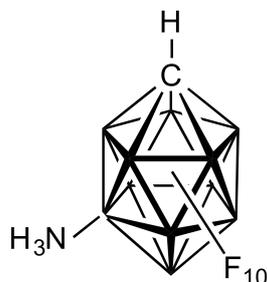
MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für $[\text{CH}_3\text{B}_{11}\text{F}_{10}\text{N}]^-$: 332(<1), 333(1), 334(3), 335(13), 336(36), 337(74), 338(100), 339(82), 140(31), 141(<1);
 gefunden: 334(2), 335(11), 336(44), 337(78), 338(100), 339(82), 340(43), 341(23).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3488 (w, $\text{NH}_2(\text{as})$), 3380 (w, $\text{NH}_2(\text{as})$), 3052 (w, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{H}$).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3044 (w, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{H}$).

Synthese des 1-H-7-H₃N-closo-1-CB₁₁F₁₀



Die Verbindung wurde ausgehend von 200 mg 7-H₃N-12-F-closo-CB₁₁H₁₀ (1.13 mmol) hergestellt. Der erhaltene Feststoff wurde aus einem Et₂O/CH₂Cl₂-Gemisch unter Zugabe von 1 mL Diglyme umkristallisiert. Das erhaltene Produkt hat die Zusammensetzung 1-H-7-H₃N-closo-CB₁₁F₁₀·Diglyme.

Ausbeute: 295 mg (0.67 mmol, 59%).

Elementaranalyse berechnet für C_{5.5}H_{14.5}B₁₁F₁₀N₁O_{2.25}: C 15.03, H 3.33, N 3.19;

gefunden: C 14.98, H 3.05, N 3.53.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 6.61 (bt, $^1J(^{14}\text{N},^1\text{H}) \approx 40$ Hz, 3H, **NH₃**), 3.88 (s, 1H, **C_{cluster}H**) 3.56 (m, 4H, **CH₂**), 3.52 (m, 4H, **CH₂**), 3.33 (s, 6H, **CH₃**).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 72.5 (s, 2C, CH_2), 70.6 (s, 2C, CH_2), 58.9 (2, 2C, CH_3) 19.63 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

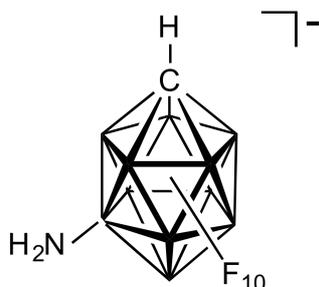
^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -8.1 (s, 1B, **B12**), -15.5 (s, 5B, **B5** und **B8–B11**), -17.3 (s, 4B, **B2–B4** und **B6**), -31.4 (s, 1B, **B7**).

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -247.9 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 44$ Hz, 1F, **BF5**), -251.1 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 62$ Hz, 1F, **BF12**), -253.2 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 2F, Zuordnung nicht möglich), -253.2 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 2F, Zuordnung nicht möglich), -255.7 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 2F, Zuordnung nicht möglich), -253.8 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 2F, Zuordnung nicht möglich).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3297(w, $\text{NH}_3(\text{as})$), 3297(w, $\text{NH}_3(\text{s})$).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): $\text{C}_{\text{cluster}}\text{H}$ -Schwingungsbande von Schwingungsbanden für Diglyme überdeckt.

Synthese des $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H-7-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]$



80 mg 1-H-7-H₃N-closo-CB₁₁F₁₀·0.75Diglyme (0.18 mmol) wurden in 3 mL Wasser gelöst. Alle nicht löslichen Bestandteile wurden abfiltriert und die Lösung mit 1 mL einer verdünnten Kaliumhydroxid-Lösung versetzt. Daraufhin wurden 5 mL einer wässrigen $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ -Lösung (120 mg, 0.72 mmol) langsam hinzuge tropft. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Das Filtrat wurde drei mal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde daraufhin am Rotationsverdampfer eingeeengt und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 75 mg (0.16 mmol, 84%).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{B}_{11}\text{F}_{10}\text{N}_2$:

C 23.09, H 4.95, N 5.98;

gefunden:

C 24.13, H 4.93, N 5.67.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 3.27 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ClusterH}}$), das Signal für die NH_2 -Gruppe wurde nicht beobachtet.

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 18.0 (s, 1C, $\text{C}_{\text{Cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -7.9 (s, 1B, **B12**), -15.3 (s, 2B, **B8** und **B11**), -16.2 (s, 2B, **B9–B10**), -17.4 (s, 2B, **B4** und **B6**), -17.7 (s, 2B, **B2–B3**), -18.4 (s, 1B, **B5**), -22.5 (s, 1B, **B7**).

^{19}F NMR (470.59 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -251.9 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 59$ Hz, 1F, **BF12**), -256.0 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 47$ Hz, 2F, **BF4** und **BF6**), -256.3 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 52$ Hz, 2F, **BF9–BF10**), -256.9 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 51$ Hz, 2F, **BF8** und **BF11**), -257.3 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 2F, **BF2 – BF3**), -257.4 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = \text{n. b.}$ (Überlappung), 2F, **BF5**).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):

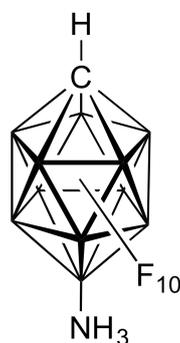
berechnet für $[\text{CH}_3\text{B}_{11}\text{F}_{10}\text{N}]^-$: 332(<1), 333(1), 334(3), 335(13), 336(36), 337(74), 338(100), 339(82), 140(31), 141(<1);

gefunden: 333(<1), 334(2), 335(10), 336(30), 337(67), 338(100), 339(87), 140(43).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3467–3445 (w, $\text{NH}_2(\text{as})$), 3384 (w, $\text{NH}_2(\text{s})$), 3028 (w, $\text{C}_{\text{ClusterH}}$).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3028 (w, $\text{C}_{\text{ClusterH}}$).

Synthese von 1-H-12- H_3N -*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{F}_{10}$



Es wurden 320 mg (2.01 mmol) 12- H_3N -*closo*- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ bei der Fluorierung eingesetzt. Das Produkt enthält 0.1 Diethylethermolekül auf ein Clustermoleküle.

Ausbeute: 630 mg (1.76 mmol, 92%).

Elementaranalyse berechnet für $C_{1.4}H_5B_{11}F_{10}N_1O_{0.1}$: C 5.00, H 1.48, N 4.03;
gefunden: C 5.32, H 1.79, N 4.11.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 6.49 (t, 3H, $^1J(^{14}N, ^1H) = 50.7$ Hz, **H₃N**), 4.14 (bs, 1H, **C_{cluster}H**).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): 22.5 (bs, 1C, **C_{cluster}**).

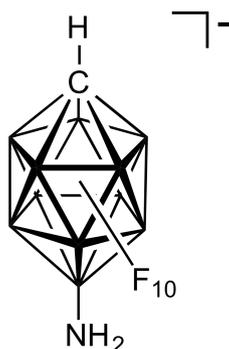
^{11}B -NMR (160.46, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -16.0 (s, 5B, **B7–B11**), -17.6 (s, 5B, **B2–B6**), -23.5 (s, 1B, **B12**).

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , 25 °C, δ ppm): -250.8 (q, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 44$ Hz, 5F, **BF2–BF6**), -255.6 (q, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 43$ Hz, 5F, **BF7–BF11**).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3269 (w, $NH_3(as)$), 3260 (w, $NH_3(as)$), 3231 (w, $NH_3(s)$), 3026 (w, **C_{cluster}H**).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3022 (w, **C_{cluster}H**).

Synthese von $[Et_4N][1-H-12-H_2N-closo-1-CB_{11}F_{10}]$



166 mg 1-H-12-H₃N-*closo*-CB₁₁F₁₀·Et₂O (0.49 mmol) wurden in 10 mL Wasser gelöst. Alle nicht löslichen Bestandteile wurden abfiltriert und die Lösung mit 1 mL einer verdünnten Kaliumhydroxid-Lösung versetzt. Daraufhin wurden 1.4 g einer 20%igen [Et₄N]OH-Lösung (1.9 mmol) langsam hinzugegeben. Der erhaltene Feststoff wurde filtriert und getrocknet. Das Filtrat wurde drei mal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingedunstet und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 150 mg (0.32 mmol, 65%).

Elementaranalyse berechnet für C₉H₂₃B₁₁F₁₀N₂: C 23.09, H 4.95, N 5.98;
gefunden: C 23.89, H 4.79, N 6.00.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 3.36 (bs, 1H, C_{cluster}H), ≈ 1 (bs, 2H, H₂N).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): 15.78 (bs, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.46, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -15.3 (s, 6B, B₁₂ und B₇–B₁₁), -17.6 (s, 5B, B₂–B₆).

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ ppm): -254.8 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 48 Hz, 5F, BF₇–BF₁₁), -256.1 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 41 Hz, 5F, BF₂–BF₆).

Die Zuordnung der im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachteten Signale wird durch die in DFT-Rechnungen ermittelten Ergebnisse unterstützt.

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit):

berechnet für [CH₃B₁₁F₁₀N]⁻: 332(<1), 333(1), 334(3), 335(13), 336(36), 337(74), 338(100),
339(82), 140(31), 141(<1);

gefunden: 333(<1), 334(3), 335(15), 336(45), 337(86), 338(100),
339(89), 140(37).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3457 (w, NH₂(as)), 3380 (w, NH₂(as)), 3042 (w, C_{cluster}H).

Raman ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3041 (w, C_{cluster}H).

5 Kristallographischer Teil

Die Lösungen und Verfeinerungen der Strukturen von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ und $1\text{-H-}2\text{-H}_3\text{N-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{F}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ erfolgten mit Hilfe des Olex2 Programms.^[162] Alle weiteren Strukturen wurden mit direkten Methoden^[163-164] mit Hilfe des APEX3 Programms (Bruker AXS) gelöst. Die Verfeinerung verläuft unter Minimierung der Fehlerquadratsumme über mehrere Zyklen.^[164-165] Die Berechnungen erfolgten mit einer ShelXle Oberfläche.^[166] Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Diamond 3.2i erstellt.^[167]

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung zu den in dieser Arbeit diskutierten Strukturen sind in den Tabellen 5.1 bis 5.16 zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von [EMIM]₂[2-NC-*closo*-B₁₁H₁₀].^[a]

Empirische Formel	C ₁₃ H _{31.99} B _{10.99} N ₅ Pb _{0.02}
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	380.28
Temperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.14x0.18x0.19
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.9182(18)
<i>b</i> [Å]	8.4014(8)
<i>c</i> [Å]	17.7980(19)
β [°]	97.628(3)
<i>V</i> [Å ³]	2211.0(3)
<i>Z</i>	4
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.142
F(000)	805
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.175
Θ-Bereich [°]	1.377–26.000
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexe gesammelt / unabhängig	26355 / 4336
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	3659
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	99.9
<i>R</i> (int)	0.0473
Daten / Restraints / Parameter	4336 / 6 / 312
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[b]	0.0415
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[c]	0.1086
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² ^[d]	1.053
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.340/-0.258

[a] Der untersuchte Kristall enthält zu % [EMIM]₂[X-NC-*closo*-PbB₁₁H₁₀] (X = unbekannte Position des NC-Substituenten. Von diesem Salz konnte nur die Position des Iodatoms bestimmt und seine Besetzung sowie die Auslenkungsparameter frei verfeinert werden. [b] $R_1 = (\sum||F_o| - |F_c||)/\sum|F_o|$. [c] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)/\sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0511P)^2 + 0.8592P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2)/3$. [d] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2/(m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.2: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von [Et₄N]₂[7,9-(NC)₂-nido-B₁₁H₁₁].

Empirische Formel	C ₁₃ H ₃₂ B ₁₁ N ₅
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	442.53
Temperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.30x0.36x0.48
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.7738(8)
<i>b</i> [Å]	16.4095 (12)
<i>c</i> [Å]	13.5243(9)
β [°]	91.811(3)
<i>V</i> [Å ³]	2833.4(3)
<i>Z</i>	4
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.037
F(000)	968
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.055
Θ-Bereich [°]	1.595–26.000
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflexe gesammelt / unabhängig	25095 / 5570
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	4254
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	99.8
<i>R</i> (int)	0.0379
Daten / Restraints / Parameter	5570 / 6 / 349
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0505
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.1530
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² ^[c]	1.089
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.873/-0.245

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0852P)^2 + 0.6151P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.3: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von [Et₄N]₂[2,3-(NC)₂-*closo*-B₁₁H₉] und [Et₄N]₂[2,6-(NC)₂-*closo*-B₁₁H₉].

Empirische Formel	C ₁₈ H ₄₉ B ₁₁ N ₄
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	440.52
Temperatur [K]	100
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.39x0.40x0.45
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	7.6328(4)
<i>b</i> [Å]	18.9118(10)
<i>c</i> [Å]	19.5243(10)
<i>V</i> [Å ³]	2818.3(3)
<i>Z</i>	4
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.038
F(000)	960
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.055
Θ-Bereich [°]	2.086–24.255
Indexbereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflexe gesammelt / unabhängig	28620 / 4540
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	4111
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	99.8
<i>R</i> (int)	0.0482
Daten / Restraints / Parameter	4540 / 89 / 352
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0412
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.1388
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² ^[c]	1.137
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.458/-0.274

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0907P)^2 + 0.2277P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.4: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Empirische Formel	$\text{C}_{33}\text{H}_{70}\text{B}_{10}\text{Cl}_{12}\text{N}_2$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	1036.41
Temperatur $[\text{K}]$	100
Farbe	farblos
Kristallabmessungen $[\text{mm}^3]$	0.20x0.35x0.43
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
a $[\text{Å}]$	12.4333(4)
b $[\text{Å}]$	12.6007(4)
c $[\text{Å}]$	19.7636(18)
α $[\text{°}]$	71.5730(10)
β $[\text{°}]$	75.3840(10)
γ $[\text{°}]$	73.4290(10)
V $[\text{Å}^3]$	2770.42(16)
Z	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.1242
F(000)	1080
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	0.627
Θ -Bereich $[\text{°}]$	1.104–26.777
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -24 \leq l \leq 24$
Reflexe gesammelt / unabhängig	39943 / 11776
Beobachtete Reflexe $[I > 2 \sigma(I)]$	8700
Vollständigkeit bis $\Theta = 25^\circ$ $[\text{°}]$	100
$R(\text{int})$	0.0378
Daten / Restraints / Parameter	11776 / 0 / 520
R_1 $[I > 2 \sigma(I)]^{[a]}$	0.0839
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.2936
Güte der Anpassung gegen F^2 ^[c]	2.041
Max. und min. Restelektronendichte $[\text{e Å}^{-3}]$	2.299/–1.875

[a] $R_1 = (\sum||F_o| - |F_c||)/\sum|F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)/\sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.1000P)^2]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2)/3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2/(m - n)$; (m = Reflexe, n = Variablen).

Tabelle 5.5: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $([n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3])_{0.64}([n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{11}\text{Cl}_8\text{H}_3])_{0.36} \cdot \text{Aceton}$.

Empirische Formel	$\text{C}_{33.5}\text{H}_{77.64}\text{B}_{11}\text{Cl}_{8.36}\text{N}_2\text{O}_{0.5}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	903.93
Temperatur $[\text{K}]$	100
Farbe	farblos
Kristallabmessungen $[\text{mm}^3]$	0.22x0.36x0.46
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
a $[\text{Å}]$	12.1535(9)
b $[\text{Å}]$	20.4075(16)
c $[\text{Å}]$	23.6066(18)
α $[\text{°}]$	65.9980(10)
β $[\text{°}]$	76.1190(10)
γ $[\text{°}]$	77.1650(10)
V $[\text{Å}^3]$	5141.1(7)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.110
F(000)	1696
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	0.560
Θ -Bereich $[\text{°}]$	0.96–25.00
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -24 \leq k \leq 24, -28 \leq l \leq 28$
Reflexe gesammelt / unabhängig	88298 / 18128
Beobachtete Reflexe $[I > 2 \sigma(I)]$	13062
Vollständigkeit bis $\Theta = 25^\circ$ [%]	100
$R(\text{int})$	0.0446
Daten / Restraints / Parameter	18128 / 0 / 1028
R_1 $[I > 2 \sigma(I)]^{[a]}$	0.0679
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.1926
Güte der Anpassung gegen F^2 ^[c]	1.126
Max. und min. Restelektronendichte $[\text{e Å}^{-3}]$	1.765/−1.043

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0210P)^2 + 6.7300P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (m = Reflexe, n = Variablen).

Tabelle 5.6: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von [Et₄N][1-H₂N-2-NC-*closo*-1-CB₁₁F₁₀].

Empirische Formel	C ₁₀ H ₂₂ B ₁₁ F ₁₀ N ₃
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	493.21
Temperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.14x0.18x0.22
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.3295(6)
<i>b</i> [Å]	14.1673(7)
<i>c</i> [Å]	12.2648(12)
α [°]	113.146
β [°]	111.678
γ [°]	102.069
<i>V</i> [Å ³]	2094.6(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [Mg m ⁻³]	1.564
F(000)	992
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	148
Θ -Bereich [°]	1.718–26.052
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 17$
Reflexe gesammelt / unabhängig	27971 / 8282
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	7221
Vollständigkeit bis $\Theta = 25^\circ$ [%]	99.9
<i>R</i> (int)	178
Daten / Restraints / Parameter	8282 / 0 / 637
<i>R</i> ₁ [$I > 2 \sigma(I)$] ^[a]	0.0314
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.0936
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² [c]	1.074
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.382/–0.261

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0465P)^2 + 0.9264P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.7: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$.

Empirische Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}\text{N}_2\text{Si}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	851.73
Temperatur $[\text{K}]$	100(2)
Farbe	farblos
Kristallabmessungen $[\text{mm}^3]$	0.11x0.16x0.43
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
a $[\text{Å}]$	11.540(6)
b $[\text{Å}]$	20.459(10)
c $[\text{Å}]$	18.679(8)
β $[\text{°}]$	105.683(13)
V $[\text{Å}^3]$	4246(3)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.3321
F(000)	1751.1147
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	0.767
Θ -Bereich $[\text{°}]$	1.51–26.00
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -26 \leq k \leq 25, -23 \leq l \leq 23$
Reflexe gesammelt / unabhängig	67356 / 8349
Beobachtete Reflexe $[I > 2 \sigma(I)]$	4158
Vollständigkeit bis $\Theta = 25^\circ$ $[\%]$	99.9
$R(\text{int})$	0.1234
Daten / Restraints / Parameter	8349 / 0 / 412
R_1 $[I > 2 \sigma(I)]^{[a]}$	0.0592
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.2053
Güte der Anpassung gegen F^2 ^[c]	1.0227
Max. und min. Restelektronendichte $[\text{e Å}^{-3}]$	0.9918/–0.6822

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.1027P)^2]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (m = Reflexe, n = Variablen).

Tabelle 5.8: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von [Et₄N][1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁Cl₁₁].

Empirische Formel	C ₉ H ₂₂ B ₁₁ Cl ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	663.94
Temperatur [K]	100
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.13x0.14x0.19
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.0998(18)
<i>b</i> [Å]	12.727(3)
<i>c</i> [Å]	11.816(2)
β [°]	92.080(3)
<i>V</i> [Å ³]	1367.6(5)
<i>Z</i>	2
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.299
F(000)	510
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.106
Θ-Bereich [°]	2.240–26.891
Indexbereich	−7 ≤ <i>h</i> ≤ 11, −15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, −14 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflexe gesammelt / unabhängig	7028 / 2877
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	2284
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	97.3
<i>R</i> (int)	0.0274
Daten / Restraints / Parameter	2877 / 6 / 158
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0584
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.1278
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² ^[c]	1.612
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.259/−0.586

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0100P)^2 + 2.0000P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.9: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-PhHN-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$.

Empirische Formel	$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}\text{N}_2$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	975.54
Temperatur $[\text{K}]$	100(2)
Farbe	farblos
Kristallabmessungen $[\text{mm}^3]$	0.25x0.30x0.36
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Pn
a $[\text{Å}]$	11.2176(6)
b $[\text{Å}]$	17.8193(9)
c $[\text{Å}]$	19.4216(12)
β $[\text{°}]$	90.091(2)
V $[\text{Å}^3]$	3882.2(4)
Z	8
$\rho_{\text{berechnet}}$ $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.464
$F(000)$	1744
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	0.810
Θ -Bereich $[\text{°}]$	1.143–26.225
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -22 \leq k \leq 22, -23 \leq l \leq 23$
Reflexe gesammelt / unabhängig	40063 / 15234
Beobachtete Reflexe $[I > 2 \sigma(I)]$	13677
Vollständigkeit bis $\Theta = 25^\circ$ $[\%]$	99.1
$R(\text{int})$	0.0378
Daten / Restraints / Parameter	15234 / 14 / 883
R_1 $[I > 2 \sigma(I)]^{[a]}$	0.0346
wR_2 (alle Daten) ^[b]	0.0710
Güte der Anpassung gegen F^2 ^[c]	995
Max. und min. Restelektronendichte $[\text{e Å}^{-3}]$	0.315/–0.251

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0332P)^2]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (m = Reflexe, n = Variablen).

Tabelle 5.10: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von [Et₄N]₂[1-PhHN-*closo*-1-CB₁₁Br₁₁].

Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₆ B ₁₁ Br ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	1232.30
Temperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.08x0.09x0.18
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.5095(5)
<i>b</i> [Å]	28.0685(14)
<i>c</i> [Å]	12.7164(6)
β [°]	99.110(2)
<i>V</i> [Å ³]	3351.4(3)
<i>Z</i>	4
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	2.442
F(000)	2280
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	13.165
Θ-Bereich [°]	1.451–26.102
Indexbereich	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflexe gesammelt / unabhängig	53958 / 6655
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	5879
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	99.9
<i>R</i> (int)	0.0307
Daten / Restraints / Parameter	6655 / 1 / 395
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0235
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.0517
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² ^[c]	1.053
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.771/–0.414

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0907P)^2 + 7.0174P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.11: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von 12-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Empirische Formel	C ₄ H ₂₀ B ₁₁ N
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	201.132
Temperatur [K]	173
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.20x0.29x0.30
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Cm</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	10.187(3)
<i>b</i> [Å]	10.749(3)
<i>c</i> [Å]	11.576(3)
<i>V</i> [Å ³]	1267.7(5)
<i>Z</i>	4
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.054
F(000)	424
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.048
Θ-Bereich [°]	2.76–25.98
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -6 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflexe gesammelt / unabhängig	2719 / 806
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	764
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	99.7
<i>R</i> (int)	0.0628
Daten / Restraints / Parameter	806 / 1 / 108
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0397
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.0950
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² [c]	1.013
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.137/-0.216

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0410P)^2 + 0.8400P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.12: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von 7-H₃N-12-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·Aceton.

Empirische Formel	C ₄ H ₁₉ B ₁₁ FNO
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	235.11
Temperatur [K]	100
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.13x0.14x0.20
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.8577(8)
<i>b</i> [Å]	10.3265(8)
<i>c</i> [Å]	13.5715(11)
β [°]	96.499(2)
<i>V</i> [Å ³]	1372.64(19)
<i>Z</i>	4
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.138
F(000)	488
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.068
Θ-Bereich [°]	2.08–26.09
Indexbereich	−9 ≤ <i>h</i> ≤ 12, −12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, −16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexe gesammelt / unabhängig	14304 / 2726
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	2385
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	99.9
<i>R</i> (int)	0.0351
Daten / Restraints / Parameter	2726 / 0 / 217
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0405
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.1249
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² ^[c]	1.073
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.322/−0.197

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0815P)^2 + 0.2877P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.13: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von 1-H-7-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀-Diglyme.

Empirische Formel	C ₇ H ₁₈ B ₁₁ F ₁₀ NO ₃
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	473.13
Temperatur [K]	100
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.04x0.04x0.22
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.647(5)
<i>b</i> [Å]	14.863(7)
<i>c</i> [Å]	15.435(18)
β [°]	94.148(18)
<i>V</i> [Å ³]	1978.5(17)
<i>Z</i>	4
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.588
F(000)	944
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.161
Θ-Bereich [°]	1.91–25.50
Indexbereich	−8 ≤ <i>h</i> ≤ 10, −16 ≤ <i>k</i> ≤ 18, −16 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexe gesammelt / unabhängig	10659 / 3626
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	2056
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	98.3
<i>R</i> (int)	0.0801
Daten / Restraints / Parameter	3626 / 0 / 294
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0740
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.1797
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² ^[c]	1.175
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.492/−0.475

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0169P)^2 + 3.6200P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.14: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von 1-H-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀·0.5H₂O.

Empirische Formel	CH ₅ B ₁₁ F ₁₀ NO _{0.5}
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	348.11
Temperatur [K]	100
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.20x0.29x0.30
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Ccc</i> 2
<i>a</i> [Å]	14.684(4)
<i>b</i> [Å]	22.575(7)
<i>c</i> [Å]	14.269(4)
<i>V</i> [Å ³]	4730(2)
<i>Z</i>	16
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.9543
F(000)	2674.9
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.216
Θ-Bereich [°]	1.65–26.00
Indexbereich	−18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, −28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, −18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexe gesammelt / unabhängig	31184 / 4659
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	4010
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	99.9
<i>R</i> (int)	0.0639
Daten / Restraints / Parameter	4659 / 0 / 426
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0362
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.0957
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² [c]	1.0782
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.341/−0.243

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0528P)^2 + 0.5304P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.15: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von 1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀·H₂O.

Empirische Formel	CH ₆ B ₁₁ F ₁₀ NO
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	356.98
Temperatur [K]	100
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.06x0.07x0.11
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Iba</i> 2
<i>a</i> [Å]	12.356(4)
<i>b</i> [Å]	20.211(6)
<i>c</i> [Å]	9.735(3)
<i>V</i> [Å ³]	2431.2(12)
<i>Z</i>	8
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.951
F(000)	1376
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.216
Θ-Bereich [°]	1.93–26.00
Indexbereich	−15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, −24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, −11 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflexe gesammelt / unabhängig	19274 / 2384
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	1862
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	99.8
<i>R</i> (int)	0.0957
Daten / Restraints / Parameter	2384 / 4 / 227
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0414
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.0869
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² [c]	1.309
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.309/−0.413

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_c^2)]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0031P)^2 + 4.6387P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

Tabelle 5.16: Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung von [Et₄N][1-H-12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₀].

Empirische Formel	C ₉ H ₂₃ B ₁₁ F ₁₀ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	468.20
Temperatur [K]	100
Farbe	farblos
Kristallabmessungen [mm ³]	0.08x0.12x0.20
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	13.3754(10)
<i>b</i> [Å]	11.0807(8)
<i>c</i> [Å]	13.7559(10)
β [°]	102.726(3)
<i>V</i> [Å ³]	1988.7(3)
<i>Z</i>	4
ρ _{berechnet} [Mg m ⁻³]	1.564
F(000)	944
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.150
Θ-Bereich [°]	1.92–26.37
Indexbereich	−16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, −13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, −17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflexe gesammelt / unabhängig	25500 / 4066
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	3225
Vollständigkeit bis Θ = 25° [%]	100
<i>R</i> (int)	0.0492
Daten / Restraints / Parameter	4066 / 0 / 300
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0375
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^[b]	0.0969
Güte der Anpassung gegen <i>F</i> ² ^[c]	1.075
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.263/−0.229

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, Gewichtsschema: $w = [\sigma^2 F_o^2 + (0.0455P)^2 + 0.4087P]^{-1}$; $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. [c] Güte der Anpassung: $S = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)$; (*m* = Reflexe, *n* = Variablen).

6 DFT-Rechnungen

Alle Rechnungen wurden von Herrn Prof. Maik Finze programmiert und durchgeführt. Die Auswertung der in dieser Arbeit angegebenen Daten wurde größtenteils von mir vorgenommen.

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT-Rechnungen)^[168] wurden mittels der Hybridmethode B3LYP^[169-171] und 6-311++G(d,p)-Basissätzen^[172] mit dem Gaussian03 Programm durchgeführt.^[173] Alle Strukturen entsprechen echten Minima ohne imaginäre Frequenz auf der jeweiligen Hyperfläche. Alle in der Arbeit präsentierten Energien sind nullpunktkorrigiert und für die Enthalpien und freien Enthalpien wurden thermische Korrekturen für 298.15 K berücksichtigt. Solvateffekte wurden durch CPCM-Rechnungen (conductor polarizable continuum model)^[174-175] mit der Gasphasenstruktur, sowie den Strukturen die im Rahmen des CPC-Modells optimiert wurden, durchgeführt. Eine detaillierte Darstellung der Berechnung von pK_s -Werten^[176-178] und Protonenaffinitäten^[179-180] ist in der angeführten Literatur zu finden.^[39, 41] Wasser wurde mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 78.39$ modelliert. Die DFT-GIAO^[181]-NMR-Abschirmungskonstanten $\sigma(^{11}\text{B})$, $\sigma(^{13}\text{C})$, $\sigma(^1\text{H})$, $\sigma(^{19}\text{F})$ und $\sigma(^{15}\text{N})$ wurden mit Hilfe der B3LYP/6-311++G(2d,p)-Methode unter Nutzung der aus der B3LYP/6-311++G(d,p)-Methode erhaltenen Geometrien berechnet. Die ^{11}B -, ^{13}C -, ^1H -, ^{19}F - und ^{15}N -Abschirmungskonstanten wurden gegen die jeweiligen chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$, $\delta(^{13}\text{C})$, $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$ und $\delta(^{15}\text{N})$ unter Zuhilfenahme vorher berechneter Verschiebungen von B_2H_6 (16.6 ppm),^[182] NH_3 (-380.3 ppm),^[183] Me_4Si (0 ppm) und CFCl_3 (0 ppm)^[184] kalibriert. Alle Berechnungen zu den NMR-Abschirmungskonstanten wurden mit dem Gaussian03 Programm durchgeführt.^[173]

6.1 Mono- und Dicyano-*nido*-undecaborate

Tabelle 6.1.1: ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen des $[\text{X-NC-}n\text{idio-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions (X=1, 2, 7) (DFT-Rechnung und experimentelle Daten) (δ in ppm).

Derivat	$[1\text{-NC-}n\text{idio-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$	$[2\text{-NC-}n\text{idio-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$	$[7\text{-NC-}n\text{idio-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$	$[7\text{-NC-}n\text{idio-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ exp
$\delta(\text{B1})$	-39.4	-33.6	-33.7	-29.5
$\delta(\text{B2})$	-15.6	-22.6	-14.6	-13.9
$\delta(\text{B3})$	-15.6	-31.0	-14.6	-13.9
$\delta(\text{B4})$	-29.7	-17.2	-33.3	-30.4
$\delta(\text{B5})$	-12.9	-17.2	-12.3	-9.7
$\delta(\text{B6})$	-29.7	-31.1	-33.3	-30.4
$\delta(\text{B7})$	-11.5	-29.0	-23.6	-20.7
$\delta(\text{B8})$	-22.8	-23.1	-19.0	-17.0
$\delta(\text{B9})$	-28.6	-8.9	-28.5	-24.2
$\delta(\text{B10})$	-28.6	-23.1	-28.5	-24.2
$\delta(\text{B11})$	-22.8	-29.0	-19.0	-17.0
$\delta(\text{H1})$	-	0.86	0.81	0.43
$\delta(\text{H2})$	1.44	-	1.53	1.03
$\delta(\text{H3})$	1.44	0.79	1.53	1.03
$\delta(\text{H4})$	0.88	1.26	0.49	0.13
$\delta(\text{H5})$	1.90	1.26	1.77	1.38
$\delta(\text{H6})$	0.88	0.79	0.49	0.13
$\delta(\text{H7})$	1.74	0.79	-	-
$\delta(\text{H8})$	0.97	0.96	1.32	0.93
$\delta(\text{H9})$	0.79	1.86	0.79	0.56
$\delta(\text{H10})$	0.79	0.96	0.79	0.56
$\delta(\text{H11})$	0.97	0.79	1.32	0.93
$\delta(\text{exo-H})$	-5.18	-5.28	-5.37	-5.24
$\delta(\text{C})$	148.28	143.61	150.74	141.23

Tabelle 6.1.2: ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der Isomere des $[\text{2-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions ($X=1, 2, 7$) (δ in ppm).

Derivat	$[\text{2-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ a	$[\text{2-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ b	$[\text{2-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ c
$\delta(\text{B1})$	-33.6	-34.2	-33.2
$\delta(\text{B2})$	-22.6	-37.2	-25.2
$\delta(\text{B3})$	-31.1	-16.8	-32.3
$\delta(\text{B4})$	-17.2	-17.3	-14.3
$\delta(\text{B5})$	-17.2	-31.1	-32.6
$\delta(\text{B6})$	-31.1	-14.6	-15.7
$\delta(\text{B7})$	-29.0	-20.5	-22.6
$\delta(\text{B8})$	-23.1	-12.7	-30.9
$\delta(\text{B9})$	-8.9	-20.9	-27.7
$\delta(\text{B10})$	-23.1	-28.9	-21.3
$\delta(\text{B11})$	-29.0	-27.7	-12.5
$\delta(\text{H1})$	0.86	0.84	0.90
$\delta(\text{H2})$	-	-	-
$\delta(\text{H3})$	0.79	1.41	0.74
$\delta(\text{H4})$	1.24	1.30	1.72
$\delta(\text{H5})$	1.24	0.64	0.56
$\delta(\text{H6})$	0.79	1.83	1.52
$\delta(\text{H7})$	0.80	1.06	1.06
$\delta(\text{H8})$	0.96	1.73	0.69
$\delta(\text{H9})$	1.86	0.95	0.75
$\delta(\text{H10})$	0.96	0.82	1.09
$\delta(\text{H11})$	0.80	0.79	1.65
$\delta(\text{exo-H})$	-5.30	-5.33	-5.27
$\delta(\text{exo-H})$	-	-5.45	-5.42
$\delta(\text{C})$	143.61	147.61	144.92

Tabelle 6.1.3: ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der Isomere des Typs 7-NC-*nido*- B_{11}H_X (X=11, 12, 13) (δ in ppm).

Derivat	[7-NC- <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{3-}$ C1	[7-NC- <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{3-}$ Cs	[7-NC- <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ C1a	[7-NC- <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ C1b	[7-NC- <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ Cs	[7-NC- <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{13}]^{-}$ C1a	[7-NC- <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{13}]^{-}$ C1b	[7-NC- <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{13}]^{-}$ Cs
$\delta(\text{B1})$	-44.2	-46.3	-34.9	-35.0	-33.6	-18.9	-10.6	-10.1
$\delta(\text{B2})$	-22.2	-22.5	-28.1	-14.3	-14.6	-2.3	-0.8	-11.0
$\delta(\text{B3})$	-17.6	-22.5	-17.0	-27.2	-14.6	-30.5	-28.8	-11.9
$\delta(\text{B4})$	-35.8	-21.7	-15.8	-19.7	-33.3	-5.0	-13.2	-32.4
$\delta(\text{B5})$	-18.6	-32.6	-31.2	-15.5	-12.3	-22.2	-10.8	-2.6
$\delta(\text{B6})$	-26.2	-21.7	-15.8	-31.8	-33.3	-23.9	-32.0	-32.4
$\delta(\text{B7})$	-30.2	-25.1	-27.2	-35.4	-23.6	-19.3	-25.9	-41.0
$\delta(\text{B8})$	-28.0	-12.5	-32.4	-24.8	-19.0	-11.2	1.2	2.0
$\delta(\text{B9})$	-33.2	-32.5	-23.6	-10.2	-28.5	-34.4	-36.1	-19.1
$\delta(\text{B10})$	-14.5	-32.5	-27.1	-24.1	-28.5	-9.6	0.2	-19.1
$\delta(\text{B11})$	-6.7	-12.5	-9.9	-25.7	-19.0	-31.6	-17.2	2.0
$\delta(\text{H1})$	0.57	0.47	0.76	0.74	0.82	2.16	2.69	2.74
$\delta(\text{H2})$	0.70	0.74	0.91	1.84	1.53	2.74	2.72	2.15
$\delta(\text{H3})$	1.49	0.74	1.41	0.98	1.53	0.96	1.04	2.15
$\delta(\text{H4})$	0.26	1.44	1.36	1.17	0.50	2.47	1.41	0.75
$\delta(\text{H5})$	1.45	0.39	0.52	1.28	1.77	1.41	2.16	2.54
$\delta(\text{H6})$	0.61	1.44	1.64	0.58	0.50	1.31	0.74	0.75
$\delta(\text{H7})$	–	–	–	–	–	–	–	–
$\delta(\text{H8})$	0.35	1.03	0.63	0.88	1.32	2.43	3.22	3.36
$\delta(\text{H9})$	0.16	0.03	0.91	1.87	0.79	0.98	0.70	2.00
$\delta(\text{H10})$	0.99	0.03	0.89	0.86	0.79	2.73	3.09	2.00
$\delta(\text{H11})$	1.55	1.03	1.96	1.07	1.32	1.33	2.17	3.36
$\delta(\text{H12})$	-2.25	-18.0	-4.81	-4.95	-5.37	-5.55	-4.14	-4.41
$\delta(\text{H13})$	–	–	-5.58	-5.51	–	-3.22	-4.17	–
$\delta(\text{H14})$	–	–	–	–	–	-3.21	-0.28	-0.63
$\delta(\text{C})$	163.18	163.12	145.17	143.88	150.74	133.34	133.11	134.40

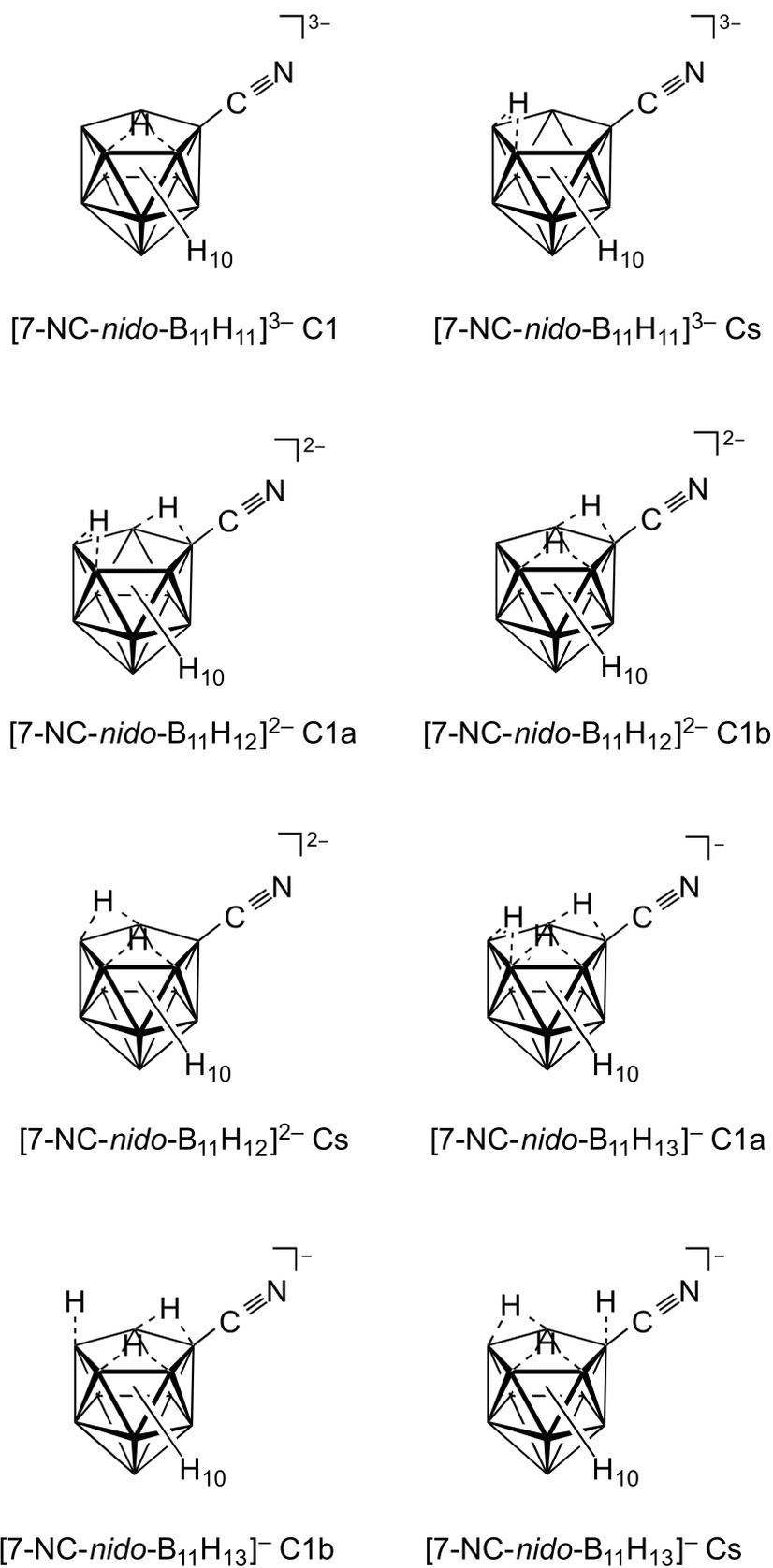


Abbildung 7.1.1: Darstellung aller berechneten 7-Cyano-*nido*-undecaborate.

Tabelle 6.1.5: ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der Isomere des Typs X,Y-NC-*nido*- B_{11}H_X (X = 1, 2 und Y = 2, 3, 4, 7, 8, 9) (δ in ppm).

Derivat	[1,2-(NC) ₂ - <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{11}$] ²⁻	[1,7-(NC) ₂ - <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{11}$] ²⁻	[2,3-(NC) ₂ - <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{11}$] ²⁻	[2,4-(NC) ₂ - <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{11}$] ²⁻	[2,7-(NC) ₂ - <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{11}$] ²⁻	[2,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{11}$] ²⁻	[2,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> - $\text{B}_{11}\text{H}_{11}$] ²⁻
$\delta(\text{B1})$	-37.3	-36.8	-31.4	-33.2	-30.5	-32.0	-31.3
$\delta(\text{B2})$	-22.8	-13.4	-22.7	-36.2	-22.4	-37.8	-18.6
$\delta(\text{B3})$	-30.0	-13.4	-22.7	-14.0	-13.3	-14.6	-32.4
$\delta(\text{B4})$	-12.1	-31.1	-32.1	-36.2	-33.7	-14.4	-14.6
$\delta(\text{B5})$	-30.1	-9.7	-13.7	-16.5	-10.8	-32.4	-14.6
$\delta(\text{B6})$	-14.0	-31.1	-32.1	-16.5	-32.6	-10.8	32.4
$\delta(\text{B7})$	-21.6	-21.1	-11.6	-27.0	-21.5	-17.4	-27.8
$\delta(\text{B8})$	-29.5	-19.1	-20.8	-27.0	-18.1	-22.0	-19.3
$\delta(\text{B9})$	-26.7	-27.4	-28.4	-19.2	-26.0	-17.9	-19.8
$\delta(\text{B10})$	-21.3	-27.4	-28.4	-12.1	-29.3	-27.7	-19.3
$\delta(\text{B11})$	-10.2	-19.1	-20.8	-12.1	-18.8	-26.4	-27.8
$\delta(\text{H1})$	-	-	1.14	1.06	1.10	1.00	1.01
$\delta(\text{H2})$	-	1.72	-	-	-	-	-
$\delta(\text{H3})$	1.07	1.72	-	2.10	1.76	1.69	0.75
$\delta(\text{H4})$	1.97	0.83	0.81	-	0.52	1.54	1.53
$\delta(\text{H5})$	0.89	2.02	1.76	1.43	1.85	0.59	1.53
$\delta(\text{H6})$	1.68	0.83	0.81	1.43	0.77	2.01	0.75
$\delta(\text{H7})$	1.17	-	1.79	0.97	-	1.45	0.96
$\delta(\text{H8})$	0.79	1.32	1.25	0.97	1.41	-	1.29
$\delta(\text{H9})$	0.84	0.90	0.78	1.08	0.91	1.29	-
$\delta(\text{H10})$	1.12	0.90	0.78	1.87	0.80	0.94	1.29
$\delta(\text{H11})$	1.85	1.32	1.25	1.08	1.42	0.95	0.96
$\delta(\text{H12})$	-4.94	-5.08	-5.20	-5.28	-5.13	-5.19	-5.24
$\delta(\text{H13})$	-5.11	-5.08	-5.20	-5.28	-5.21	-5.35	-5.24
$\delta(\text{C(P)})$	143.98(1)	145.60(1)	141.04(2)	145.20(2)	140.39(2)	145.22(2)	142.38(2)
$\delta(\text{C(P)})$	140.90(2)	148.02(7)	141.04(3)	145.20(2)	145.96(7)	148.23(8)	148.89(9)

Tabelle 6.1.6: ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der Isomere des Typs 7,8-NC-*nido*- B_{11}H_X ($X=10, 11, 12$) (δ in ppm).

Derivat	1	2	3	4	5	6	7	8
$\delta(\text{B1})$	-42.9	-41.8	-42.3	-33.4	-33.8	-19.7	-17.9	-10.7
$\delta(\text{B2})$	-24.0	-21.7	-22.3	-13.4	-27.3	-2.7	-20.3	-28.8
$\delta(\text{B3})$	-20.1	-17.3	-25.7	-14.0	-13.1	-27.7	-2.5	0.6
$\delta(\text{B4})$	-18.3	-30.0	-22.3	-29.1	-27.3	-2.7	-30.7	-28.8
$\delta(\text{B5})$	-33.6	-20.8	-23.2	-13.0	-17.4	-22.2	-3.5	-12.0
$\delta(\text{B6})$	-18.2	-25.0	-23.2	-32.9	-17.4	-27.7	-24.2	-12.0
$\delta(\text{B7})$	-21.5	-24.4	-41.9	-19.9	-30.6	-18.4	-36.6	-23.6
$\delta(\text{B8})$	-28.2	-34.6	-41.9	-24.2	-30.6	-18.5	-16.5	-23.6
$\delta(\text{B9})$	-27.3	-36.5	-8.1	-30.0	-24.9	-31.0	-11.2	1.4
$\delta(\text{B10})$	-32.7	-11.4	-8.4	-26.6	-6.8	-11.6	-31.9	-36.3
$\delta(\text{B11})$	-11.3	-6.0	-8.1	-18.8	-24.9	-31.2	-8.2	1.4
$\delta(\text{H1})$	0.43	0.47	0.46	0.93	0.81	2.21	2.23	2.72
$\delta(\text{H2})$	0.65	0.76	1.29	1.59	1.03	2.74	1.70	1.11
$\delta(\text{H3})$	0.78	1.45	1.13	1.62	1.97	1.21	2.83	2.91
$\delta(\text{H4})$	1.39	0.74	1.29	0.89	1.03	2.74	1.00	1.11
$\delta(\text{H5})$	0.47	1.34	0.70	1.85	1.27	1.52	2.54	2.14
$\delta(\text{H6})$	1.41	0.58	0.70	0.57	1.27	1.52	1.31	2.14
$\delta(\text{H7})$	–	–	–	–	–	–	–	–
$\delta(\text{H8})$	–	–	–	–	–	–	–	–
$\delta(\text{H9})$	0.41	-0.21	1.46	0.76	0.87	1.37	2.40	3.20
$\delta(\text{H10})$	0.11	1.39	1.54	1.05	2.20	2.75	1.22	0.74
$\delta(\text{H11})$	1.28	1.62	1.46	1.30	0.87	1.36	2.95	3.20
$\delta(\text{H12})$	-2.22	-1.43	-0.52	-4.77	-4.99	-4.95	-5.39	-0.29
$\delta(\text{H13})$	–	–	–	-5.59	–	-3.12	-3.29	-3.87
$\delta(\text{H14})$	–	–	–	–	–	-3.14	-2.78	-3.87
$\delta(\text{C(P)})$	156.73(7)	157.30(7)	151.28(7)	146.13(7)	139.84(7)	130.46(7)	131.21(7)	129.84(7)
$\delta(\text{C(P)})$	157.07(8)	150.53(8)	151.28(8)	140.55(8)	139.84(8)	130.46(8)	130.22(8)	129.84(8)

Tabelle 6.1.7: ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der Isomere des Typs 7,9-NC-*nido*- B_{11}H_X ($X = 10, 11, 12$) (δ in ppm).

Derivat	9	10	11	12	13	14	15	16
$\delta(\text{B1})$	-42.5	-40.1	-32.1	-33.3	-33.8	-10.1	-17.3	-6.7
$\delta(\text{B2})$	-21.9	-14.6	-10.9	-14.6	-27.3	-9.7	-18.0	-29.0
$\delta(\text{B3})$	-21.4	-23.1	-28.8	-27.9	-15.5	-12.8	-5.2	-9.3
$\delta(\text{B4})$	-20.9	-23.1	-16.2	-14.6	-15.5	-29.2	-30.9	-9.3
$\delta(\text{B5})$	-27.4	-14.6	-12.3	-26.6	-27.3	-0.6	-1.1	-29.0
$\delta(\text{B6})$	-23.5	-36.8	-32.8	-17.7	-16.5	-31.7	-25.6	-2.0
$\delta(\text{B7})$	-22.9	-27.9	-34.1	-27.1	-27.4	-40.9	-40.0	-4.3
$\delta(\text{B8})$	-10.9	-5.0	-21.1	-28.3	-7.7	1.9	-8.4	-30.8
$\delta(\text{B9})$	-37.2	-27.9	-19.8	-32.4	-27.4	-24.9	-19.8	-4.3
$\delta(\text{B10})$	-37.9	-28.4	-19.9	-25.1	-29.7	-17.1	-29.2	-17.0
$\delta(\text{B11})$	-9.4	-28.4	-24.6	-7.0	-29.7	2.2	-7.9	-17.0
$\delta(\text{H1})$	0.46	0.56	0.94	0.90	0.90	2.67	2.26	3.03
$\delta(\text{H2})$	0.65	1.50	1.97	1.46	0.90	2.31	1.78	1.04
$\delta(\text{H3})$	0.72	0.64	0.90	0.97	1.51	2.23	2.60	2.40
$\delta(\text{H4})$	1.31	0.64	1.46	1.86	1.51	1.12	0.99	2.40
$\delta(\text{H5})$	0.80	1.50	1.59	0.97	0.90	2.72	2.79	1.04
$\delta(\text{H6})$	1.17	0.32	0.59	1.27	1.62	0.84	1.27	2.52
$\delta(\text{H7})$	–	–	–	–	–	–	–	–
$\delta(\text{H8})$	1.28	1.77	1.27	1.05	2.23	3.43	2.73	1.29
$\delta(\text{H9})$	–	–	–	–	–	–	–	–
$\delta(\text{H10})$	-0.35	0.44	1.26	0.89	0.85	2.19	1.51	2.22
$\delta(\text{H11})$	1.44	0.44	1.20	2.22	0.85	3.40	3.00	2.22
$\delta(\text{H12})$	-0.89	-2.32	-4.85	-4.82	-4.86	-4.01	-5.16	-3.72
$\delta(\text{H13})$	–	–	-5.32	-4.92	-4.86	-4.03	-3.14	-3.72
$\delta(\text{H14})$	–	–	–	–	–	-0.54	-2.67	1.04
$\delta(\text{C(P)})$	160.45(7)	160.43(7)	141.99(7)	143.32(7)	142.93(7)	133.15(7)	132.64(7)	130.35(7)
$\delta(\text{C(P)})$	153.72(9)	160.43(9)	148.34(9)	141.85(9)	142.93(9)	131.70(9)	132.12(9)	130.35(9)

Tabelle 6.1.8: Schwingungsspektroskopische Daten der Monocyano-*nido*-undecaborate ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}).

Derivat	$\tilde{\nu}$ (B–H)	$\tilde{\nu}$ (C \equiv N)	$\tilde{\nu}$ (B– <i>endo</i> H) verbrückend	$\tilde{\nu}$ (B– <i>endo</i> H)
[1-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻	2558 - 2446	2251	2018 - 1967	–
[2-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ a	2560 - 2443	2260	2027 - 1967	–
[2-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ b	2562 - 2446	2251	2015 - 1965	–
[2-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ c	2561 - 2471	2250	2033 - 1982	–
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ³⁻ C1	2445 - 2275	2130	1977	–
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ³⁻ Cs	2442 - 2318	2134	1986	–
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ C1a	2556 - 2473	2242	2027 - 1965	–
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ C1b	2559 - 2449	2242	2010 - 1943	–
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ Cs	2557 - 2496	2213	2034 - 1991	–
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₃] ⁻ C1a	2644 - 2595	2298	2304 - 1979	2304 - 1979
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₃] ⁻ C1b	2652 - 2564	2299	2106 - 2075	2502
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₃] ⁻ Cs	2652 - 2603	2294	2101 - 2096	2531

Tabelle 6.1.9: Schwingungsspektroskopische Daten der Dicyano-*nido*-undecaborate A ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}).

Derivat	$\tilde{\nu}$ (B–H)	$\tilde{\nu}$ (C \equiv N) (Position)	$\tilde{\nu}$ (B– <i>endo</i> H) verbrückend	$\tilde{\nu}$ (B– <i>endo</i> H)
[1,2-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	2581 - 2495	2267(1,2) 2265(1,2)	2035 - 1985	–
[1,7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	2581 - 2521	2263(1) 2226(7)	2034 - 1992	–
[2,3-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	2560 - 2515	2266(2,3) 2265(2,3)	2041 - 2001	–
[2,4-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	2594 - 2474	2262(2,4) 2260(2,4)	2015 - 1965	–
[2,7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	2582 - 2520	2268(2) 2232(7)	2049 - 2005	–
[2,8-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	2584 - 2521	2262(2) 2226(8)	2031 - 1992	–
[2,9-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	2582 - 2528	2270(2) 2224(9)	2042 - 1998	–

Tabelle 6.1.10: Schwingungsspektroskopische Daten der Dicyano-*nido*-undecaborate B ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}).

Derivat	$\tilde{\nu}$ (B–H)	$\tilde{\nu}$ (C \equiv N) (Position)	$\tilde{\nu}$ (B– <i>endo</i> H) verbrückend	$\tilde{\nu}$ (B– <i>endo</i> H)
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ C1a	2478 - 2358	2168(7,8) 2167(7,8)	1980	–
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ C1b	2482 - 2313	2192(9) 2160(8)	2013	–
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ Csa	2491 - 2287	2192(7,8) 2186(7,8)	1965	–
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ C1a	2579 - 2521	2261(8) 2233(7)	2038 - 1983	–
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ Csa	2583 - 2477	2260(7,8) 2258(7,8)	2023 - 1952	–
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ C1a	2656 - 2616	2306(8,9)	2273 - 1967	2273 - 1967
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ C1d	2663 - 2611	2307(7) 2302(8)	2204 - 1981	2308 ^[a]
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ Csa	2662 - 2580	2308(7,8)	2090 - 2074	2486
[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ C1c	2475 - 2362	2181(9) 2152(7)	2003	–
[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ Csb	2475 - 2376	2153(7,9) 2147(7,9)	1980	–
[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ C1b	2579 - 2525	2226(7) 2254(9)	2015 - 1966	–
[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ C1c	2580 - 2501	2254(7,9) 2252(7,9)	2012 - 1950	–
[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ Csb	2578 - 2522	2254(7,9) 2252(7,9)	2008 - 1961	–
[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ C1b	2672 - 2620	2304(7) 2300(9)	2104 - 2075	2515
[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ C1c	2664 - 2619	2303(7) 2301(9)	2186 - 1985	2338 ^[a]
[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ Csb	2653 - 2588	2307(7,9)	2080 - 2064	2511

[a] In der berechneten Struktur sind die *endo*H-Atome ebenfalls verbrückend.

Tabelle 6.1.11: Gibbs-Energien der Monocyano-*nido*-undecaborate (kJ mol⁻¹).

Derivat	G[au]	Derivat	G[au]
[1-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻	-373.560081	[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ C1a	-373.56095
[2-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ a	-373.557274	[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ C1b	-373.560126
[2-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ b	-373.560976	[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ Cs	-373.569012
[2-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ²⁻ c	-373.560434	[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₃] ⁻ C1a	-374.190955
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ³⁻ C1	-372.759833	[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₃] ⁻ C1b	-374.191129
[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ³⁻ Cs	-372.759755	[7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₃] ⁻ Cs	-374.191442

Tabelle 6.1.12: Gibbs-Energien der Dicyano-*nido*-undecaborate (kJ mol⁻¹).

Derivat	G[au]	Derivat	G[au]
[1,2-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	-465.878124	[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ C1a	-466.487374
[1,7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	-465.88944	[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ C1d	-466.487575
[2,3-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	-465.878415	[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ Csa	-466.487409
[2,4-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	-465.882586	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ C1c	-465.103627
[2,7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	-465.88647	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ Csb	-465.111922
[2,8-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	-465.890275	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ C1b	-465.889113
[2,9-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻	-465.887129	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ C1c	-465.88139
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ C1a	-465.107875	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ Csb	-466.882565
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ C1b	-465.099385	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ C1b	-466.490185
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₀] ³⁻ Csa	-465.090891	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ C1c	-466.490021
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ C1a	-465.887258	[7,9-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂] ⁻ Csb	-466.486213
[7,8-(NC) ₂ - <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₁] ²⁻ Csa	-465.877605		

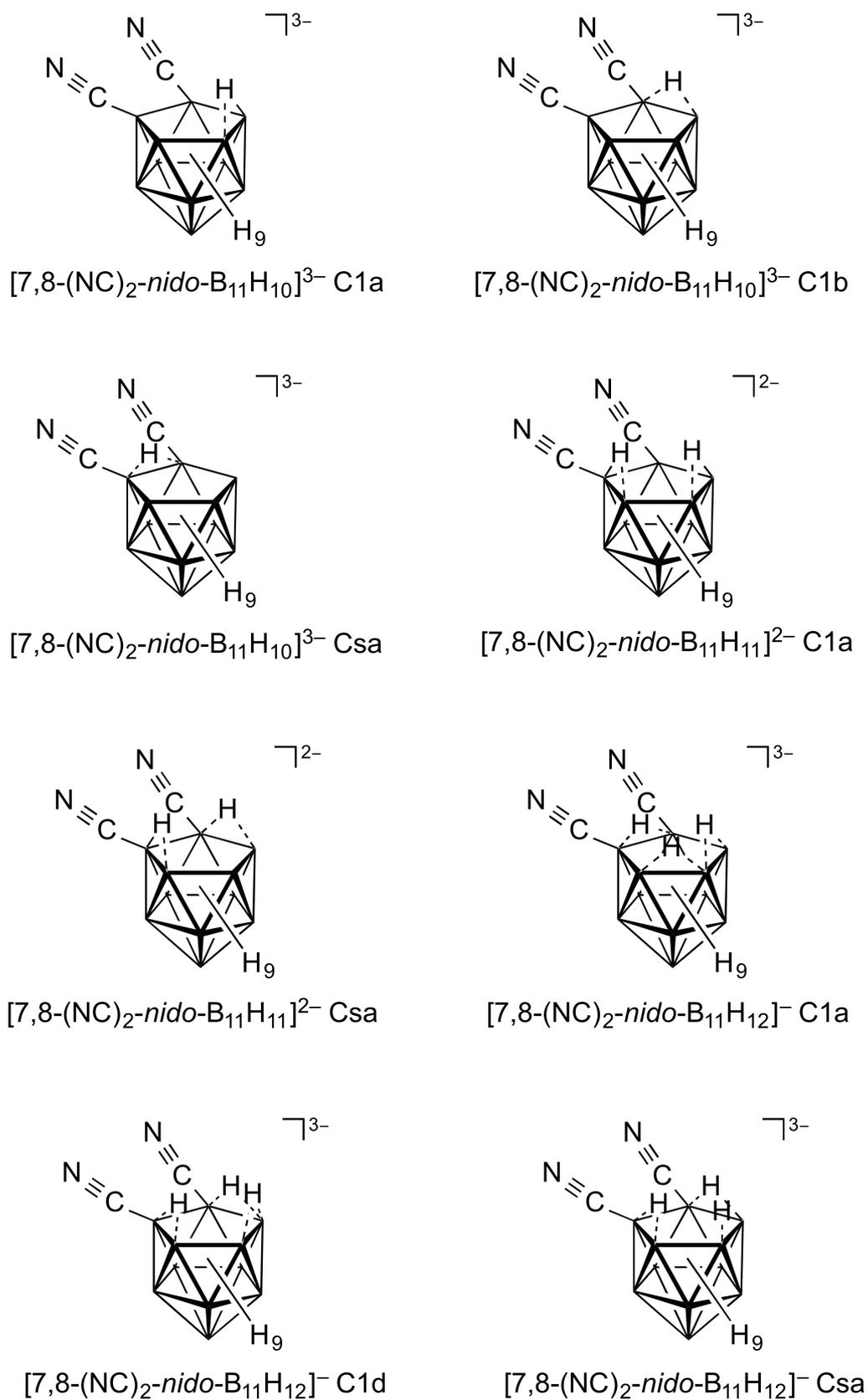


Abbildung 7.1.3: Darstellung aller berechneten 7,8-Cyano-nido-undecaborate.

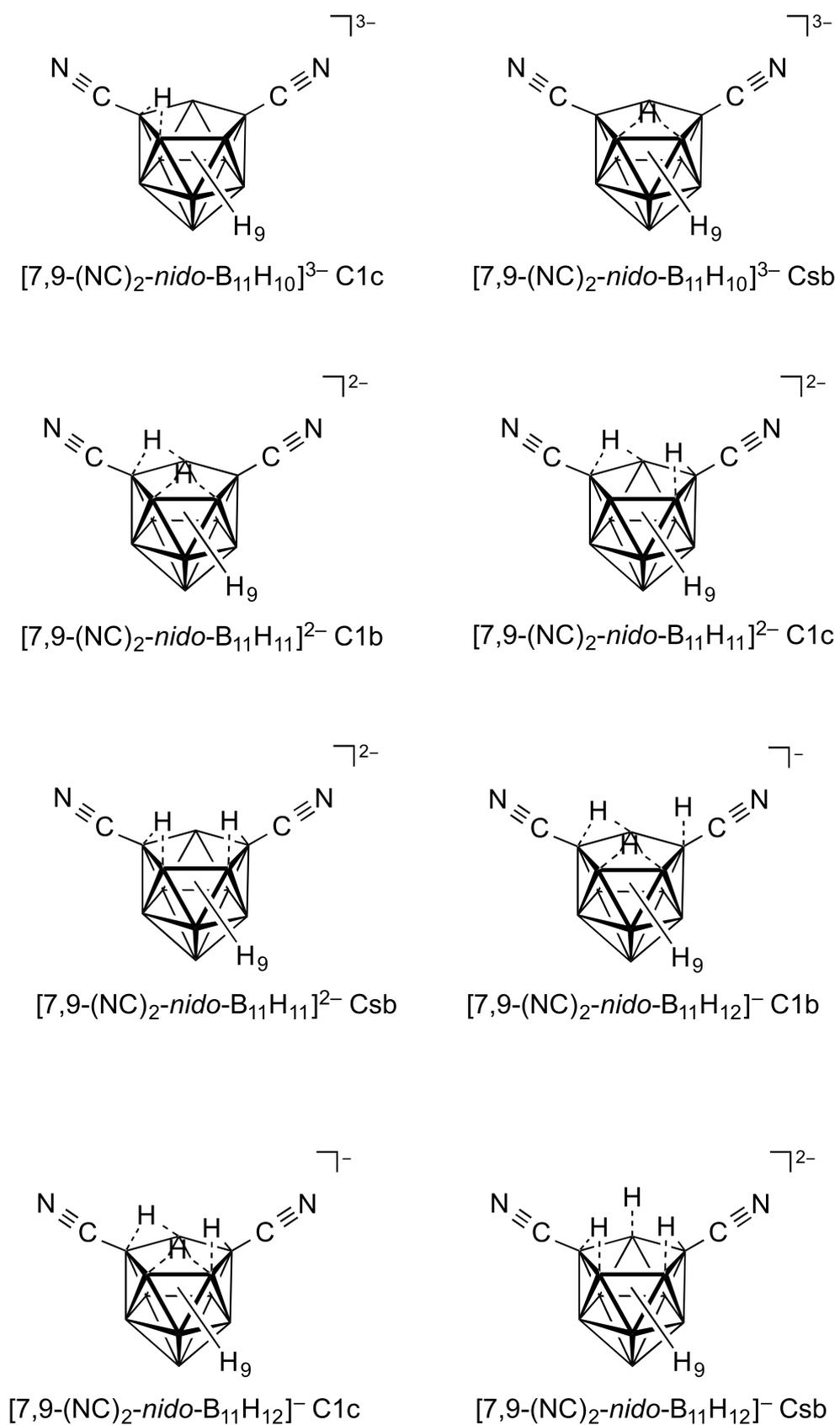


Abbildung 7.1.4: Darstellung aller berechneten 7,9-Cyano-*nido*-undecaborate.

6.2 Mono- und Dicyano-*closo*-undecaborate

Tabelle 6.2.1: ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen des $[\text{X-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anions (DFT-Rechnung und experimentelle Daten) (δ in ppm).

Derivat	$\delta(^{11}\text{B (B-H)})$	$\delta(^{11}\text{B (B-CN)})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
$[\text{1-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-16.6	-35.3	1.75	144.54
$[\text{2-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-19.2	-10.6	1.43	147.59
$[\text{2-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ exp	-16.3	-15.0	1.06	135.77
$[\text{4-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-18.6	-25.6	1.52	144.66
$[\text{8-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-18.4	-27.7	1.61	144.44
$[\text{10-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-17.6	-34.6	1.61	148.62

Tabelle 6.2.2: Schwingungsspektroskopische Daten der Monocyano-*closo*-undecaborate ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}).

Derivat	$\tilde{\nu} (\text{B-H})$	$\tilde{\nu} (\text{C}\equiv\text{N})$
$[\text{1-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	2560 - 2490	2243
$[\text{2-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	2550 - 2482	2234
$[\text{4-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	2557 - 2477	2237
$[\text{8-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	2554 - 2479	2248
$[\text{10-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	2553 - 2478	2246

Tabelle 6.2.3: ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen des $[\text{X},\text{X-NC-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anions (DFT-Rechnung und experimentelle Daten) (δ in ppm).

Derivat	$\delta(^{11}\text{B (B-H)})$	$\delta(^{11}\text{B (B-CN)})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
$[\text{1,2-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-16.1	-20.7	1.74	141.67
$[\text{1,8-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-15.1	-30.4	2.00	142.31
$[\text{1,10-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-14.4	-32.3	1.95	143.73
$[\text{2,3-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-19.8	-5.2	1.35	145.42
$[\text{2,3-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ (exp)	-17.3	-15.4	1.14	135.01
$[\text{2,4-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-18.7	-14.5	1.47	142.40
$[\text{2,6-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-18.0	-17.9	1.51	145.57
$[\text{2,8-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-17.7	-18.3	1.58	142.61
$[\text{2,9-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-18.5	-16.4	1.59	144.50
$[\text{2,10-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-17.2	-21.3	1.60	145.86
$[\text{4,5-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-17.5	-26.0	1.67	143.73
$[\text{4,6-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-18.2	-22.0	1.61	144.04
$[\text{4,7-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-16.1	-28.3	1.76	141.41
$[\text{4,8-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-17.3	-25.3	1.70	141.41
$[\text{4,9-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-17.2	-25.9	1.74	142.94
$[\text{4,10-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-16.5	-28.8	1.72	144.74
$[\text{4,11-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-16.4	-28.6	1.74	144.73
$[\text{8,9-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-17.0	-27.4	1.82	142.20
$[\text{8,10-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-16.3	-29.9	1.79	142.20
$[\text{10,11-(NC)}_2\text{-closo-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$	-14.9	-33.3	1.79	144.51

Tabelle 6.2.4: Schwingungsspektroskopische Daten der Dicyano-*closo*-undecaborate ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}).

Derivat	$\tilde{\nu}$ (B–H)	$\tilde{\nu}$ (C \equiv N)(Position)
[1,2-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2560 - 2514	2259 (1) / 2252 (2)
[1,8-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2590 - 2516	2259 (8) / 2253 (1)
[1,10-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2583 - 2518	2257 (10) / 2253 (1)
[2,3-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2570 - 2519	2249 (2,3) / 2247 (2,3)
[2,3-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻ (exp) ^[a]	2465(IR)/2505(Raman)	2181(IR)/2187 u. 2174(Raman)
[2,4-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2574 - 2505	2256 (4) / 2251 (2)
[2,6-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2580 - 2514	2249 (6) / 2246 (2)
[2,8-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2572 - 2506	2264 (8) / 2250 (2)
[2,9-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2576 - 2525	2259 (8) / 2245 (2)
[2,10-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2577 - 2510	2258 (10) / 2246 (2)
[4,5-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2596 - 2520	2251 (4,5) / 2249 (4,5)
[4,6-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2582 - 2536	2248 (4,6) / 2247 (2,6)
[4,7-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2582 - 2503	2256 (4,7) / 2253 (4,7)
[4,8-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2588 - 2502	2264 (4) / 2252 (8)
[4,9-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2581 - 2511	2259 (9) / 2247 (4)
[4,10-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2580 - 2502	2264 (10) / 2254 (4)
[4,11-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2583 - 2525	2257 (11) / 2248 (4)
[8,9-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2581 - 2519	2260 (8,9) / 2259 (8,9)
[8,10-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2577 - 2505	2265 (8,10) / 2262 (8,10)
[10,11-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	2577 - 2516	2262 (10,11) / 2260 (10,11)

[a] Cs⁺-Salz.

Tabelle 6.2.5: Gibbs-Energien der Mono- und Dicyano-*closo*-undecaborate (kJ mol⁻¹).

Derivat	G[au]	Derivat	G[au]
[1-NC- <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-372.385562	[2,9-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.717804
[2-NC- <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-372.395612	[2,10-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.71702
[4-NC- <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-372.392717	[4,5-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.714813
[8-NC- <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-372.391658	[4,6-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.715338
[10-NC- <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-372.391331	[4,7-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.710697
[1,2-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.708105	[4,8-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.712423
[1,8-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.708037	[4,9-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.714642
[1,10-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.707932	[4,10-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.711188
[2,3-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.720224	[4,11-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.714282
[2,4-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.715208	[8,9-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.712913
[2,6-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.71796	[8,10-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.710157
[2,8-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.714749	[10,11-(NC) ₂ - <i>closo</i> -B ₁₁ H ₁₀] ²⁻	-464.710025

6.3 Fluorierte 1-Amino-X-cyanocarpa-*closo*-dodecaborate (X = 2, 7, 12)

Tabelle 6.3.1: ^{11}B -, ^{19}F -, ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR Verschiebungen der $[\text{1-H}_2\text{N-X-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^-$ -Anionen (X = 2, 7, 12) (δ in ppm).

Derivat	$[\text{1-H}_2\text{N-2-NC-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$	$[\text{1-H}_2\text{N-7-NC-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$	$[\text{1-H}_2\text{N-12-NC-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$
$\delta(\text{B2})$	-40.7	-18.1	-19.1
$\delta(\text{B3})$	-18.5	-18.1	-19.1
$\delta(\text{B4})$	-19.7	-19.1	-19.1
$\delta(\text{B5})$	-19.7	-15.5	-19.1
$\delta(\text{B6})$	-18.5	-19.1	-19.1
$\delta(\text{B7})$	-15.3	-43.7	-16.5
$\delta(\text{B8})$	-17.2	-15.6	-16.5
$\delta(\text{B9})$	-14.2	-17.2	-16.5
$\delta(\text{B10})$	-17.2	-17.2	-16.5
$\delta(\text{B11})$	-15.3	-15.6	-16.5
$\delta(\text{B12})$	-9.4	-9.3	-35.07
$\delta(\text{F2})$	-	-285.61	-281.03
$\delta(\text{F3})$	-287.57	-285.61	-281.03
$\delta(\text{F4})$	-281.96	-284.26	-281.03
$\delta(\text{F5})$	-281.96	-277.11	-281.03
$\delta(\text{F6})$	-287.57	-284.26	-281.03
$\delta(\text{F7})$	-290.97	-	-290.89
$\delta(\text{F8})$	-286.85	-290.88	-290.89
$\delta(\text{F9})$	-282.93	-286.97	-290.89
$\delta(\text{F10})$	-286.85	-286.97	-290.89
$\delta(\text{F11})$	-290.97	-290.88	-290.89
$\delta(\text{F12})$	-268.67	-275.08	-290.89
$\delta(\text{C(Cluster)})$	43.89	45.59	50.40
$\delta(\text{C(CN)})$	121.71	121.91	121.46
$\delta(\text{NH}_2)$	1.33	1.21	1.22
$\delta(\text{NH}_2)$	-361.21	-362.70	-364.88

6.4 Fluorierte Ammoniocarba-*closo*-dodecaborane und Aminocarba-*closo*-dodecaborate

Tabelle 6.4.1: ^{11}B -, ^{19}F -, ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der 1-H-X- $\text{H}_2/3\text{N}$ -*closo*- $\text{B}_{11}\text{F}_{10}$ -Derivate (X = 2, 7, 12) (δ in ppm).

Derivat	2- H_2N	2- H_3N	7- H_2N	7- H_3N	12- H_2N	12- H_3N
$\delta(\text{B}2)$	-26.3	-34.5	-18.6	-19.7	-19.3	-19.4
$\delta(\text{B}3)$	-20.0	-20.9	-18.6	-19.7	-19.3	-19.4
$\delta(\text{B}4)$	-18.9	-18.1	-18.4	-19.3	-19.3	-19.4
$\delta(\text{B}5)$	-18.9	-18.1	-19.7	-14.9	-19.3	-19.4
$\delta(\text{B}6)$	-20.0	-20.9	-18.4	-19.3	-19.3	-19.4
$\delta(\text{B}7)$	-16.0	-17.0	-24.3	-33.7	-16.6	-18.5
$\delta(\text{B}8)$	-17.6	-16.9	-16.3	-17.6	-16.6	-18.5
$\delta(\text{B}9)$	-16.6	-11.5	-17.1	-16.8	-16.6	-18.5
$\delta(\text{B}10)$	-17.6	-16.9	-17.1	-16.8	-16.6	-18.5
$\delta(\text{B}11)$	-16.0	-17.0	-16.3	-17.6	-16.6	-18.5
$\delta(\text{B}12)$	-8.0	-6.9	-8.8	-8.9	-16.1	-26.8
$\delta(\text{F}2)$	–	–	-291.45	-292.34	-289.53	-275.46
$\delta(\text{F}3)$	-294.06	-294.32	-291.45	-292.34	-289.53	-275.46
$\delta(\text{F}4)$	-18.9	-18.1	-289.08	-279.10	-289.53	-275.46
$\delta(\text{F}5)$	-18.9	-18.1	-290.08	-267.65	-289.53	-275.46
$\delta(\text{F}6)$	-294.06	-294.32	-289.08	-279.10	-289.53	-275.46
$\delta(\text{F}7)$	-16.0	-17.0	–	–	-288.07	-289.44
$\delta(\text{F}8)$	-287.86	-275.90	-290.12	-289.87	-288.07	-289.44
$\delta(\text{F}9)$	-287.83	-261.66	-287.83	-275.27	-288.07	-289.44
$\delta(\text{F}10)$	-287.86	-275.90	-287.83	-275.27	-288.07	-289.44
$\delta(\text{F}11)$	-16.0	-17.0	-290.12	-289.87	-288.07	-289.44
$\delta(\text{F}12)$	-277.38	-260.65	-282.62	-282.32	–	–
$\delta(\text{C})$	26.69	17.42	23.75	25.38	21.89	31.59
$\delta(\text{NH})$	0.00	3.90	-0.47	3.61	-0.55	3.60
$\delta(\text{CH})$	1.66	1.89	1.78	2.48	1.80	2.70

Tabelle 6.4.2: Schwingungsspektroskopische Daten der der 1-H-X-H_{2/3}N-*closo*-B₁₁F₁₀-Derivate ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹).

Derivat	$\tilde{\nu}$ (NH ₃ /NH ₂)	$\tilde{\nu}$ (CH)
[1-H-2-H ₂ N- <i>closo</i> -B ₁₁ F ₁₀] ⁻	3637 / 3558 / 1627	3195
1-H-2-H ₃ N- <i>closo</i> -B ₁₁ F ₁₀	3475 / 3468 / 3394 1656 / 1650 / 1453	3178
[1-H-7-H ₂ N- <i>closo</i> -B ₁₁ F ₁₀] ⁻	3625 / 3548 / 1625	3189
1-H-7-H ₃ N- <i>closo</i> -B ₁₁ F ₁₀	3492 / 3472 / 3401 1657 / 1654 / 1455	3181
[1-H-12-H ₂ N- <i>closo</i> -B ₁₁ F ₁₀] ⁻	3630 / 3550 / 1619	3188
1-H-12-H ₃ N- <i>closo</i> -B ₁₁ F ₁₀	3487 / 3483 / 3405 1655 / 1654 / 1454	3178

7 Literaturverzeichnis

- [1] G. Süß-Fink, *Chem. unserer Zeit* **1986**, *20*, 90–100.
- [2] B. Wrackmeyer, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 288–298.
- [3] W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 985–988.
- [4] W. H. Eberhardt, B. Crawford Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989–1001.
- [5] M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228–3229.
- [6] T. L. Heying, J. W. Ager Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1089–1092.
- [7] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275.
- [8] W. N. Lipscomb, A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *59*, 4998–4999.
- [9] L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, Y. A. Chapovskii, Y. T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1963**, 2069.
- [10] L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, Y. A. Chapovskii, O. Y. Okhlobystin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1963**, 2238–2239.
- [11] R. N. Grimes, *Carboranes*, 2nd ed., Elsevier, **2011**.
- [12] V. N. Kalinin, *Usp. Khim.* **1980**, *49*, 2188–2212.
- [13] I. V. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209–223.
- [14] M. Scholz, E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7035–7062.
- [15] R. N. Grimes, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5939–5956.
- [16] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694.
- [17] I. B. Sivaev, I. V. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 679–727.
- [18] I. B. Sivaev, I. V. Bregadze, N. T. Kuznetsov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 1362–1374.
- [19] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5208–5249.
- [20] C. Douvris, J. Michl, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 179–233.
- [21] A. Franken, B. T. King, P. R. Rudolph, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 1238.
- [22] J. Plešek, T. Jelínek, E. Drdáková, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1559–1562.
- [23] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819–829.

- [24] M. Drisch, J. A. P. Sprenger, M. Finze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1134–1139.
- [25] M. Hailmann, S. Z. Konieczka, A. Himmelpach, J. Löblein, G. J. Reiss, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9385–9399.
- [26] M. Finze, J. A. P. Sprenger, B. B. Schaack, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2708–2716.
- [27] B. Grüner, Z. Janoušek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang, V. Vřetečka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3122–3126.
- [28] A. Himmelpach, M. Finze, *J. Org. Chem.* **2010**, *695*, 1337–1345.
- [29] M. Finze, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11857–11867.
- [30] A. J. Lupinetti, M. D. Havighurst, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11920–11921.
- [31] O. Bondarev, A. A. Khan, X. Tu, Y. V. Seryugina, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13204–13211.
- [32] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7264–7272.
- [33] B. Ringstrand, A. Jankowiak, L. E. Johnson, P. Kaszyński, D. Pocięcha, E. Górecka, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4874–4880.
- [34] A. Jankowiak, A. Baliński, J. E. Harvey, K. Mason, A. Januszko, P. Kaszyński, V. G. Young Jr., A. Persoons, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1144–1159.
- [35] B. Ringstrand, P. Kaszyński, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 214–225.
- [36] J. G. Pecyna, P. Kaszyński, B. Ringstrand, M. Bremer, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2956–2964.
- [37] K. Vyakaranam, J. B. Barbour, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5610–5611.
- [38] O. Volkov, P. Paetzold, C. Hu, U. Kölle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1029–1033.
- [39] M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 947–962.
- [40] A. Himmelpach, G. J. Reiss, M. Finze, *Acta Cryst.* **2011**, *67*, o704.
- [41] S. Z. Konieczka, M. Hailmann, A. Himmelpach, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 134–146.
- [42] W. H. Knoth, E. L. Muetterties, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *20*, 66–72.
- [43] K. Båse, N. W. Alcock, O. W. Howarth, H. R. Powell, A. T. Harrison, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 341–342.
- [44] A. M. Orlova, I. B. Sivaev, V. L. Lagun, S. B. Katser, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Coord. Chem.* **1996**, *22*, 110–115.
- [45] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 371–379.

- [46] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1970**, 1209.
- [47] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, N. I. Kobel'kova, *Syn. React. Inorg. Metal–Org. Chem.* **1976**, 6, 91–103.
- [48] V. V. Grushin, T. M. Shcherbina, T. P. Tolstaya, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 105–117.
- [49] L. Cracium, R. Custelcean, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4916–4919.
- [50] W. Preetz, A. Franken, M. Rath, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, 48b, 598–602.
- [51] A. Franken, W. Preetz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, 49b, 471–476.
- [52] J. Jaballas, T. Onak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 101–109.
- [53] A. J. Rosenbaum, D. H. Juers, M. A. Juhasz, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10717–10719.
- [54] F. Šembera, J. Plutnar, Z. Janoušek, I. Císařová, J. Michl, *Book of Abstracts, EuroBoron6 2013*, 151.
- [55] F. Šembera, A. Higelin, I. Císařová, J. Michl, *Croat. Chem. Acta* **2014**, 87, 357–361.
- [56] P. Morel, P. Schaffer, J. F. Valliant, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 668, 25–30.
- [57] M. A. Juhasz, D. H. Juers, G. E. Dwulet, A. J. Rosenbaum, *Acta Cryst.* **2014**, E70, o411–o412.
- [58] F. Schlüter, *Dissertation Universität Wuppertal* **2012**.
- [59] W. Dirk, P. Paetzold, C. Hu, O. Volkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2652–2656.
- [60] O. Volkov, W. Dirk, U. Englert, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1193–1201.
- [61] E. Bernhardt, H. Willner, **2009**, DE 102008004530A102008004531.
- [62] M. Finze, G. J. Reiss, M. Zähres, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9873–9883.
- [63] M. Finze, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9036–9039; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8880–8882.
- [64] J. Emri, B. Györi, *Polyhedron* **1994**, 15/16, 2353–2357.
- [65] V. Chowdhry, W. R. Pretzer, D. N. Rai, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 94, 4560–4565.
- [66] E. I. Tolpin, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2384–2386.
- [67] G. B. Dunks, K. Barker, E. Hedaya, C. Hefner, K. Palmer-Ordonez, P. Remec, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1692–1697.
- [68] G. B. Dunks, K. Palmer-Ordonez, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1514–1516.
- [69] R. W. Chapman, J. G. Kester, K. F. E. Streib, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 979–983.
- [70] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 159–167.

- [71] N. T. Kuznetsov, L. N. Kulikova, S. T. Zhukov, *Zhurn. Neorg. Khimii* **1976**, *21*, 96–99.
- [72] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694–4695.
- [73] D. V. Peryshkov, E. V. Bukovsky, S. H. Strauss, *Efficient Preparations of Fluorine Compounds*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, **2013**.
- [74] K.-G. Bührens, W. Preetz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 173–174.
- [75] W. Preetz, H.-G. Srebny, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1984**, *39b*, 6–13.
- [76] M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, F. Teixidor, A. V. Puga, C. Viñas, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 889–901.
- [77] N. Zhou, G. Zhao, K. Dong, J. Sun, H. Shao, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9830–9838.
- [78] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491–3493.
- [79] C. Jenne, M. Keßler, J. Warneke, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5887–5891.
- [80] M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.
- [81] W. Preetz, C. Nachtigal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1632–1636.
- [82] H. Thomsen, O. Haeckel, U. Krause, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2061–2064.
- [83] O. Haeckel, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1454–1458.
- [84] B. Steuer, H. Thomsen, W. Preetz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1997**, *52b*, 443–448.
- [85] W. Preetz, D. Sonnak, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49b*, 1809–1812.
- [86] W. Preetz, J. Fritze, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1984**, *39b*, 1472–1477.
- [87] J. Thesing, J. Baurmeister, W. Preetz, D. Thiery, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46b*, 800–808.
- [88] J. Fritze, W. Preetz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, *42b*, 293–300.
- [89] W. Preetz, J. Fritze, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, *42b*, 282–286.
- [90] J. Thesing, W. Preetz, J. Baurmeister, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46b*, 19–24.
- [91] V. Lorenzen, W. Preetz, F. Baumann, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4011–4014.
- [92] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1955–1960.
- [93] E. H. Wong, R. M. Kabbani, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 451–455.
- [94] W. Hönle, Y. Grin, A. Burkhardt, U. Wedig, M. Schultheiss, H. G. von Schnering, R. Kellner, H. Binder, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 59–67.
- [95] K. Siegburg, W. Preetz, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3280–3282.

- [96] H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Hönle, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiss, R. K. Kremer, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1059–1072.
- [97] H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, W. Kaim, U. Wedig, W. Hönle, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1638–1646.
- [98] W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Záliš, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5184–5193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082–5091.
- [99] H. Thomsen, W. Preetz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, *53b*, 829–832.
- [100] V. V. Avdeeva, A. V. Vologzhanina, L. V. Goeva, E. A. Malinina, N. T. Kuznetsov, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *428*, 154–162.
- [101] R. T. Boéré, S. Kacprzak, M. Keßler, C. Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 572–575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 549–552.
- [102] H. M. Teeter, E. W. Bell, *Org. Synth.* **1952**, *32*, 20.
- [103] I. Tiritris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 581–583.
- [104] I. Tiritris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1555–1563.
- [105] I. Tiritris, *Dissertation Universität Stuttgart* **2003**.
- [106] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225.
- [107] C.-W. Tsang, Q. Yang, E. Tung-Po Sze, T. C. W. Mak, D. T. W. Chan, Z. Xie, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5851–5858.
- [108] Z. Xie, C.-W. Tsang, E. Tung-Po Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444–6451.
- [109] W. Gu, B. J. McCulloch, J. H. Reibenspies, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2820–2822.
- [110] Z. Xie, C.-W. Tsang, F. Xue, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2246–2247.
- [111] S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6419–6420.
- [112] T. Jelínek, P. Baldwin, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1982–1990.
- [113] M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 501–507.
- [114] M. Finze, G. J. Reiss, *Acta Cryst.* **2009**, *65*, O1048–U2263.
- [115] A. Himmelpach, G. J. Reiss, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2679–2688.

- [116] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462–6465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349.
- [117] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [118] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3756–3757.
- [119] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332.
- [120] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128.
- [121] J. H. Wright II, G. W. Mueck, F. S. Tham, C. A. Reed, *Organometallics* **2010**, *29*, 4066–4070.
- [122] S. Peper, M. Telting-Diaz, P. Almond, T. Albrecht-Schmitt, E. Bakker, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1327–1332.
- [123] S. Peper, Y. Qin, P. Almond, M. McKee, M. Telting-Diaz, T. Albrecht-Schmitt, E. Bakker, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2131–2139.
- [124] L. Lipping, I. Leito, I. Koppel, I. A. Koppel, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12972–12978.
- [125] M. Nava, I. V. Stoyanova, S. Cummings, E. S. Stoyanov, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1131–1134.
- [126] M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5352–5355.
- [127] A. Himmelpach, M. Zähres, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3186–3188.
- [128] A. Himmelpach, J. A. P. Sprenger, J. Warneke, M. Zähres, M. Finze, *Organometallics* **2012**, *31*, 1566–1577.
- [129] J. Fajardo Jr., A. I. Chan, F. S. Tham, V. Lavallo, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 206–208.
- [130] M. Asay, C. E. Kefalidis, J. Estrada, D. S. Weinberger, J. Wright, C. E. Moore, A. L. Rheingold, L. Maron, V. Lavallo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11560–11563.
- [131] J. H. Wright II, C. E. Kefalidis, F. S. Tham, L. Maron, V. Lavallo, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6223–6229.
- [132] R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9041–9044.
- [133] D. S. Wilbur, **1995**, WO9505202A119950223.
- [134] M. Finze, J. A. P. Sprenger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1538–1542.
- [135] J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krepski, *Adv. Silicon Chem.* **1991**, *1*, 65–187.
- [136] R. Obrecht, R. Hermann, I. Ugi, *Synthesis* **1985**, *4*, 400–402.
- [137] J. E. Huheey, E. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3rd ed., de Gruyter, Berlin, **2003**.

- [138] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, K. Peter, *Organische Chemie*, 4 ed., Wiley-VCH, **2005**.
- [139] E. S. Stoyanov, S. P. Hoffmann, M. Juhasz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3160–3161.
- [140] X. Lin, Z. Zhang, L. Chen, F. Zeng, Y. Luo, C. Xu, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *749*, 251–254.
- [141] W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3661–3668.
- [142] M. Kirchmann, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2008**, 444–446.
- [143] S. V. Ivanov, J. A. Davis, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4489–4491.
- [144] C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13783–13792.
- [145] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, **2002**, US6335466B120020101.
- [146] M. Hailmann, L. Herkert, A. Himmelspach, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15745–15758.
- [147] T. Jelínek, J. Plešek, F. Mareš, S. Heřmanek, B. Štíbr, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1981–1986.
- [148] S. Lee, M. Jørgensen, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2729–2732.
- [149] X. Huang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3417–3419.
- [150] B. Ringstrand, P. Kaszyński, V. G. Young Jr., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1166–1179.
- [151] B. Ringstrand, P. Kaszyński, V. G. Young Jr., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2654–2660.
- [152] J. G. Pecyna, B. Ringstrand, P. Kaszyński, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5353–5359.
- [153] N. J. Patmore, C. Hague, J. H. Cotgreave, M. F. Mahon, C. G. Frost, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2088–2098.
- [154] I. V. Glukhov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 465–469.
- [155] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [156] I. P. Beletskaya, I. V. Bregadze, K. Z. Kabytaev, G. G. Zhigareva, P. V. Petrovskii, I. V. Glukhov, Z. A. Starikova, *Organometallics* **2007**, *26*, 2340–2347.
- [157] W. Schlenk, *Methoden der organischen Chemie Vol. 3, Houben-Weyl*, Georg Thieme Verlag, Wuppertal, **1924**.
- [158] A. Stock, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1921**, *54A*, 142.
- [159] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Duisburg, **2000**.
- [160] W. L. F. Armango, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., Elsevier, **2003**.
- [161] W. Gombler, H. Willner, *International Laboratory*, **1984**.

- [162] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [163] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [164] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [165] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program For Crystal Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [166] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [167] K. Brandenburger, *Diamond 3.2i*, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **1997–2012**.
- [168] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133–1138.
- [169] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [170] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [171] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- [172] Basissätze und Literatur sind hier angegeben: <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html> (aufgerufen am 20.08.2015).
- [173] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. V. K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzales, J. A. Pople, *Gaussian 03*, revision D.01, Gaussian, Inc., USA, **2004**.
- [174] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- [175] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001.
- [176] I. A. Topol, G. J. Tawa, S. K. Burt, A. A. Rashin, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 10075–10081.
- [177] M. D. Liptak, K. C. Gross, P. G. Seybold, S. Feldgus, G. C. Shields, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6421–6427.

- [178] M. D. Liptak, G. C. Shields, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7314–7319.
- [179] T. Riehm, G. De Paoli, A. E. Konradsson, L. De Cola, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7317–7329.
- [180] S. G. Hwang, Y. H. Jang, D. S. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 585–588.
- [181] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–6260.
- [182] J. D. Kennedy, in *Multinuclear NMR* (Ed.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**, p. 221.
- [183] J. Mason, in *Multinuclear NMR* (Ed.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**, pp. 335–367.
- [184] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen -¹⁹F-NMR-Spektroskopie, Vol. 4*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.

8 Publikationsverzeichnis

Artikel:

Synthesis, Characterization, and Selected Properties of 7- and 12-Ammoniocarba-*closo*-dodecaboranes, Szymon Z. Konieczka, Alexander Himmelpach, Michael Hailmann and Maik Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 134–146.

Carba-*closo*-dodecaborate Anions with Two Functional Groups: [1-R-12-HCC-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ (R = CN, NC, CO₂H, C(O)NH₂, NHC(O)H), Michael Hailmann, Szymon Z. Konieczka, Alexander Himmelpach, Jochen Löblein, Guido Reiss and Maik Finze, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9385–9399.

Polyfluorinated carba-*closo*-dodecaboranes with amino and ammonio substituents bonded to boron, Szymon Z. Konieczka, Michael Drisch, Katharina Edkins, Michael Hailmann and Maik Finze, *Dalton Trans.* **2015**, DOI: 10.1039/c5dt02055g.

N,N-Bis(trifluoromethylsulfonyl)oxamidates – Syntheses, Thermal, Electrochemical, Spectroscopic, and Structural Properties, Jan A. P. Sprenger, Szymon Z. Konieczka, Franziska Brede, Christoph Kerpen, Michael Drisch, Klaus-Dieter Franz, Nikolai Ignatèv, Guido Reiss and Maik Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.*, eingereicht.

11-Vertex *closo*- and *nido*-Boron Clusters with one or two Cyano Groups – Syntheses, Spectroscopic, and Structural Properties, Szymon Z. Konieczka, Christoph Sindorf, Maik Finze, Florian Schlüter, Eduard Bernhardt, *Chem. Eur. J.*, Manuskript in Vorbereitung.

Poster:

Poly- und nichtfluorierte Aminocarba-*closo*-dodecaborate.
Szymon Z. Konieczka, Alexander Himmelpach, Maik Finze
16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung 2012 (Göttingen)

Poly- und nichtfluorierte Aminocarba-*closo*-dodecaborate.

Szymon Z. Konieczka, Alexander Himmelspach, Michael Hailmann, Maik Finze
Chem-SyStM 2012 (Würzburg)

Fluorinated Aminocarba-*closo*-dodecaborates.

Szymon Z. Konieczka, Alexander Himmelspach, Michael Drisch, Michael Hailmann, Maik Finze
EuroBoron6 2013 (Radziejowice, Polen)

Halogenated and Nonhalogenated Carb-*closo*-dodecaborate Anions with Functional Groups Bonded to the C_{cluster}-Atom

Jan A. P. Sprenger, Michael Drisch, Alexander Himmelspach, Szymon Z. Konieczka and Maik Finze
248th ACS National Meeting 2014 (San Francisco, USA)

Vorträge:

Funktionalisierte Borcluster und Boratanionen – Neue vielseitige Bausteine –
AC-WEB-Symposium 2011 (Muggendorf, Wiesental)

Funktionalisierte Carba-*closo*-dodecaboratanionen

41. Borchemiker-Treffen 2011 (Blaubeuren)

Poly- und nichtfluorierte Aminocarba-*closo*-dodecaborate

15. Deutscher Fluortag 2012 (Schmitten, Taunus)

Polyhalogenierte Aminocarba-*closo*-dodecaborate

42. Borchemiker-Treffen 2012 (Heigenbrücken)

Polyhalogenierte *closo*-Undecaborat-Anionen

43. Borchemiker-Treffen (Reimlingen)