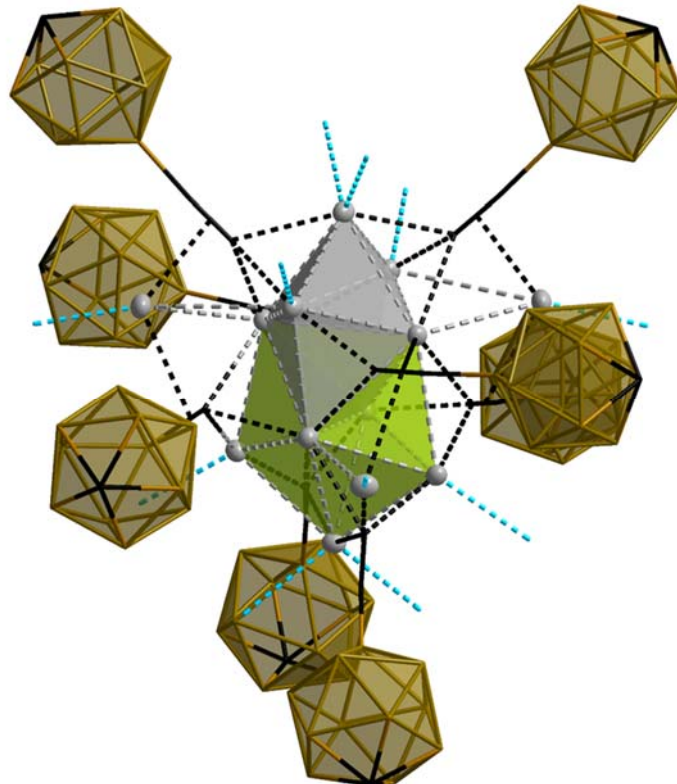


Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl-Liganden und deren Einsatz als Liganden für Münzmetall(I)-Komplexe



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Michael Hailmann

aus Weinberg

Würzburg, April 2017

Eingereicht am:

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:

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Die Experimente zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 2012 bis November 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Maik Finze durchgeführt.

Für meine Oma

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

1. Unprecedented Efficient Structure Controlled Phosphorescence of Silver(I) Clusters Stabilized by Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl Ligands.

M. Hailmann, N. Wolf, R. Renner, T. C. Schäfer, B. Hupp, A. Steffen, M. Finze, *Angew. Chem.* **2016**, *35*, 10507–10511; *Angew.Chem. Int.Ed.* **2016**, *55*, 10507 –10511.

Mit Genehmigung von Wiley-VCH sind folgende Abbildungen übernommen worden:

Abbildung 102, Abbildung 103

2. Carba-*closo*-dodecaborate Anions with Two Functional Groups: [1-R-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀][−] (R = CN, NC, CO₂H, C(O)NH₂, NHC(O)H).

M. Hailmann, S. Z. Konieczka, A. Himmelpach, J. Loeblein, G. J. Reiss, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2014**, *17*, 9385–9399.

Mit Genehmigung von ACS sind folgende Abbildungen übernommen worden:

Abbildung 31

3. Difunctionalized {*closo*-1-CB₁₁} Clusters: 1- and 2-Amino-12-ethynylcarba-*closo*-dodecaborates.

M. Hailmann, L. Herkert, A. Himmelpach, M. Finze, *Chem. Eur. J* **2013**, *46*, 15745–15758.

Mit Genehmigung von ACS sind folgende Abbildungen übernommen worden:

Abbildung 20, Abbildung 32, Abbildung 33

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG..... | 1 |
| 1.1 | Historisches | 1 |
| 1.2 | Ikosaedrische Borcluster | 2 |
| 1.3 | Funktionalisierung von { <i>closo</i> -1-CB ₁₁ }- und { <i>closo</i> -B ₁₂ }-Derivaten..... | 5 |
| 1.4 | Münzmetallkomplexe | 7 |
| 2 | ERGEBNISSE | 11 |
| 2.1 | Funktionalisierung des Carba-<i>closo</i>-dodecaborat-Anions | 11 |
| 2.1.1 | Iodierung von Derivaten des Carba- <i>closo</i> -dodecaboratanions | 11 |
| 2.1.1.1 | Synthesen | 11 |
| 2.1.1.2 | Kristallstrukturen | 13 |
| 2.1.2 | Alkinylfunktionalisierte Amino-Derivate des Carba- <i>closo</i> -dodecaboratanions..... | 15 |
| 2.1.2.1 | Synthesen | 15 |
| 2.1.2.2 | Kristallstrukturen | 18 |
| 2.1.3 | Funktionalisierungen am Clusterkohlenstoffatom des Carba- <i>closo</i> -dodecaborat-Anions..... | 24 |
| 2.1.3.1 | Synthesen | 24 |
| 2.1.3.2 | Kristallstrukturen | 29 |
| 2.1.4 | Übersicht über ausgewählte spektroskopische Daten der synthetisierten Cluster | 36 |
| 2.1.5 | Untersuchung des elektronischen Einflusses von funktionellen Gruppen auf die Polarisierung der Alkinylfunktion | 53 |
| 2.1.6 | Transfer elektronischer Effekte über das Gerüst des { <i>closo</i> -1-CB ₁₁ }-Clusters | 57 |
| 2.1.7 | Synthese von K[1-H ₂ CHCC(O)HN- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]..... | 60 |
| 2.1.8 | Übersicht über synthetisierte und verwandte { <i>closo</i> -1-CB ₁₁ }-Derivate..... | 64 |
| 2.2 | Zur Struktur von {Ag₂(12-C≡C-<i>closo</i>-1-CB₁₁H₁₁)}_n | 68 |
| 2.3 | Komplexe von {Ag₂(12-C≡C-<i>closo</i>-1-CB₁₁H₁₁)}_n mit Pyridinderivaten | 71 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 2.3.1 | Synthesen | 72 |
| 2.3.2 | Kristallstrukturen..... | 74 |
| 2.3.3 | Charakterisierung der Ag ^I -Komplexe..... | 89 |
| 2.3.4 | Vergleich der verschiedenen Silber(I)-Cluster..... | 102 |
| 2.4 | Folgechemie von ausgewählten Ag^I-Komplexen mit Pyridinderivaten | 105 |
| 2.4.1 | Synthesen | 105 |
| 2.4.2 | Kristallstrukturen..... | 107 |
| 2.4.3 | Charakterisierung | 122 |
| 2.5 | Solvatisierte Derivate von {Ag₂(12-C≡C-<i>closo</i>-1-CB₁₁H₁₁)}_n..... | 125 |
| 2.5.1 | Synthesen | 125 |
| 2.5.2 | Kristallstrukturen..... | 126 |
| 2.5.3 | Charakterisierung der Komplexe..... | 133 |
| 2.6 | Lumineszenz ausgewählter Silber(I)-Komplexe | 139 |
| 2.7 | Münzmetall(I)-Komplexe mit ethinylfunktionalisierten Carba-<i>closo</i>-dodecaborat-Anionen | 147 |
| 2.7.1 | Synthesen | 147 |
| 2.7.2 | Charakterisierung | 148 |
| 2.7.3 | Kristallstrukturen..... | 161 |
| 2.7.4 | Vergleich der Strukturen von {12-[(Ph ₃ PAg) ₂ C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]} ₂ | 163 |
| 2.7.5 | Vergleich der verschiedenen Gold(I)- und Silber(I)-Komplexe | 165 |
| 2.7.6 | ¹ H-DOSY-NMR-Messungen ausgewählter Münzmetall(I)-Komplexe..... | 168 |
| 2.7.7 | Lumineszenz der Münzmetallkomplexe | 170 |
| 2.8 | Synthese und Charakterisierung von [12-Ag(<i>i</i>Pr₃PAu)₂C≡C-<i>closo</i>-1-CB₁₁H₁₁][BF₄] ... | 172 |
| 2.9 | Synthese und Charakterisierung von {M[1-(Me₃PAu)₂C≡C-<i>closo</i>-1-B₁₂H₁₁]}₂ (M = [Bu₄N]⁺, Cs⁺) | 178 |
| 3 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 184 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 4 | SUMMARY | 191 |
| 5 | EXPERIMENTELLER TEIL | 197 |
| 5.1 | Allgemeine Arbeitstechniken | 197 |
| 5.2 | Analytik | 197 |
| 5.2.1 | NMR-Spektroskopie | 197 |
| 5.2.2 | Schwingungsspektroskopie | 198 |
| 5.2.3 | Kristallstrukturanalyse..... | 199 |
| 5.2.4 | Lumineszenzmessungen..... | 199 |
| 5.2.5 | Massenspektrometrie | 200 |
| 5.2.6 | Elementaranalyse | 201 |
| 5.3 | Synthesen | 201 |
| 5.3.1 | Synthesen der Derivate von $[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ | 201 |
| 5.3.2 | Synthesen der Derivate von $[2\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ | 216 |
| 5.3.3 | Synthesen der Carbonsäurederivate und deren Folgeprodukte | 221 |
| 5.3.4 | Synthese von Derivaten des Typs $\{1\text{-R-12-R}'\text{-closo-1-CB}_{11}\}$ (R = Et ₃ SiCC, H; R' = H, I, Me ₃ Si) | 230 |
| 5.3.5 | Synthese der Silber(I)-Komplexe | 234 |
| 5.3.6 | Synthese der Gold(I)- und Silber(I)-Komplexe mit Phosphanliganden | 246 |
| 6 | KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL | 251 |
| 7 | LITERATURVERZEICHNIS | 271 |

1 Einleitung

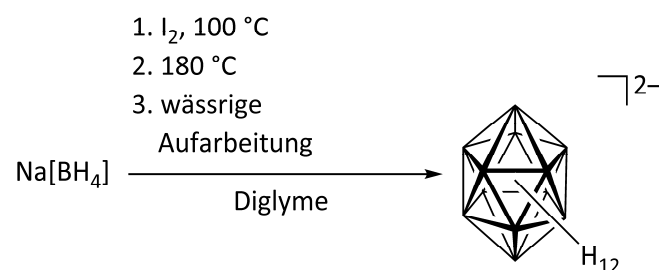
1.1 Historisches

Erste Arbeiten zu höheren Boranen wurden von Alfred Stock bereits 1912 veröffentlicht. Zwar gab es bereits vor dieser Zeit erste Veröffentlichungen zu Borhydriden, doch beruhen diese nach den Worten von Alfred Stock „auf so ungenügenden experimentellen Grundlagen, dass ihre Folgerungen nicht einwandfrei sind“.^[1] Besonders die nach ihm benannte Vakuumtechnik, die es erst zu entwickeln galt, um die teils hochreaktiven Borane handhabbar zu machen, unterstreicht die herausragende Arbeit, die hier geleistet wurde. Die theoretische Beschreibung der Bindungssituation erfolgte Jahre später durch William N. Lipscomb 1954. In dieser Arbeit stellt er das Prinzip der Mehrzentrenbindungen vor, wie zum Beispiel die 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung (3c-2e), die den strukturellen Aufbau der Borane erklärt.^[2] Im Jahre 1976 erhielt Lipscomb für diese Arbeiten den Nobelpreis für Chemie.^[3] Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnte durch Kenneth Wade eine generelle Einteilung der Borane erfolgen. Dieses Prinzip ist heute unter den sogenannten „Wade’schen Regeln“ bekannt und lässt sich ebenso auf Übergangsmetallkomplexe übertragen.^[4, 5] Bis heute sind diese Konzepte fester Bestandteil der Anorganischen Chemie und werden in Grundvorlesungen schon Studenten als Teil ihrer Ausbildung nahe gebracht.^[6] Neben den Grundlagen, die hier erforscht wurden, gab es zur Zeit des kalten Krieges sowohl auf Seiten der Vereinigten Staaten von Amerika als auch auf Seiten der ehemaligen Sowjetunion Bestrebungen, Raketentreibstoffe auf Basis von Borhydriden zu entwickeln. Mit einer spezifische Verbrennungsenergie von $70,000 \text{ kJ mol}^{-1}$ wird bei der Verbrennung von Borhydriden deutlich mehr Energie freigesetzt als bei herkömmlichen Kohlenwasserstoffen, welche eine spezifische Verbrennungsenergie von etwa $42,000 \text{ kJ mol}^{-1}$ aufweisen.^[7] Sämtliche Forschungsprogramme wurden allerdings eingestellt, da die Verbrennungs-

produkte wie B_2O_3 einen Einsatz in Turbinen nicht erlauben. Die zivile Wissenschaft profitierte allerdings von der militärischen Forschung, da zum einen große Mengen an Decaboran(14) hergestellt wurden, zum anderen auch durch die massive finanzielle Unterstützung die Chemie der Borane in kürzester Zeit ausgiebig erforscht wurde.^[8, 9] “One of the most interesting discoveries was that of the “Carboranes“, by Murray Cohen, of Reaction Motors, in 1957” schreibt beispielsweise John Drury Clark.^[9]

1.2 Ikosaedrische Borcluster

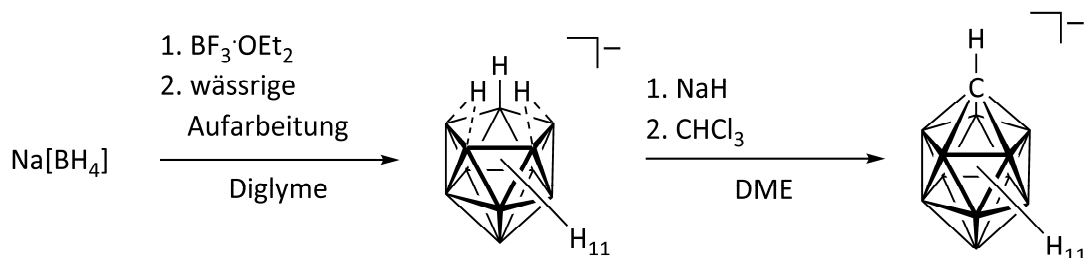
Die mit Abstand stabilsten höheren Borane sind ikosaedrische Borcluster. Die bekanntesten Vertreter dieser Verbindungen sind die Dicarba-*closo*-dodecaborane, welche als *ortho*-, *meta*- oder *para*-Isomer vorliegen können.^[10] Durch Austausch einer CH-Einheit gegen ein isoelektronisches $[BH]^-$ -Fragment entsteht das Carba-*closo*-dodecaborat-Anion. Durch einen weiteren Austausch das zweifach negative geladene *closo*-Dodecaborat-Dianion. Die Synthesen der einzelnen Borcluster verlaufen über verschiedene Syntheserouten. Während das *ortho*-Dicarba-*closo*-dodecaboran durch Umsetzung von Decaboran(14) mit Acetylen erhalten wird, werden *meta*- und *para*-Derivate meist durch thermische Konversion des *ortho*-Derivats erhalten.^[11] Das *closo*-Dodecaborat-Dianion wird am einfachsten in einer Eintopfsynthese ausgehend von $Na[BH_4]$ in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 1).^[12]



Schema 1: Synthese des *closo*-Dodecaborat-Dianions.^[12]

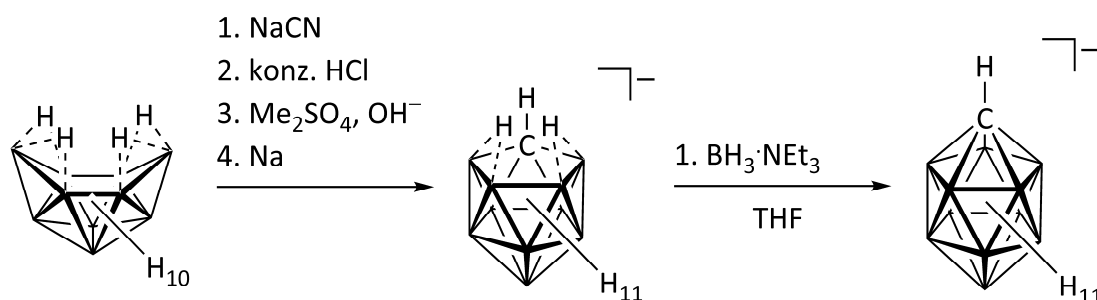
Deutlich schwieriger zugänglich ist das Carba-*closo*-dodecaborat-Anion. Von Michl *et al.* wurde 2001 eine zweistufige Synthese ausgehend von

Natriumborhydrid entwickelt.^[13] Hierbei wird im ersten Schritt [*nido*-B₁₁H₁₄]⁻ hergestellt, welches in einem zweiten Schritt mit Dichlorcarben zum Carba-*closo*-dodecaboratanion umgesetzt wird (Schema 2).^[13]



Schema 2: Synthese des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions nach Michl *et al.*^[13]

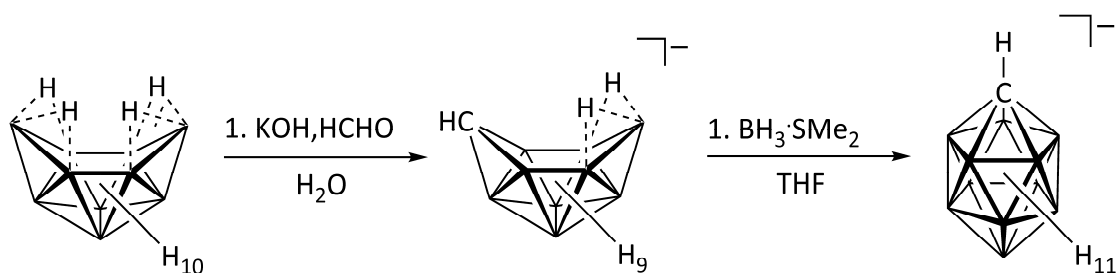
Umsetzungen mit höheren Ausbeuten gehen von Decaboran(14) als Startmaterial aus, welches zwar kommerziell erhältlich, aber teuer ist (87.60 €/g, Alfa Aesar, 12.08.2016). Bereits 1967 wurde von Knoth *et al.* eine solche Synthese zum Carba-*closo*-dodecaboratanion vorgestellt (Schema 3).^[14]



Schema 3: Synthese des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions ausgehend von *nido*-B₁₀H₁₄ nach Knoth *et al.*^[14]

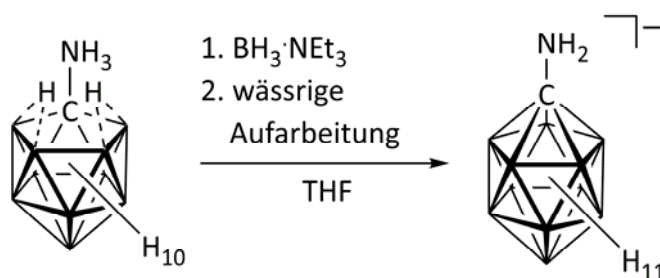
Heřmánek *et al.* veröffentlichten 1984 eine verbesserte Synthese, bei der im ersten Schritt *nido*-B₁₀H₁₄ durch NaOH deprotoniert und anschließend CN⁻ addiert wird. In dieser Arbeit wird zudem das Zwischenprodukt 7-Me₃N-*nido*-7-CB₁₀H₁₂ mit BH₃·NEt₃ zu 1-HNMe₂-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ umgesetzt und dieses anschließend zu 1-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ methyliert. Unter reduktiven Bedingungen (Na in NH₃) wird 1-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ zu [1-H-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ umgesetzt.^[15] Die Gruppe um Hughes berichtete des Weiteren von einer Cyanid-freien Synthese.^[16] Im Jahr 2004 wurde über eine Breilochs-Reaktion das Carba-

closo-dodecaboratanion von Kennedy *et al.* in einer zweistufigen Synthese in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 4).^[17]



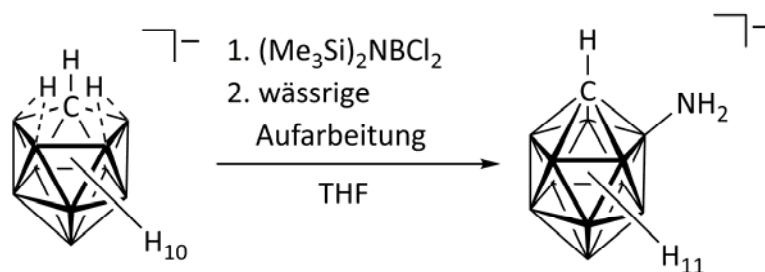
Schema 4: Synthese des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions nach Kennedy *et al.*^[17]

Ausgehend von 7- H_3N -*nido*-7- $\text{CB}_{10}\text{H}_{12}$ wird mit $\text{BH}_3\cdot\text{NEt}_3$ das Amino-Derivat [1- H_2N -*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$]⁻ erhalten (Schema 5).^[18, 19]



Schema 5: Synthese von [1- H_2N -*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$]⁻.^[19]

Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung von [7- H -*nido*- $\text{CB}_{10}\text{H}_{12}$]⁻ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$ den am B2-Atom (Abbildung 1) funktionalisierten Cluster [2- H_2N -*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$]⁻ (Schema 6).^[20]



Schema 6: Synthese von [2- H_2N -*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$]⁻.^[20]

1.3 Funktionalisierung von {*closo*-1-CB₁₁}- und {*closo*-B₁₂}-Derivaten

Zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten von ikosaedrischen Borclustern erklären die Vielzahl an funktionalisierten Derivaten des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions, die bis heute synthetisiert wurden.^[21, 22] So finden beispielsweise halogenierte Carboratcluster häufig Anwendung, um reaktive Kationen in Lösung oder Substanz zu stabilisieren. So konnte beispielsweise das [Me₃Si]⁺-^[23-26], HC₆₀⁺-, C₆₀⁺-^[27] oder auch das [Et₂Al⁺]-Kation^[28] durch Verwendung solcher schwach koordinierenden Carborat-Anionen stabilisiert werden. Des Weiteren können reaktive Intermediate abgefangen werden, wodurch der experimentelle Beweis von Reaktionsmechanismen möglich sein kann. Beispiele sind Salze des protonierten Benzols und 2,3,5,6-(Me)₄-Toluols.^[29, 30] Auch der Einsatz von {*closo*-1-CB₁₁}-Clustern im Bereich von Flüssigkristallen ist Gegenstand aktueller Forschung.^[31-33] Ebenso wurde über funktionalisierte Carborat-Anionen als Liganden in der Katalyse berichtet.^[34-36] In Abbildung 1 ist das Nummerierungsschema für das Carba-*closo*-dodecaborat-Anion gezeigt. Bindungslängen zwischen den Boratomen B2–6 und B7–11 werden im Verlauf der Arbeit als B_{Mitte} bezeichnet.

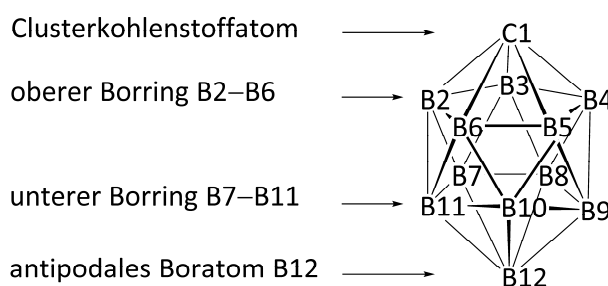
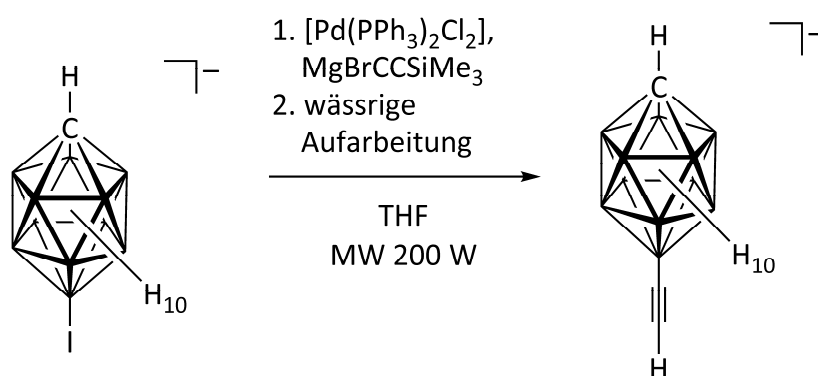


Abbildung 1: Nummerierungsschema des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions.

Aufgrund des protischen Charakters des an das Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms kann in 1-Position des Clusters durch Deprotonierung mit starken Basen wie *n*Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Elektrophilen eine Funktionalisierung erfolgen.^[33, 37-40] Des Weiteren können elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen an den Boratomen des

Clusters erfolgen. Die Reaktivität sinkt in der Reihe antipodales Boratom, unterer Borring, der die Boratome B7 bis B11 beinhaltet und oberer B₅-Ring, d.h. die Boratome B2 bis B6.^[21] Eine Beispielreaktion ist die selektive Monoiodierung des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions am antipodalen Boratom.^[19, 41] Ausgehend von iodierten Borclustern ist eine weitere Funktionalisierung relativ leicht möglich, zum Beispiel durch eine Pd-katalysierte Kumada-artige Kreuzkupplungsreaktion wie sie in Schema 7 demonstriert ist. Im Gegensatz zur herkömmlichen thermischen Reaktion wurde bei Verwendung einer Mikrowelle (kurz: MW) die Bildung des Nebenprodukts [12-Ph₃P-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ deutlich verringert und die Reaktionszeiten wurden drastisch verkürzt.^[41-44]



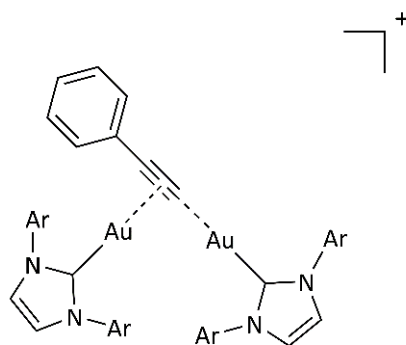
Schema 7: Kumada-artige Kreuzkupplung von [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻.^[42, 44]

Das *closo*-Dodecaborat-Dianion ist bezüglich der elektrophilen Substitution reaktiver als das Carba-*closo*-dodecaborat-Anion. Während bei der Iodierung des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions I₂ bei erhöhten Temperaturen im Überschuss eingesetzt wird, muss bei der Iodierung von [*closo*-B₁₂H₁₂]²⁻ darauf geachtet werden, dass I₂ im Unterschuss und unter Kühlung zugegeben wird. So ist neben dem monoiodierten Derivat [1-I-*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻ synthetisch nur [*closo*-B₁₂I₁₂]²⁻ selektiv zugänglich.^[45] Weitere Derivatisierungen der iodierten Spezies sind auch hier bekannt.^[46] Ein weiteres Beispiel für die höhere Reaktivität des [*closo*-B₁₂H₁₂]²⁻-Dianions ist die Umsetzung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure bei der in Abhängigkeit der Stöchiometrie das ein oder zweifach aminierte Derivat erhalten wird.^[47] Das [1-H-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻-Anion reagiert mit Hydroxylamin-*O*-

sulfonsäure dagegen nur bei sehr hohen Temperaturen und liefert monoaminierte $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Cluster nur in sehr schlechter Ausbeute.^[48, 49] Amino-funktionalisierte $\{closo-B_{12}\}$ -Käfige sind als Ausgangsstoffe für medizinische Anwendungen von Interesse.^[50]

1.4 Münzmetallkomplexe

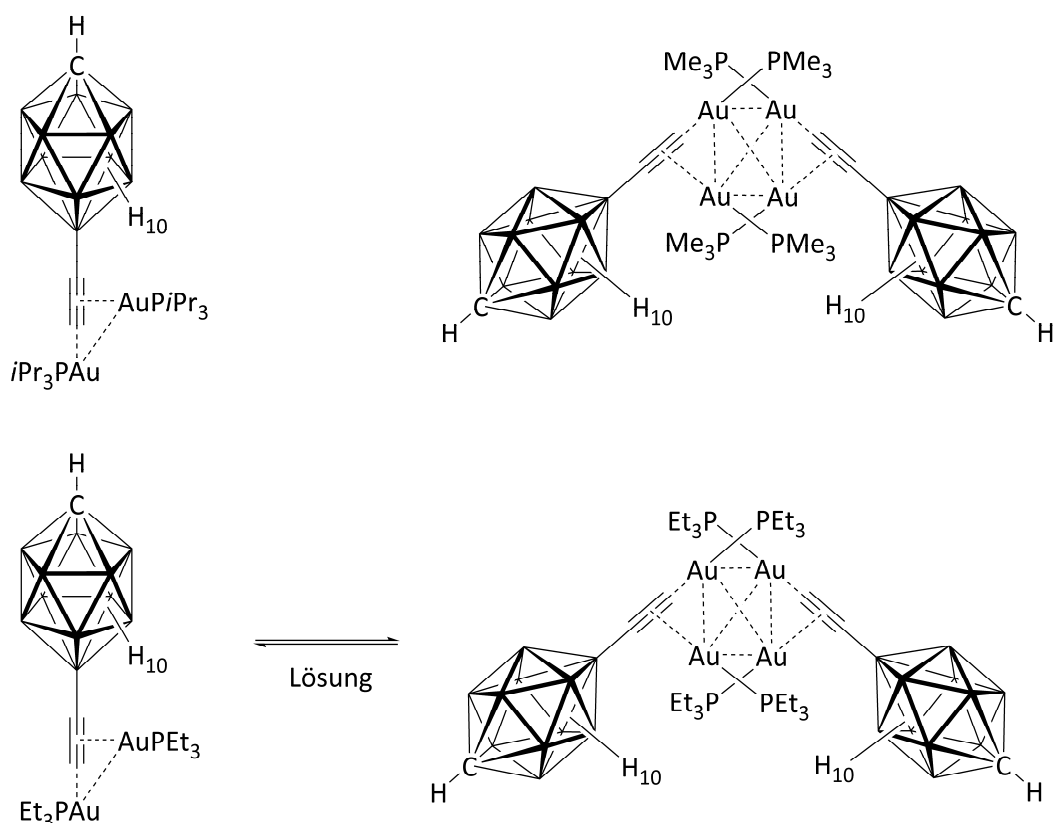
Gold(I)-Komplexe mit Alkinylliganden zeichnen sich durch eine vielfältige Strukturchemie aus. Solche und andere Goldkomplexe sind Gegenstand aktueller Forschung aufgrund ihrer interessanten photophysikalischen Eigenschaften, welche häufig auf aurophilen Wechselwirkungen beruhen.^[51-53] Die Lumineszenz von Gold(I)-Alkinylliganden war bereits in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts des letzten Jahrtausends Gegenstand intensiver Forschung.^[54-59] Ein weiteres Forschungsgebiet mit Goldkomplexen ist die nichtlineare Optik.^[60, 61] Die Assoziation molekularer Goldkomplexe zu Netzwerken aufgrund aurophiler Wechselwirkungen macht Goldkomplexe für weitere materialwissenschaftliche Anwendungen zu spannenden Stoffen.^[62-77] Anwendungen in der Katalyse sind ebenfalls bekannt und werden eingehend untersucht.^[78-80] Neben einkernigen Goldkomplexen sind mehrkernige Gold(I)-Cluster in den Fokus des Interesses gerückt.^[81, 82] Beispiele sind dimere Gold(I)-Komplexe mit Alkinylliganden, beispielsweise Phenylacetylid, die oft mit chelatisierenden Liganden stabilisiert werden.^[83] Brown *et al.* verwenden *N*-heterocyclische Carbenliganden, wie in Abbildung 2 gezeigt.^[84] Nur wenige weitere dimere Komplexe sind bekannt.^[85, 86]



Ar = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden

Abbildung 2: Gold(I)-Komplex mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden.^[84]

Weitere Beispiele für höhermolekulare Gold(I)-Alkynyl-Cluster wurden mit dem Carba-*closo*-dodecaboranyl-Liganden in der eigenen Arbeitsgruppe erhalten. Ausgehend von Phosphangold(I)-chloriden wurden die dinuklearen Komplexe $[12-(\text{AuPR}_3)_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (R = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu) synthetisiert. Mit den sterisch wenig anspruchsvollen Phosphanen PMe_3 und PEt_3 dimerisieren zwei Komplexe zu tetranuklearen Gold(I)-Clustern. Diese Dimerisierung beruht ausschließlich auf aurophilen Wechselwirkungen. Im Fall des PEt_3 -Liganden liegen der tetranukleare Gold(I)-Cluster und das dinukleare Monomer in Lösung bei Raumtemperatur nebeneinander vor. Das Gleichgewicht der beiden Formen wird bei höheren Temperaturen vollständig auf die Seite des Monomers verschoben (Schema 8).^[87]



Schema 8: Gold(I)-Komplexe mit Carboranylethynyl-Liganden.^[87]

Ähnlich wie Gold(I)-Komplexe sind auch Silber(I)-Komplexe Gegenstand aktueller Forschung bei denen argentophile Wechselwirkungen relevant sind und was auch in diesem Forschungsbereich zu unerwarteten physikalischen Eigenschaften führt.^[88, 89] Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen und Edukte ist der gezielte Aufbau unterschiedlicher Silber(I)-Cluster möglich.^[90-100] Viele dieser Cluster zeichnen sich durch Lumineszenz aus.^[101-103] Ferner gibt es in der organischen Synthesechemie für Silber(I)-Alkinyne breite Anwendungsmöglichkeiten unter anderem für weitere Funktionalisierungen^[104] und in der Katalyse.^[104-109]

Um die Eigenschaften von Münzmetallkomplexen auf der einen Seite besser zu verstehen und auf der anderen Seite auch eine gezielte Manipulation dieser zu erreichen, sind gemischte Münzmetallkomplexe Gegenstand aktueller Forschung.^[110-117] Yam *et al.* beschreiben beispielsweise ein Alkinylgold(I)-Komplexfragment als einen Metalloliganden, welcher Einfluss auf *side-on*

gebundene Münzmetallatome hat und so beispielsweise deren Lumineszenzeigenschaften gezielt beeinflussen kann.^[118] Aufgrund der breiten Variationsmöglichkeiten ist eine Klassifizierung dieser gemischten Münzmetall(I)-Alkinyle kaum möglich.^[110] Andererseits bietet die große Vielfalt aber auch die Chance die Eigenschaften der Substanzen über einen großen Bereich zu variieren, sodass diese Substanzklasse für viele Anwendungen von Bedeutung oder zumindest von Interesse ist. Beispiele für vielversprechende Eigenschaften sind Lumineszenz und nichtlineare optische Eigenschaften. Hier soll nur ein Beispiel von Zhon *et al.* genannt werden. Drei unterschiedliche Ag^I-Cluster kommen aufgrund ihrer mit zunehmender Clustergröße steigenden zweiten Hyperpolarisierbarkeit als NLO-Materialien (*engl.*: NLO, non linear optics) dritter Ordnung in Frage.^[119]

2 Ergebnisse

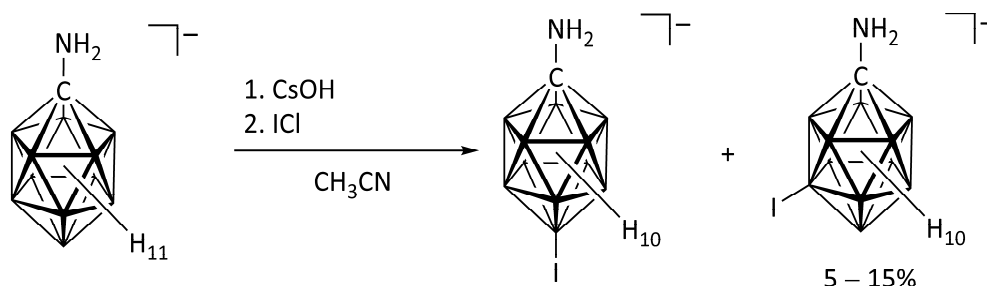
2.1 Funktionalisierung des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions

Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen mit mehreren funktionellen Gruppen sind potentielle verbrückende Liganden, um höhermolekulare Netzwerke aufzubauen. Es ist allerdings nur eine geringe Anzahl mehrfach funktionalisierter Cluster dieser Art bekannt.^[21, 22] Beispiele sind $[1\text{-HO}_2\text{C-12-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, $[1,2\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, $[7,12\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ und $[1,2\text{-PhN}_3\text{-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{10}]^-$.^[20, 33, 43, 49, 120-123]

2.1.1 Iodierung von Derivaten des Carba-*closo*-dodecaboratanions

2.1.1.1 Synthesen

Ausgehend von $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ wird in einer elektrophilen Substitutionsreaktion $[1\text{-H}_2\text{N-12-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ erhalten (Schema 9).



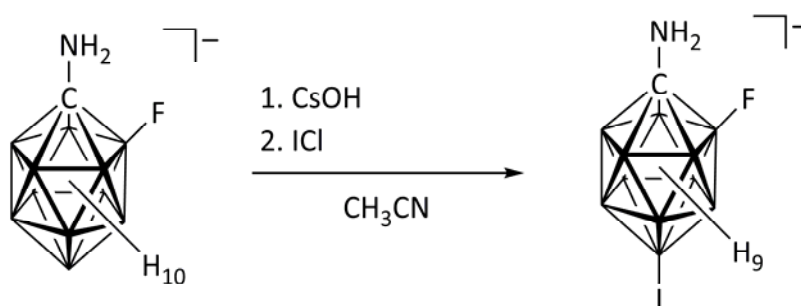
Schema 9: Iodierung von $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$.

Im Gegensatz zur elektrophilen Substitution an $[1\text{-H-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[19, 124] muss im Falle von $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ anstelle von I₂ das reaktivere ICl verwendet werden, da der Cluster durch die Aminogruppe gegenüber Substitutionsreaktionen deutlich weniger reaktiv ist. Das antipodale Boratom wird mit einer Selektivität von 85 bis 95% funktionalisiert, wobei das Isomer $[1\text{-H}_2\text{N-7-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ dementsprechend zu 5 bis 15% als Nebenprodukt anfällt. Die Reaktion der protonierten Spezies $1\text{-H}_3\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ läuft dagegen nur unvollständig oder gar nicht ab. Daher müssen Iodierungen mit ICl

in einem aprotischen Lösemittel wie Acetonitril durchgeführt werden. Durch Umkristallisation kann eine Reinigung des Produktes erfolgen, allerdings wurde auf eine Reinigung der iodierten Spezies stets verzichtet, da das im nächsten Reaktionsschritt hergestellte ethinylfunktionalisierte Derivat einfacher gereinigt werden kann.

Dagegen sind Versuche $[1,2-(\text{H}_2\text{N})_2\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ zu iodieren stets erfolglos abgelaufen.

Analog zum bereits gezeigten $[1\text{-H}_2\text{N}\text{-}12\text{-I}\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ kann auch $[1\text{-H}_2\text{N}\text{-}2\text{-F}\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ iodiert werden und $[1\text{-H}_2\text{N}\text{-}2\text{-F}\text{-}12\text{-I}\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ wird erhalten (Schema 10).



Schema 10: Iodierung von $[1\text{-H}_2\text{N}\text{-}2\text{-F}\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$.

Auch bei dieser Reaktion werden neben dem $[1\text{-H}_2\text{N}\text{-}2\text{-F}\text{-}12\text{-I}\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_9]^-$ -Anion zu ca. 15% andere Isomere gebildet. Aufgrund der niedrigeren Symmetrie im Vergleich zu dem $[1\text{-H}_2\text{N}\text{-}12\text{-I}\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ -Anion werden die Isomere $[1\text{-H}_2\text{N}\text{-}2\text{-F}\text{-}7/8/9\text{-I}\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_9]^-$ gebildet. Die Synthese und Charakterisierung von $[2\text{-H}_2\text{N}\text{-}12\text{-I}\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ist bereits beschrieben worden.^[125]

2.1.1.2 Kristallstrukturen

Langsames Verdampfen einer Aceton-Lösung von Cs[1-H₂N-12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] an Luft liefert Kristalle, die für Einkristallstrukturanalysen geeignet sind. Cs[1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ und ein Anion im Kristall ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Bindungslänge $d(\text{B-I})$ von 219.0(12) pm ist vergleichbar mit denen verwandter iodierter Cluster, wie zum Beispiel [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ ($d(\text{B-I}) = 220.0(2)$ pm).^[124]

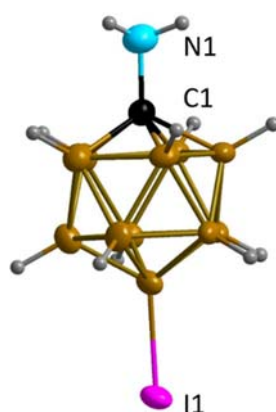


Abbildung 3: Das Anion [1-H₂N-12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ in seinem Cäsium-Salz im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{N}) = 140(2)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{B}_{\text{obererRing}}) = 171.1(14)$ pm, $d(\text{B}_{\text{obererRing}}) = 177(2)$ pm, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 178(2)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 179(2)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}-\text{B}_{12}) = 177.1(16)$ pm, $d(\text{B}_{12}-\text{I}) = 219.0(12)$ pm (Schwingungsellipsoide für 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte etherische Lösung von [Et₄N][1-H₂N-2-F-12-I-*closo*-1-CB₁₁H₉] werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Struktur des Anions im Kristall ist in Abbildung 4 gezeigt. [Et₄N][1-H₂N-2-F-12-I-*closo*-1-CB₁₁H₉]·H₂O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*m*. Der Abstand $d(\text{B-F})$ von 135.7(8) pm gleicht denen verwandter Verbindungen, wie zum Beispiel [1-H₂N-6-F-*closo*-1-CB₁₁I₁₀] ($d(\text{B-F}) = 136.1(7)$ pm)^[126] oder [1-H₃N-2-F-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] ($d(\text{B-F}) = 132.2(4)$ pm).^[127]

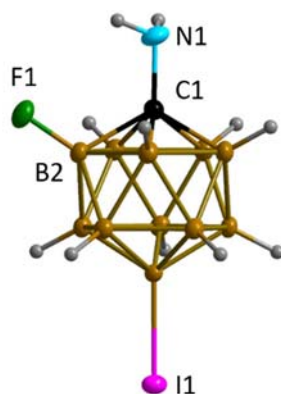


Abbildung 4: Das Anion von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-2-F-12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_9] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}_{\text{Cluster-N}}) = 144.2(9)$ pm, $d(\text{B2-F}) = 135.7(8)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster-B2}}) = 173.2(9)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster-B3/4/5/6}}) = 171.8(6)$ pm, $d(\text{B2-B3/6}) = 177.9(6)$ pm, $d(\text{B}_{\text{obererRing}}) = 177.1(9)$ pm, $d(\text{B2-B7/11}) = 1.76.3(6)$ pm, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 176.6(7)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 179.2(8)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing-B12}}) = 177.0(7)$ pm, $d(\text{B12-I}) = 219.3(5)$ pm (Schwingungsellipsoide für 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von $[\text{Et}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N-12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in Aceton können allerdings erstmals zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. $[\text{Et}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N-12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Die Struktur des Anions ist in Abbildung 5 gezeigt.

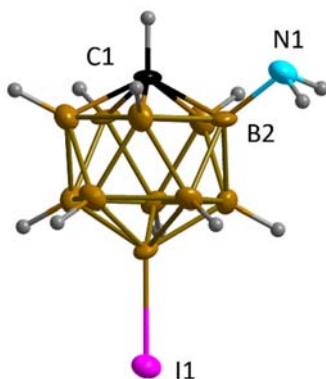


Abbildung 5: $[2\text{-H}_2\text{N-12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ in seinem $[\text{Et}_4\text{N}]$ -Salz im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{B2-N}) = 147.8(15)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster-B2}}) = 173.2(15)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster-B3/4/5/6}}) = 169.0(17)$ pm, $d(\text{B2-B3/6}) = 177.1(17)$ pm, $d(\text{B}_{\text{obererRing}}) = 179.8(22)$ pm, $d(\text{B2-B7/11}) = 177.3(16)$ pm, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 178.6(19)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 179.0(17)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing-B12}}) = 178.1(16)$ pm, $d(\text{B12-I}) = 216.1(10)$ pm (Schwingungsellipsoide für 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

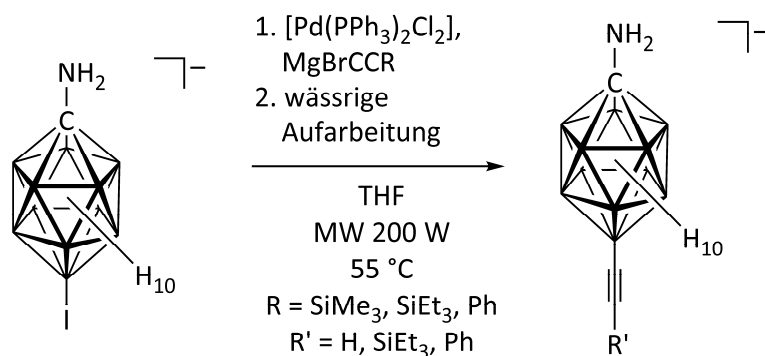
2.1.2 Alkinylfunktionalisierte Amino-Derivate des Carba-*closo*-dodecaboratanions

2.1.2.1 Synthesen

$[1\text{-H}_2\text{N-12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ kann in analoger Weise zur bereits bekannten Synthese von $[1\text{-H-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{-[44]}$ in einer Kumada-artigen Kreuzkupplungsreaktion mit einer Lösung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMgBr}$ palladiumkatalysiert zu $[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ umgesetzt werden. Die Reaktionszeiten der mikrowellenunterstützten Reaktion belaufen sich in diesem Fall allerdings auf vier Stunden im Vergleich zu einer Stunde im Falle von $[1\text{-H-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$. Die Trimethylsilylgruppe wird in der Regel bei wässriger Aufarbeitung bereits abgespalten. Durch Umkristallisation wird isomerenreines $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in 66% Ausbeute erhalten. Auch im Falle des aminofunktionalisierten Carboratclusters verläuft die mikrowellenunterstützte Reaktion deutlich schneller und unter Bildung von deutlich weniger Nebenprodukten im Vergleich zur konventionellen thermischen Reaktion.^[42, 43]

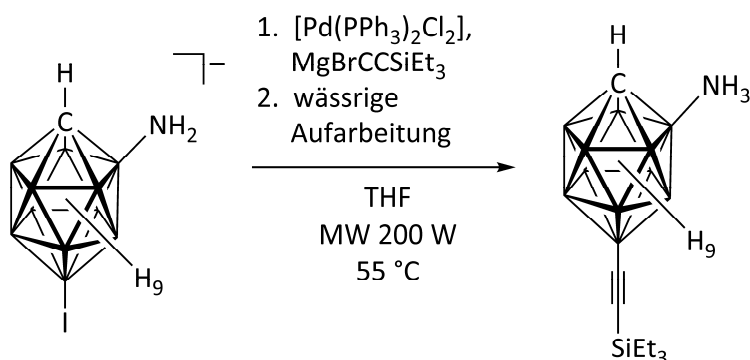
Analog zur Synthese von $[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ wird bei Verwendung des Grignardreagenzes $\text{MgBrC}\equiv\text{CSiEt}_3$ $[1\text{-H}_2\text{N-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ hergestellt. Die Triethylsilylschutzgruppe ist im Vergleich zur Trimethylsilylgruppe deutlich stabiler. Im basischen Milieu kann die Gruppe nur nach längerer Reaktionszeit abgespalten werden, während dies im Falle von Trimethylsilylgruppen wenige Minuten dauert.

Mit dem Grignardreagenz $\text{MgBrC}\equiv\text{CPh}$ wird bei der Umsetzung von $[1\text{-H}_2\text{N-12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ $[1\text{-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ erhalten (Schema 11).



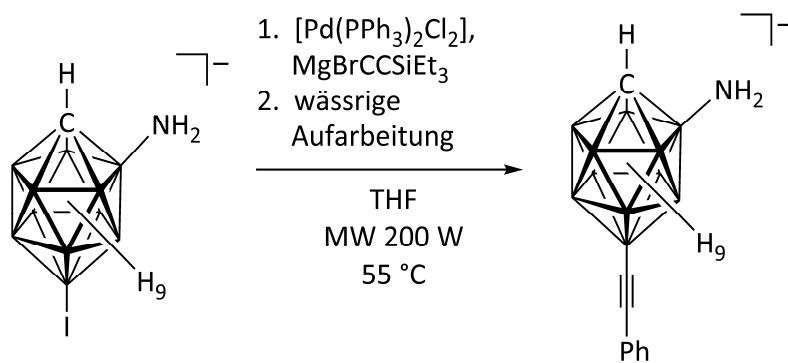
Schema 11: Kumada-artige Kreuzkupplungsreaktion von $[\text{1-H}_2\text{N-12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$.

Die Synthese von $[\text{2-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ wurde bereits beschrieben.^[125] Wird anstelle des Grignardreagenzes $\text{MgBrC}\equiv\text{CSiMe}_3$ $\text{MgBrC}\equiv\text{CSiEt}_3$ verwendet, wird $[\text{2-H}_2\text{N-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ erhalten (Schema 12).



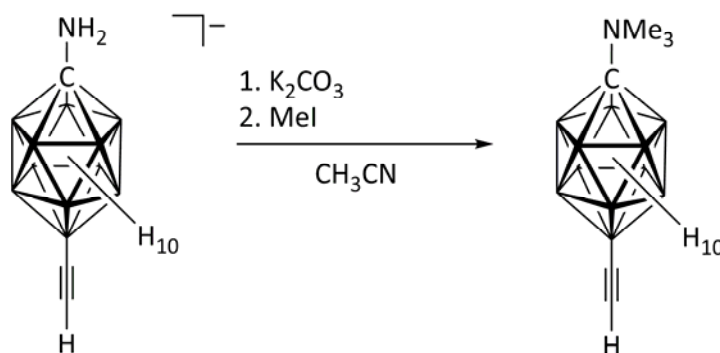
Schema 12: Synthese von $[\text{2-H}_3\text{N-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$.

Auch in diesem Fall ist die Schutzgruppe deutlich stabiler, als es sich für die Me_3Si -Schutzgruppe verhält. Dies würde weitere Funktionalisierungen der Aminofunktion oder auch am Clusterkohlenstoffatom ermöglichen, ohne dass die Alkinylfunktion beeinträchtigt wird. Analog zur Synthese von $[\text{1-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ wird auch $[\text{2-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ hergestellt (Schema 13).



Schema 13: Synthese von [2-H₂N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻.

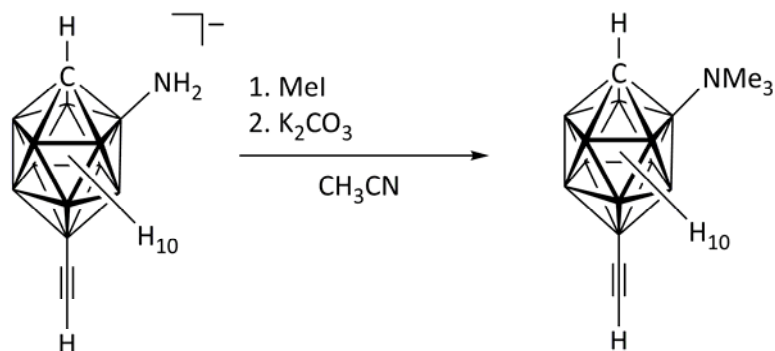
Sowohl das geschützte Alkin [1-H₂N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻ als auch das entschützte Alkin [1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻ kann in Acetonitril mit K₂CO₃ als Hilfsbase mit Methyljodid methyliert werden (Schema 14).



Schema 14: Synthese von 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀.

So werden die inneren Salze 1-Me₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ und 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ in einer Ausbeute von 92% bzw. 71% erhalten, wobei im Falle von 1-Me₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ die Ausbeute nur auf das Rohprodukt bezogen ist, da die methylierte Spezies ohne weitere Reinigung für Desilylierungsversuche verwendet worden ist.

Wie bereits für 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ beschrieben, wird auch 2-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ synthetisiert (Schema 15).



Schema 15: Synthese von 2-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀.

2.1.2.2 Kristallstrukturen

Langsames Entfernen des Lösemittels einer Lösung von K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] in Aceton liefert Kristalle, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 12$. Die experimentell bestimmten Bindungsparameter stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten überein (Tabelle 1). Die Struktur des Anions im Kristall ist in Abbildung 6 gezeigt. Vergleicht man die Bindungslängen $d(\text{B}-\text{C})$ und $d(\text{C}\equiv\text{C})$ von K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] ($d(\text{B}-\text{C}) = 155.1(3)$ pm, $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 118.3(4)$ pm) mit denen von [Et₄N][1-H-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] ($d(\text{B}-\text{C}) = 156.8(8)$ pm, $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 117.2(10)$ pm),^[43] so ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen.

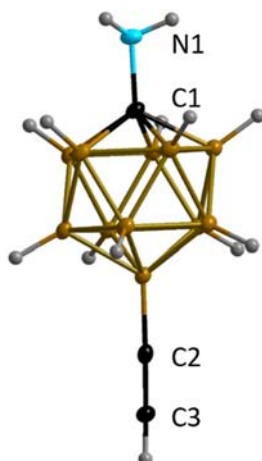


Abbildung 6: Struktur des Anions des Salzes $K[1-H_2N-12-HC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen: $d(C_{Cluster}-N) = 144.8(3)$ pm, $d(C_{Cluster}-B_{obererRing}) = 171.6(4)$ pm, $d(B_{obererRing}) = 177.6(4)$ pm, $d(B_{Mitte}) = 176.7(4)$ pm, $d(B_{untererRing}) = 178.8(4)$ pm, $d(B_{untererRing}-B12) = 178.6(4)$ pm, $d(B12-C) = 155.1(3)$ pm, $d(C\equiv C) = 118.3(4)$ pm (Schwingungsellipsoide für 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Langsames Verdampfen von Aceton aus einer Lösung von $[Et_4N][1-H_2N-12-PhC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ liefert für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle. $[Et_4N][1-H_2N-12-PhC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In Tabelle 1 sind Bindungsparameter der Struktur von $[Et_4N][1-H_2N-12-PhC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ aufgeführt. In Abbildung 7 ist die Struktur des Anions von $[Et_4N][1-H_2N-12-PhC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ im Kristall gezeigt. Die experimentellen und berechneten Daten stimmen sehr gut überein. Beim Vergleich der Bindungslängen von $[Et_4N][1-H_2N-12-PhC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ mit denen verwandter Derivate sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Beispielsweise beträgt im Falle von $Cs[1-H-12-PhC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ $d(B12-C)$ 157.2(15) pm, $d(C\equiv C)$ 118.4(13) pm und $d(CC-C_{ipso})$ 145.3(15) pm,^[42] demgegenüber beträgt $d(B-C)$ von $[Et_4N][1-H_2N-12-PhC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ 153.5(5) pm, $d(C\equiv C)$ 120.1(5) pm und $d(CC-C_{ipso})$ 144.4(4) pm.

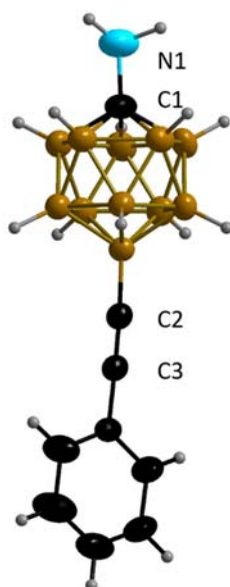


Abbildung 7: Das Anion von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-N}) = 144.4(4)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-B}_{\text{obererRing}}) = 170.5(6)$,
 $d(\text{B}_{\text{obererRing}}) = 176.0(6)$ pm, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 176.3(6)$ pm, $d(\text{untererRing}) = 177.5(5)$ pm,
 $d(\text{B}_{\text{untererRing}}\text{-B12}) = 178.1(5)$ pm, $d(\text{B12-C}) = 153.5(5)$ pm, $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 120.1(5)$ pm, $d(\text{C3-C}_{\text{ipso}})$
 $= 144.9(5)$ pm (Schwingungsellipsoide für 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von $[\text{Et}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in Aceton werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $[\text{Et}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur des Anions im Kristall ist in Abbildung 8 gezeigt. In Tabelle 1 sind Bindungsparameter der Struktur von $[\text{Et}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ aufgeführt. Die experimentellen und berechneten Daten stimmen sehr gut überein. Beim Vergleich der Bindungslängen von $[\text{Et}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ mit denen verwandter Derivate sind keine markanten Unterschiede zu erkennen. Im Falle von $\text{Cs}[1\text{-H-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ beispielsweise ist $d(\text{B12-C})$ 157.2(15) pm, $d(\text{C}\equiv\text{C})$ 118.4(13) pm und $d(\text{CC-C}_{\text{ipso}})$ 145.3(15) pm,^[42] ähnlich verhält es sich im Falle von $[\text{Et}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$. Hier beträgt $d(\text{B-C})$ 157.5(3) pm, $d(\text{C}\equiv\text{C})$ 115.3(2) pm und $d(\text{CC-C}_{\text{ipso}})$ 146.1(2) pm. Aufgrund der Fehlordnung der Aminofunktion können über $d(\text{B2-N})$ keine belastbaren Aussagen getroffen werden.

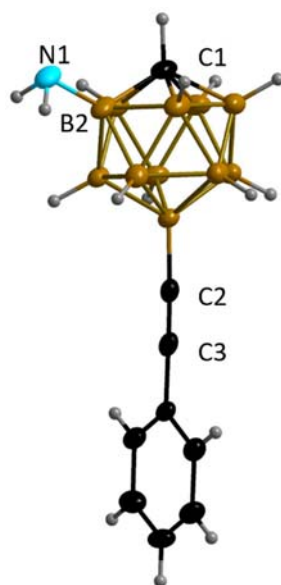


Abbildung 8: Struktur des Anions von [Et₄N][2-H₂N-12-PhC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{B2-N}) = 155.7(14)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-B3/4/5/6}) = 170.5(4)$ pm, $d(\text{B2-B3/6}) = 177.3(4)$ pm, $d(\text{B}_{\text{obererRing}}) = 177.5(4)$ pm, $d(\text{B2-B7/11}) = 177.6(3)$ pm, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 176.4(3)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 178.3(3)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}\text{-B12}) = 178.4(3)$ pm, $d(\text{B12-C}\equiv\text{C}) = 157.5(3)$ pm, $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 115.3(2)$ pm, $d(\text{C3-C}_{\text{ipso}}) = 146.1(2)$ pm (Schwingungsellipsoide für 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Indem Et₂O in eine Lösung von 1-Me₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ in Aceton eindiffundiert werden für eine Einkristallstrukturanalysen geeignete Kristalle erhalten. 1-Me₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cm* mit $Z = 2$. Die Struktur von 1-Me₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ im Kristall ist in Abbildung 9 gezeigt. Durch die Methylierung der Aminofunktion am Cluster wird die Bindung $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-N})$ deutlich verlängert. Im Vergleich zu [1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ sind im Falle von 1-Me₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ keine signifikanten Unterschiede bei den Bindungslängen innerhalb des Clusters festzustellen. Die Bindungslängen $d(\text{B-C})$ und $d(\text{C}\equiv\text{C})$ zeigen allerdings Unterschiede. Bei 1-Me₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ wird für $d(\text{B-C})$ ein Abstand von 162.1(6) pm und für $d(\text{C}\equiv\text{C})$ ein Abstand von 103.7(7) pm beobachtet, während $d(\text{B-C})$ bei [1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ 155.1(3) pm und $d(\text{C}\equiv\text{C})$ 118.3(4) pm beträgt. Diese Beobachtung wird auch bei dem Vergleich der berechneten Daten der protonierten Verbindung 1-H₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ im Vergleich zu [1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ gemacht, wodurch ein

Einfluss der funktionellen Gruppe auf $d(\text{B}-\text{C})$ und $d(\text{C}\equiv\text{C})$ bekräftigt wird. Beim Vergleich der theoretischen Bindungsparameter von $1\text{-Me}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ und $[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ wird dies nicht bestätigt. Hier zeichnet sich kein signifikanter Unterschied von $d(\text{B}-\text{C})$ und $d(\text{C}\equiv\text{C})$ ab, wie Tabelle 1 zu entnehmen ist.

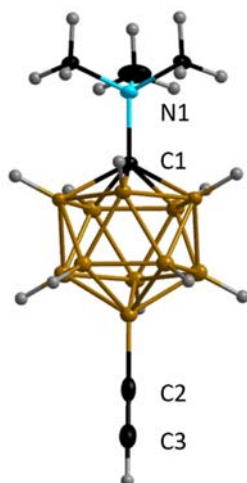


Abbildung 9: Struktur von $1\text{-Me}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{N}) = 154.2(4)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{B}_{\text{obererRing}}) = 172.3(7)$ pm, $d(\text{B}_{\text{obererRing}}) = 178.4(4)$ pm, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 176.7(5)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 179.1(5)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}-\text{B}_{12}) = 179.1(9)$ pm, $d(\text{B}_{12}-\text{C}) = 162.1(6)$ pm, $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 103.7(7)$ pm (Schwingungsellipsoide für 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungsparameter der in den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.2 besprochenen Derivate aufgeführt.^[128] Die experimentellen Bindungslängen der einzelnen Borcluster weichen nur unwesentlich voneinander ab und stimmen zudem sehr gut mit den berechneten Werten überein. Leichte Abweichungen sind für $d(\text{B}_{12}-\text{C})$ und $d(\text{C}\equiv\text{C})$ feststellbar. Handelt es sich um neutrale Spezies wie $1\text{-Me}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$, ist $d(\text{B}_{12}-\text{C})$ länger und $d(\text{C}\equiv\text{C})$ kürzer als beispielsweise im Falle von $[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$. Theoretische Werte geben diesen Trend nicht wieder.

Tabelle 1: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen und -winkel von [1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻, 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀, [1-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻ und [2-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻ und berechnete Werte verwandter {closo-1-CB₁₁H₁₁}-Derivate.^[a]

| | | [1-H ₂ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ [b] | | [2-H ₂ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ [c] | | 1-Me ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ [d] | | [1-H ₂ N-12-PhC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ [e] | | [2-H ₂ N-12-PhC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ [f] | |
|-----------------------|----------------|---|----------------|---|----------------|--|----------------|--|----------------|--|--------------------------|
| | | closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ [b] | | closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ [c] | | closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ [d] | | 1-CB ₁₁ H ₁₀ [e] | | CB ₁₁ H ₁₀ [f] | |
| exp. ^[d] | | ber. | | ber. | | exp. | | ber. | | exp. ^[e] | |
| Symmetrie | C ₁ | C _s | C _s | C _s | C _s | C ₁ | C ₁ | C ₁ | C ₁ | C ₁ | C ₁ |
| Bindungslänge [pm] | | | | | | | | | | | |
| C=C | 118.3(4) | 121.1 | 120.8 | 120.8 | 120.8 | 103.7(7) | 120.8 | 120.8 | 120.1(5) | 121.6 | 115.3(2) |
| B12-C≡C | 155.1(3) | 154.5 | 153.6 | 153.6 | 153.6 | 162.1(6) | 153.6 | 153.6 | 153.5(5) | 154.2 | 157.5(3) |
| C-C _{ipso} | - | - | - | - | - | - | - | - | 1449(5) | 1422 | 1461(2) |
| C-N | 144.8(3) | 144.9 | 149.9 | 149.9 | 156.1 | 154.2(4) | 156.1 | 144.9 | 144.4(4) | 144.9 | - |
| B2-N | - | 148.1 | 157.9 | 157.9 | - | - | - | 161.2 | - | - | 155.7(14) ^[g] |
| C-B2 | 171.6(4) | 171.9 | 170.3 | 170.3 | 173.0 | 172.3(7) | 173.0 | 169.9 | 170.5(6) | 171.9 | 174.4 |
| C-B(2)/3/4/5/6 | 177.6(4) | 177.7 | 179.3 | 179.3 | 178.8 | 178.4(4) | 178.8 | 171.0 | 176.0(6) | 177.7 | 170.5(4) |
| B2-B3/B6 | 176.7(4) | 177.0 | 176.6 | 176.6 | 177.5 | 176.7(5) | 176.2 | 176.0 | 176.3(6) | 176.9 | 177.6(3) |
| B-B (oberer Ring) | 178.8 | 178.0 | 178.0 | 178.0 | 177.3 | 176.7(5) | 176.2 | 177.3 | 176.4(3) | 177.2 | 178.3 |
| B2-B7/B11 | 178.4 | 177.3 | 176.6 | 176.6 | 177.5 | 176.7(5) | 176.2 | 176.0 | 176.3(6) | 176.9 | 177.6(3) |
| B-B (Mitte) | 179.0 | 179.0 | 179.9 | 179.9 | 179.3 | 179.1(5) | 179.0 | 179.1 | 177.5(5) | 179.2 | 178.3(3) |
| B-B (unterer Ring) | 179.1 | 179.1 | 179.9 | 179.9 | 179.3 | 179.1(5) | 179.0 | 179.1 | 177.5(5) | 179.2 | 178.3(3) |
| B12-B7/8/9/10/11 | 178.6(4) | 179.2 | 179.7 | 179.7 | 179.3 | 179.1(9) | 179.3 | 179.3 | 178.1(5) | 179.2 | 178.4(3) |
| Bindungswinkel [°] | | | | | | | | | | | |
| B12-C≡C | 177.7(3) | 179.9 | 179.8 | 179.8 | 179.9 | 175.4(6) | 179.9 | 180.0 | 175.6(3) | 179.3 | 177.6(2) |
| C≡C-C _{atom} | - | - | - | - | - | - | - | - | 176.8(3) | 179.6 | 177.3(2) |

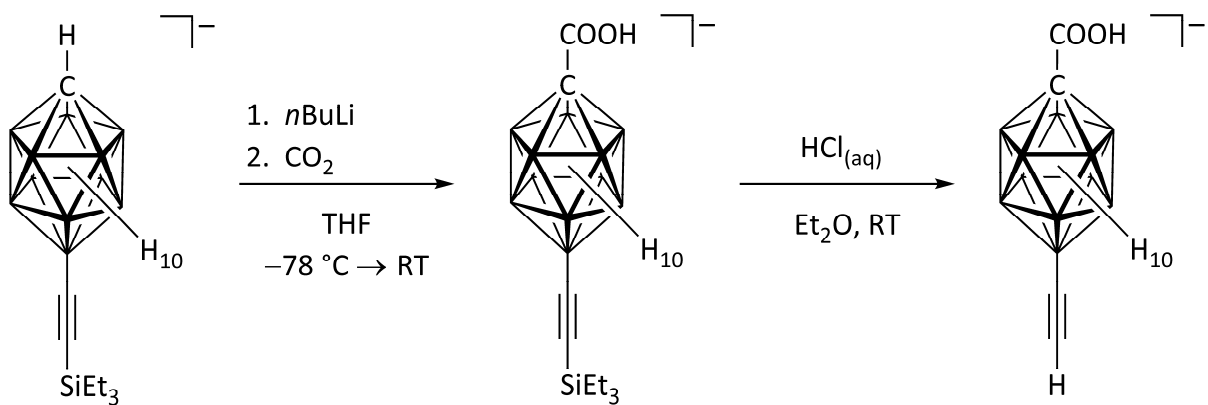
[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] Bindungslängen sind Mittelwerte aufgrund der C_{3v}-Symmetrie der jeweiligen Cluster. [c] Bindungslängen sind Mittelwerte aufgrund der C_s-Symmetrie der jeweiligen Cluster. [d] Kation: K⁺. [e] Kation: [Et₄N]⁺. [f] Die NH₂-Gruppe ist über drei Positionen fehlgeordnet. [g] Aufgrund der Fehlordnung der Aminofunktion wird kein Wert für $\nu(C-B2)$ angegeben.

2.1.3 Funktionalisierungen am Clusterkohlenstoffatom des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions

Die besonderen Eigenschaften wie die hohe chemische sowie thermische Stabilität von Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen sind die wesentliche Grundlage, zur näheren Untersuchung der chemischen Eigenschaften. So wurde im vorherigen Kapitel der Aspekt erwähnt, lineare Bausteine in höhermolekularen Netzwerken zu entwickeln. Des Weiteren ist es denkbar lineare Bausteine zu generieren, die über thermisch reversible Verknüpfungspunkte, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, verfügen. Ausgehend von der literaturbekannten Verbindung $[1\text{-H-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{-}$ ^[44] werden verschiedene Funktionalisierungen durchgeführt.

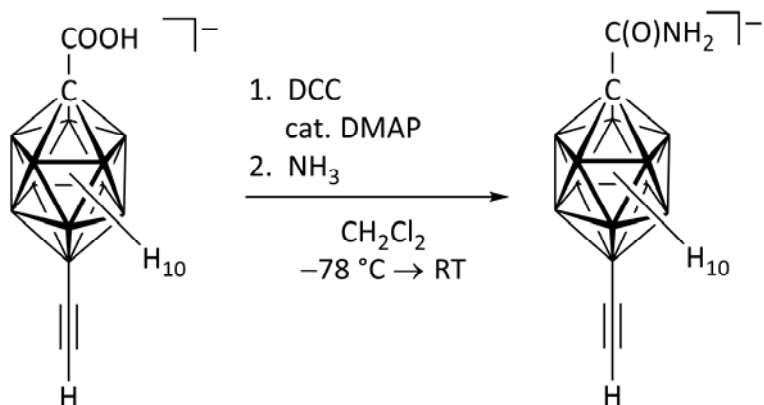
2.1.3.1 Synthesen

Durch Deprotonierung mit starken Basen wie *n*Butyllithium und anschließender Umsetzung mit CO₂ wurde $[1\text{-HO(O)C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{-}$ hergestellt.^[19] In analoger Weise wird die Synthese mit $[1\text{-H-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{-}$ durchgeführt und es wird $[1\text{-HO(O)C-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{-}$ synthetisiert. Bei der Aufarbeitung als [Et₄N]-Salz kann im sauren Milieu nicht umgesetztes Startmaterial abgetrennt werden, da [Et₄N]₂[1-O(O)C-12-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] im Gegensatz zu [Et₄N][1-H-12-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] wasserlöslich ist. Durch anschließendes Entschützen der Alkinylfunktion in salzsaurer wässriger Lösung wird [Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] in 78% Ausbeute erhalten (Schema 16).



Schema 16: Synthese von $[\text{1-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$.

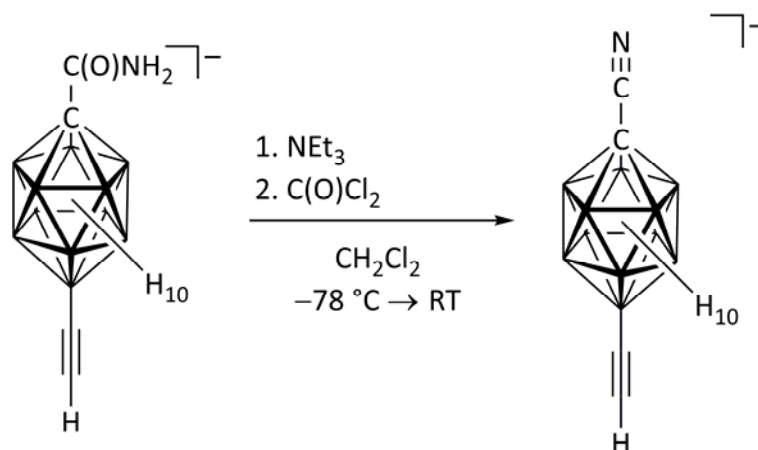
Durch Umsetzung des Carbonsäurederivats mit N,N' -Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), Ammoniak und katalytischen Mengen 4- N,N -Dimethylaminopyridin (DMAP) wird $[\text{Et}_4\text{N}][\text{1-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in 76% Ausbeute erhalten (Schema 17).



Schema 17: Synthese von $[\text{1-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$.

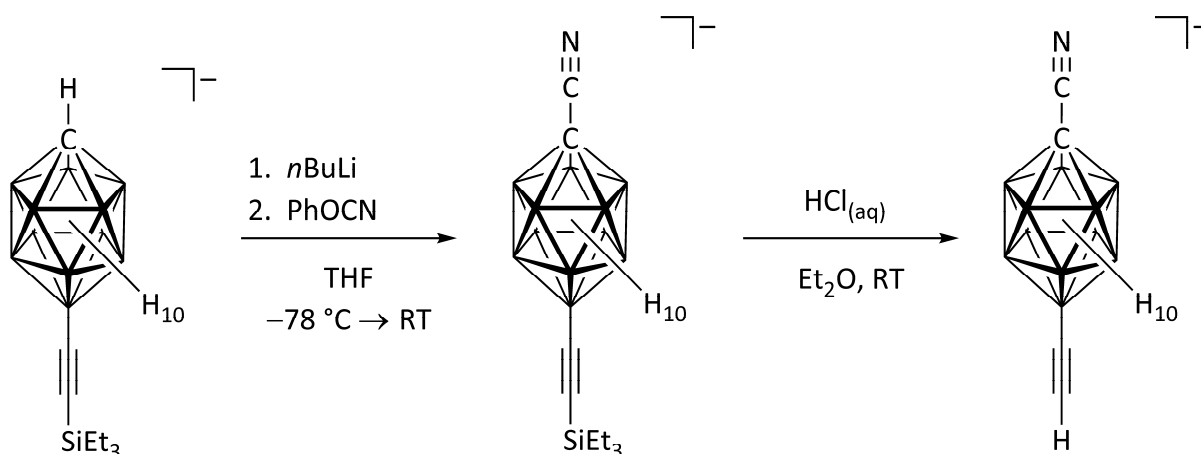
Umsetzungen mit Sulfurylchlorid oder Oxalylchlorid und anschließend mit Ammoniak führen nicht zur Bildung des Amids, da vermutlich das Säurechlorid des Carboranylethinylderivats nicht stabil ist.

Entwässern des Amids $[\text{Et}_4\text{N}][\text{1-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ mit Phosgen liefert $[\text{Et}_4\text{N}][\text{1-NC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in 87% Ausbeute (Schema 18).



Schema 18: Synthese von $[1\text{-NC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$.

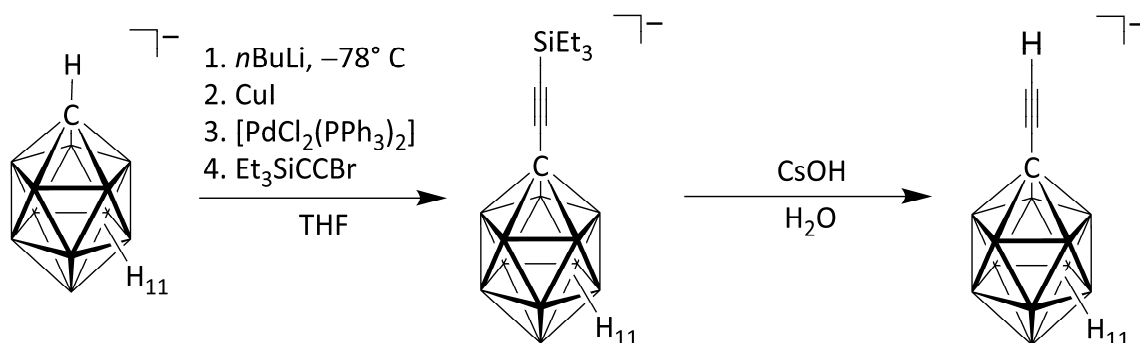
Durch Deprotonierung von $\text{Cs}[1\text{-H-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ mit *n*Butyllithium und anschließender Umsetzung mit PhOCN wird $\text{Cs}[1\text{-NC-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ direkt hergestellt (Schema 19), die Reaktion läuft allerdings unvollständig ab. Deshalb muss das Produkt mehrmals umkristallisiert werden, wodurch die erzielte Ausbeute bei unter 10% liegt. Eine erneute Umsetzung mit *n*Butyllithium und PhOCN ist erfolglos. Dies wurde dagegen erfolgreich bei der Synthese von $\text{Cs}[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ durchgeführt.^[37]



Schema 19: Alternative Synthese von $[1\text{-NC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$.

Durch Deprotonierung des Cäsiumsalzes des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions mit starken Basen wie *n*BuLi wird über das intermediär gebildete Cuprat $\text{Cs}[1\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ hergestellt. Diese Art der Umsetzung verläuft Palladium-katalysiert mit halogenierten Alkinen wie Et_3SiCCBr und wird daher als inverse

Sonogashira-artige Kreuzkupplung bezeichnet. Sämtliche Umsetzungen dieser Art mit Derivaten von Cs[1-H-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ der in Schema 20 gezeigten Reaktion laufen nicht vollständig ab.

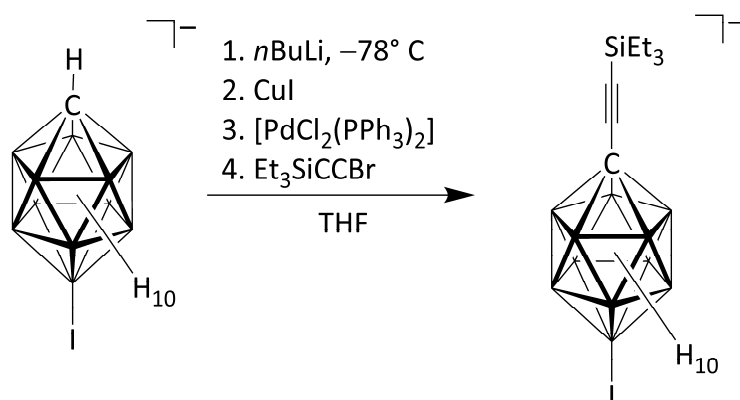


Schema 20: Synthese von [1-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻.

Dies wird mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen der jeweiligen Reaktionsgemische nachgewiesen. Auch nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und erneuter Umsetzung wird keine Anreicherung des Produktes erreicht. Eine Isolierung der Alkinylderivate wird durchgeführt, indem die unterschiedlichen Löslichkeiten des Produkts und des Edukts ausgenutzt werden. H[1-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ist aufgrund der Triethylsilylgruppe lipophiler als H[1-H-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und wird deshalb in einem Zweiphasengemisch von Et₂O und verdünnter Salzsäure in die organische Phase extrahiert. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum der etherischen Phase wird eine Anreicherung des Produktes beobachtet, allerdings wird stets ein schwaches Signal bei -16.2 ppm beobachtet, welches den Boratomen B7 bis B11 des Eduktes zuzuordnen ist. Daraus ist ersichtlich, dass die Abtrennung des Produktes H[1-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] vom Edukt H[1-H-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] trotz mehrmaligen Waschens der organischen Phase nicht vollständig ist. Cs[1-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ist im Vergleich zu Cs[1-H-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] schlechter in H₂O löslich, wodurch eine fraktionierende Fällung aus H₂O reines Cs[1-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] liefert. Für die Abspaltung der Schutzgruppe werden im Vergleich zu verwandten Derivaten^[43, 44] deutlich längere Reaktionszeiten

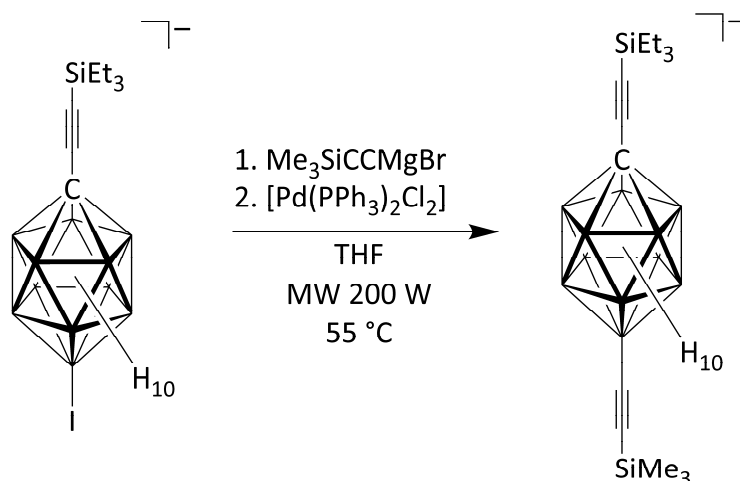
benötigt. Nach vier Tagen Reaktionszeit im stark basischen Milieu wird die Schutzgruppe abgespalten.

Analog zu der Synthese von $\text{Cs}[1\text{-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ konnte in ersten Versuchen gezeigt werden, dass mit dem Startmaterial $\text{Cs}[1\text{-H-12-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ auch $\text{Cs}[1\text{-HC}\equiv\text{C-12-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ synthetisiert werden kann (Schema 21).



Schema 21: Synthese von $[1\text{-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-12-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$.

Die Verbindung $\text{Cs}[1\text{-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-12-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ kann in einer Kumada-artigen Kreuzkupplungsreaktion mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMgBr}$ und in Gegenwart des Katalysators $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ zu $\text{Cs}[1\text{-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ umgesetzt werden (Schema 22).



Schema 22: Synthese von $[1\text{-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-12-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$.

2.1.3.2 Kristallstrukturen

Durch Diffusion von Et₂O in eine gesättigte Lösung von [Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] in Aceton werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Das Tetraethylammoniumsalz von [1-HO(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I*4₁/*a* (*Z* = 16) und ein Anion im Kristall ist in Abbildung 10 gezeigt. Vier benachbarte Anionen bilden ein annähernd planares C₄-symmetrisches Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk über O–H···O-Bindungen aus. Dieses selten auftretende Motiv kann mit dem Graph-Set-Deskriptor [R⁴₄(16)] beschrieben werden (Abbildung 11).^[129] Normalerweise ist für Carbonsäuren die Bildung von Dimeren bevorzugt.^[129-131] Die maximale Länge des tetracyclischen Bausteins beträgt 2.24 nm.

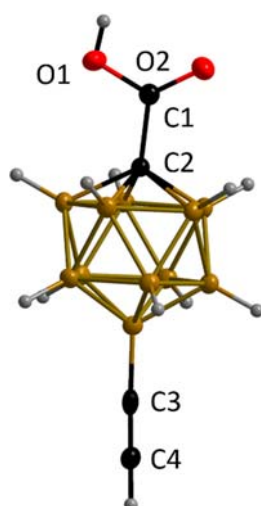


Abbildung 10: Das Anion von [Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{C}(\text{O})\text{OH}) = 149.9(3) \text{ pm}$, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{BobererRing}) = 171.7(4) \text{ pm}$, $d(\text{BobererRing}) = 178.3(3) \text{ pm}$, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 177.1(5) \text{ pm}$, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 179.0(3) \text{ pm}$, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}-\text{B12}) = 178.7(4) \text{ pm}$, $d(\text{B12}-\text{C}) = 156.3(5) \text{ pm}$, $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 114.6(5) \text{ pm}$
(Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

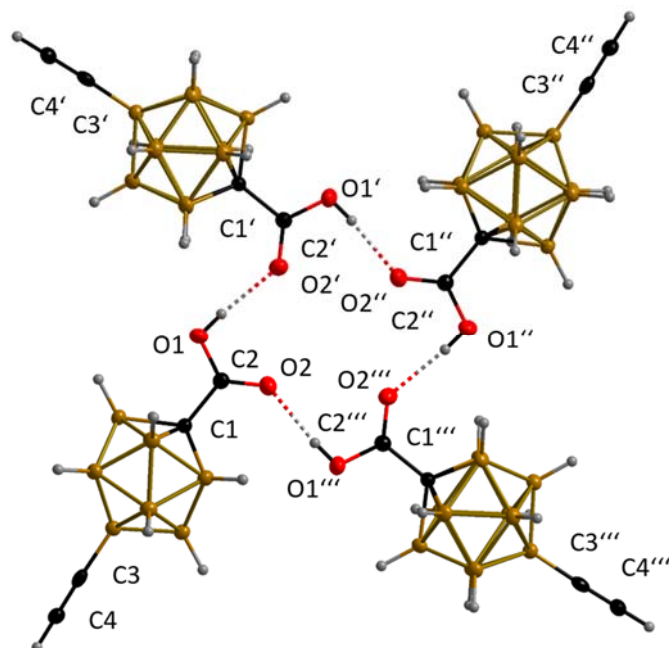


Abbildung 11: Wasserstoffbrückenbindungsmotiv der Anionen von [Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] im Kristall mit Graph-Set-Deskriptor [R⁴₄(16)] (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Indem Et₂O in eine gesättigte Lösung von [Et₄N][1-H₂N(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] in Aceton hineindiffundiert werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Das Tetraethylammoniumsalz von [1-H₂N(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* (*Z* = 4). Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen liegt das Anion im Kristall als Dimer vor. Hierbei fungieren HN–H-Einheiten als Donoren und die Sauerstoffatome als Akzeptoren. Dieses Strukturmotiv ist typisch für Carbonsäureamide^[129-131] und wird mit dem Graph-Set-Deskriptor R²₂(8) klassifiziert. In Abbildung 12 ist die Struktur des Dimers im Kristall gezeigt und ausgewählte Bindungslängen werden aufgeführt. Die dimere Einheit der zwei Anionen kann als linearer Strang mit einer Länge von 2.10 nm aufgefasst werden und dieser Strang trägt an beiden Enden funktionelle Gruppen. Diese Gruppen könnten durch ihr Koordinationsvermögen als Bausteine für höhermolekulare Netzwerke dienen.

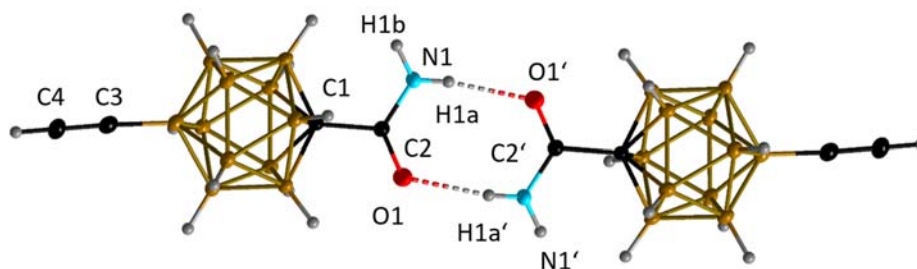


Abbildung 12: Die Struktur des Anions als Dimer von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N}(\text{O})\text{C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-C}(\text{O})\text{NH}_2) = 152.2(2) \text{ pm}$, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-B}_{\text{obererRing}}) = 172.1(3) \text{ pm}$, $d(\text{B}_{\text{obererRing}}) = 178.2(3) \text{ pm}$, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 177.2(3) \text{ pm}$, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 178.1(3) \text{ pm}$, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}\text{-B}_{12}) = 179.1(3) \text{ pm}$, $d(\text{B}_{12}\text{-C}) = 155.5(3) \text{ pm}$, $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 119.2(3) \text{ pm}$ (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch Diffusion von Et_2O in eine gesättigte Lösung von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in Aceton werden für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Das Tetraethylammoniumsalz von $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcm$ ($Z = 4$). Das Anion im Kristall ist in Abbildung 13 gezeigt.

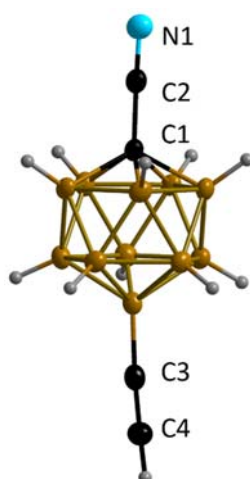


Abbildung 13: Struktur des Anions von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-N}\equiv\text{C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}\equiv\text{N}) = 114.6(2)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-CN}) = 145.0(2)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-B}_{\text{obererRing}}) = 171.8(2)$ pm, $d(\text{B}_{\text{obererRing}}) = 179.5(3)$ pm, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 176.8(2)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 179.3(3)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}\text{-B12}) = 178.6(3)$ pm, $d(\text{B12-C}) = 155.5(3)$ pm, $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 118.9(3)$ pm (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die experimentellen Bindungslängen der Ethynylfunktion und des $\{\text{CB}_{11}\}$ -Clusters sind sehr ähnlich zu denen des isocyanofunktionalisierten Derivats $[1\text{-CN-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$,^[132] was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Bindungslängen ist. Im Rahmen der Messgenauigkeit wird kein Unterschied bei $d(\text{C}\equiv\text{N})$ festgestellt (114.6(2) pm für $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, 114.6(3) pm für $[1\text{-CN-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$). Laut theoretischen Berechnungen sollte $d(\text{C}\equiv\text{N})$ von $[1\text{-CN-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ mit 117.0 pm im Vergleich zu $d(\text{N}\equiv\text{C})$ von $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ mit 115.5 pm leicht verlängert sein. Diese Tatsache spiegelt sich deutlicher bei den $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen wider. Für $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$ von $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ wird eine Bande bei 2245 cm^{-1} beobachtet, für $[1\text{-CN-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ wird eine Bande bei 2136 cm^{-1} der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung zugeordnet. Diese Beobachtung bestätigt, dass mittels Schwingungsspektroskopie deutlich belastbarere Aussagen über die Bindungsstärke möglich sind, als dies bei Bindungslängen der Fall ist. Dass die Bindungsstärke von den Cyano- zu den Isocyanidogruppen hin abnimmt ist bekannt.^[133] Die Bindungslängen des

$C_{\text{Cluster}}-\text{CN}$ -Fragments von $[1-\text{NC}-12-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ sind ähnlich zu denen bereits bekannter Fragmente von verwandten Verbindungen wie beispielsweise $1,12-(\text{NC})_2-\text{closo}-1,12-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ mit $d(\text{C}\equiv\text{N})$ von 114.3(2) pm und $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{C})$ von 145.3(2) pm,^[134] $1,10-(\text{NC})_2-\text{closo}-1,12-\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_8$ mit $d(\text{C}\equiv\text{N})$ von 114.6(2) pm und $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{C})$ von 143.8(2) pm^[135] oder $\text{PPN}[8-\text{NC}-\text{arachno}-7,8-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{14}]$ ($\text{PPN}: [\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$) mit $d(\text{C}\equiv\text{N})$ von 114.4(7) pm und $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{C})$ von 145.5(7) pm.^[136]

In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungsparameter der synthetisierten Derivate und verwandter Verbindungen gezeigt. Die Bindungslängen in den jeweiligen Borclustern sind alle in einem für Borcluster typischen Bereich und weichen weder im Fall des ethinylfunktionalisierten Derivats $[1-\text{H}-12-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$,^[43] noch beim Carborat-Anion $[1-\text{H}-\text{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[137] deutlich ab. Der markanteste Unterschied zeigt sich bei $d(\text{C}\equiv\text{C})$. Während im Falle von $[1-\text{HO}(\text{O})\text{C}-12-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ eine kürzere Bindungslänge von 114.6(6) pm gemessen wird, ist diese bei den Derivaten $[1-\text{NC}-12-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ und $[1-\text{H}_2\text{N}(\text{O})\text{C}-12-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ mit 118.9(3) pm und 119.2(3) pm leicht verlängert, was eventuell auf den Einfluss der funktionellen Gruppe zurückzuführen ist, allerdings zeigen theoretische Berechnungen, dass die funktionelle Gruppe womöglich keinen Einfluss auf den Atomabstand $d(\text{C}\equiv\text{C})$ hat. Im Rahmen der Messgenauigkeit können deshalb in diesem Fall keine konkreten Aussagen getroffen werden.

Tabelle 2: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] Bindungslängen von [1-NC-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻, [1-CN-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻^[132], [1-HO(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻, [1-H₂N(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻, [1-H(O)CHN-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻^[132], [1-H(O)CHN-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻^[132] und ähnlichen {closo-1-CB₁₁}-Clustern.

| Anion | d(C≡C) | d(B12-C) | d(N≡C) | d(C _{cluster} -X) | d(C _{cluster} -B) | d(B-B) [pm] | | | |
|--|--------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | [pm] | [pm] | [pm] | [pm] | [pm] | B2-6 | B(2-6)-(7-11) | B7-11 | B(7-11)-B12 |
| [1-NC-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ ^[b] | 118.9(3) 121.0 | 155.5(3) 154.3 | 114.6(2) 115.5 | 145.0(2) 143.8 | 171.8(2) 172.5 | 179.5(3) 179.3 | 176.8(2) 176.8 | 179.3(3) 179.2 | 178.6(3) 179.2 |
| [1-NC-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ ^[c] | - | - | 115.5 | 143.9 | 172.6 | 179.3 | 177.0 | 178.8 | 178.5 |
| [1-CN-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ ^[b] | 117.0(3) 121.0 | 154.3(3) 154.3 | 114.6(3) 117.0 | 141.6(2) 140.1 | 170.7(3) 172.2 | 178.7(4) 179.1 | 176.3(3) 176.8 | 178.9(4) 179.2 | 178.6(3) 179.2 |
| [1-CN-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ | - | - | 117.0 | 140.2 | 172.2 | 179.1 | 177.0 | 178.8 | 178.5 |
| [1-HO(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ ^[b] | 114.6(5) 121.1 | 156.3(5) 154.4 | - | 149.9(3) 150.4 | 171.7(4) 172.3 | 178.3(3) 178.8 | 177.1(5) 176.9 | 179.0(3) 179.1 | 178.7(4) 179.2 |
| [1-H ₂ N(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ ^[b] | 119.2(3) 121.1 | 155.5(3) 154.4 | - | 152.2(2) 152.6 | 172.1(3) 172.3 | 178.2(3) 178.3 | 177.2(3) 176.9 | 178.1(3) 179.0 | 179.1(3) 179.1 |
| [1-H(O)CHN-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ ^[b] | 115.8(3) 121.0 | 155.1(3) 154.3 | - | 143.7(2) 144.0 | 170.3(3) 172.0 | 176.6(4) 178.2 | 175.9(4) 176.8 | 177.3(4) 179.1 | 177.4(3) 179.2 |
| [1-H(O)CHN-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ ^[c] | - | - | - | 143.6(5) 144.2 | 172.3(5) 172.0 | 178.8(3) 178.2 | 177.6(4) 177.1 | 178.9(3) 178.8 | 178.4(5) 178.6 |
| [12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ ^[43, 138] | 117.2(10) 121.1 | 156.8(8) 154.5 | - | -- 119.0 | 170.6(6) 170.7 | 176.9(7) 178.0 | 176.8(6) 177.1 | 178.7(6) 179.2 | 178.2(6) 179.2 |
| [closo-1-CB ₁₁ H ₁₂] ⁻ ^[137] | - | - | - | -- 119.0 | 172.8(5) 170.7 | 175.6(5) 178.0 | 176.0(4) 177.4 | 178.1(4) 178.9 | 177.6(4) 178.6 |

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift. [b] Kation: [Et₄N]⁺. [c] Der Kristall von Anion 4a ist als [Et₄N]⁺-Salz fehlgeordnet, weswegen keine belastbaren Daten zur Verfügung stehen.^[37] [d] Kation: K⁺.

Langsames Entfernen des Lösemittels einer gesättigten Lösung von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in Aceton liefert für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle. Die Struktur des Anions im Kristall ist in Abbildung 14 gezeigt. Der Abstand $d(\text{C}\equiv\text{C})$ weicht mit $109.0(4)$ pm von Clustern, welche am antipodalen Boratom eine Alkinylfunktion tragen, deutlich ab. Für $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-NC-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ beträgt $d(\text{C}\equiv\text{C})$ $118.9(3)$ pm und für $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ $118.3(4)$ pm.

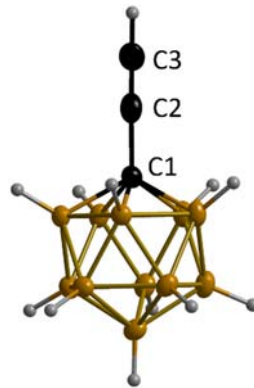


Abbildung 14: Die Struktur des Anions von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 109.0(4)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-C}) = 145.6(4)$ pm,
 $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-B}_{\text{obererRing}}) = 172.1(4)$ pm, $d(\text{B}_{\text{obererRing}}) = 178.8(4)$ pm, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 177.0(4)$ pm,
 $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 178.6(4)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}\text{-B}_{12}) = 177.8(4)$ pm (Schwingungsellipsoide mit
50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

2.1.4 Übersicht über ausgewählte spektroskopische Daten der synthetisierten Cluster

In Tabelle 3 sind die NMR-spektroskopischen Daten der in dieser Arbeit synthetisierten iodierten Carboratcluster aufgelistet.

Tabelle 3: Übersicht über die chemischen Verschiebungen der iodierten Cluster.

| Verbindung | $\delta(^{11}\text{B})^{[a]}$ | | | | | | | $\delta(^{13}\text{C})^{[a]}$ | $\delta(^1\text{H})^{[a]}$ | | | | |
|---|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|----------------------------|--------|-------------|-------|--------|
| | B2 | B3+6 | B4+5 | B7+11 | B8+10 | B9 | B12 | | C _{Cluster} | BH7+11 | BH4+5 | BH3+6 | BH8+10 |
| [1-H ₂ N-12-I- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ [b] | | -13.4 | | | -13.4 | | -22.6 | 82.5 | | | 1.87 / 1.81 | | |
| 1-H ₃ N-12-I- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[b] | | -15.3 | | | -12.7 | | -20.5 | 69.1 | | | 1.94 / 1.95 | | |
| [Et ₄ N][1-H ₂ N-2-F-12-I- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₉] ^[b] | 1.8 | -14.2 | -14.9 | -15.6 | -18.2 | -21.4 | -24.6 | 80.2 | 2.06 | 1.89 | 1.81 | 1.62 | 1.51 |

[a] δ in ppm. [b] NMR-Experimente in CD₃CN aufgenommen.

In Tabelle 4 sind NMR-spektroskopische Daten der ethinylfunktionalisierten Aminoderivate aufgeführt. Die Zuordnung der Alkynylkohlenstoffatome erfolgt über die $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ - bzw. die $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung, welche im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Zuordnung der einzelnen Signale der Boratome im ^{11}B -NMR-Spektrum wird mit Hilfe von $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}, ^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektren durchgeführt.

Tabelle 4: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] chemische Verschiebungen von [1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻, [2-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻, 1-H₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀, 2-H₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀, 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀, 2-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀, [1-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻, [2-H₂N-12-PhC≡C-closo-CB₁₁H₁₀]⁻.^[125, 128]

| Verbindung | $\delta^{13}\text{C}$ ^[a] | | $\delta^{11}\text{B}$ ^[a] | | | | | | | | $\delta^{15}\text{N}$ ^[a] | $\delta^1\text{H}$ ^[a] | |
|--|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| | C _{cluster} | BC≡C | BC≡C | B2 | B3/6 | B4/5 | B7/11 | B8/10 | B9 | B12 | | C _{clusterH} | H _{ethin} |
| [1-H ₂ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ | 81.2 | 96.1 | 81.9 | | -14.3 | | | -14.3 | | -15.2 | -333.7 | - | 1.84 |
| | <i>85.0</i> | <i>104.2</i> | <i>75.5</i> | | <i>-15.8</i> | | | <i>-14.4</i> | | <i>-15.2</i> | <i>-314.0</i> | - | <i>0.97</i> |
| [2-H ₂ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ | 53.6 | 97.1 | 81.1 | -3.0 | -17.1 | -18.4 | -12.9 | -15.8 | -20.8 | -8.8 | n.o. | 2.22 | 1.84 |
| | <i>59.6</i> | <i>104.2</i> | <i>74.5</i> | <i>-5.2</i> | <i>-19.5</i> | <i>-18.9</i> | <i>-13.0</i> | <i>-15.9</i> | <i>-20.5</i> | <i>-9.4</i> | <i>-356.1</i> | <i>1.95</i> | <i>0.98</i> |
| 1-H ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ | 67.4 | 93.4 | 84.1 | | -16. | | | -13.5 | | -11.0 | -334.5 | - | 2.09 |
| | <i>70.2</i> | <i>93.2</i> | <i>88.3</i> | | <i>-18.7</i> | | | <i>-11.8</i> | | <i>-9.9</i> | <i>-303.1</i> | - | <i>1.74</i> |
| 2-H ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ | 49.5 | 94.1 | 83.2 | -10.9 | -17.3 | -17.6 | -13.9 | -13.4 | -16.3 | -7.7 | n.o. | 2.86 | 2.07 |
| | <i>48.7</i> | <i>94.7</i> | <i>86.3</i> | <i>-14.8</i> | <i>-19.2</i> | <i>-17.1</i> | <i>-16.2</i> | <i>-12.5</i> | <i>-15.4</i> | <i>-4.6</i> | <i>-339.0</i> | <i>2.16</i> | <i>1.67</i> |
| 1-Me ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ | 91.1 | 92.5 | 85.7 | | -13.7 | | | -16.4 | | -8.3 | -327 | - | 2.20 |
| | <i>96.4</i> | <i>94.1</i> | <i>88.4</i> | | <i>-19.1</i> | | | <i>-13.3</i> | | <i>-6.7</i> | <i>-294.9</i> | - | <i>1.75</i> |
| 2-Me ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ | 49.6 | 93.5 | 84.6 | -4.1 | -18.3 | -17.6 | -14.1 | -13.5 | -15.8 | -8.6 | -356.1 | 3.01 | 2.15 |
| | <i>52.4</i> | <i>95.4</i> | <i>85.0</i> | <i>-7.0</i> | <i>-22.1</i> | <i>-19.0</i> | <i>-15.3</i> | <i>-12.8</i> | <i>-14.5</i> | <i>-7.4</i> | <i>-322.5</i> | <i>2.22</i> | <i>1.45</i> |
| [1-H ₂ N-12-PhC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ | 81.9 | 103.2 | 94.2 | | -14.1 | | | -14.1 | | -14.3 | n.b. | - | - |
| | <i>86.4</i> | <i>122.5</i> | <i>95.1</i> | | <i>-14.3</i> | | | <i>-15.7</i> | | <i>-15.7</i> | <i>-313.7</i> | - | - |
| [2-H ₂ N-12-PhC≡C-closo-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ | 54.1 | 102.9 | 94.4 | -2.8 | -16.9 | -18.3 | -13.2 | -16.1 | -21.1 | -8.7 | n.b. | 2.35 | - |
| | <i>60.9</i> | <i>122.4</i> | <i>94.2</i> | <i>-4.7</i> | <i>-19.2</i> | <i>-19.9</i> | <i>-13.1</i> | <i>-16.3</i> | <i>-20.8</i> | <i>-9.6</i> | <i>-355.7</i> | <i>2.06</i> | - |

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [b] Chemische Verschiebungen in ppm. [c] n.b. = nicht beobachtet.

Im Falle der Triethylsilyl-substituierten Derivate sind die Signale der Kohlenstoffatomkerne der Alkynylfunktion im Vergleich zu den Signalen der freien Alkine im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zu höheren Resonanzfrequenzen hin verschoben.

Bei 2-Me₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ wird das Signal bei 49.6 ppm dem Clusterkohlenstoffatom zugeordnet, während dieses bei 1-Me₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 91.6 ppm entspricht. Diese Tatsache zeigt, dass im ersten Fall ein deutlicher Einfluss auf die chemische Verschiebung feststellbar ist, im zweiten Fall hingegen kaum ein Einfluss der Ammoniofunktion zu beobachten ist, da die funktionelle Gruppe nicht am Clusterkohlenstoffatom gebunden ist, sondern in Position 2.

Sowohl [1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ als auch [2-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ können protoniert werden und so sind 1-H₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ und 2-H₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ als innere Salze zugänglich. Durch ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie und potentiometrische Titration kann nachgewiesen werden, dass [1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ weniger basisch ist als [2-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻. Der pK_s-Wert von 1-H₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ beträgt etwa 6.0 und gleicht dem Wert, der für [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ berichtet wurde,^[19, 20] während der pK_s-Wert von 2-H₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ größer 10.5 ist, welcher sich mit dem Wert für [2-H₂N-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ deckt.^[20] Die chemischen Verschiebungen der Signale der verschiedenen Boratome des Clusters ändern sich im Falle einer Protonierung von [1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ sehr deutlich, wie Abbildung 15 zeigt. So werden für 1-H₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum drei Signale beobachtet mit einem Intensitätsverhältnis von eins zu fünf zu fünf, für [1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ hingegen werden nur zwei Signale in einem Verhältnis von eins zu zehn beobachtet und die chemischen Verschiebungen liegen im Falle von [1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ deutlich näher zusammen.

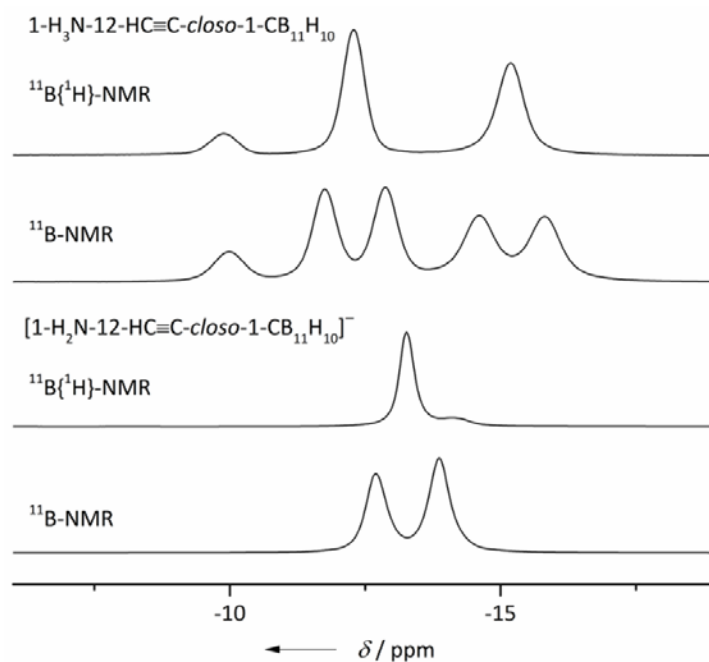


Abbildung 15: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren von $1\text{-H}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ (oben) und $[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (unten) in CD_3CN .

Ein anderes Resultat lässt sich im Falle der Protonierung von $[2\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ beobachten (siehe Abbildung 16). Während im Falle der Amino-Spezies ein Intensitätsverhältnis von 1:1:2:2:2:2:1 beobachtet wird, reduziert sich dieses im Falle von $2\text{-H}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ auf 1:1:4:1:4. Die Lage der chemischen Verschiebungen liegen im Falle von $2\text{-H}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ näher zusammen, als dies bei $[2\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ beobachtet wird.

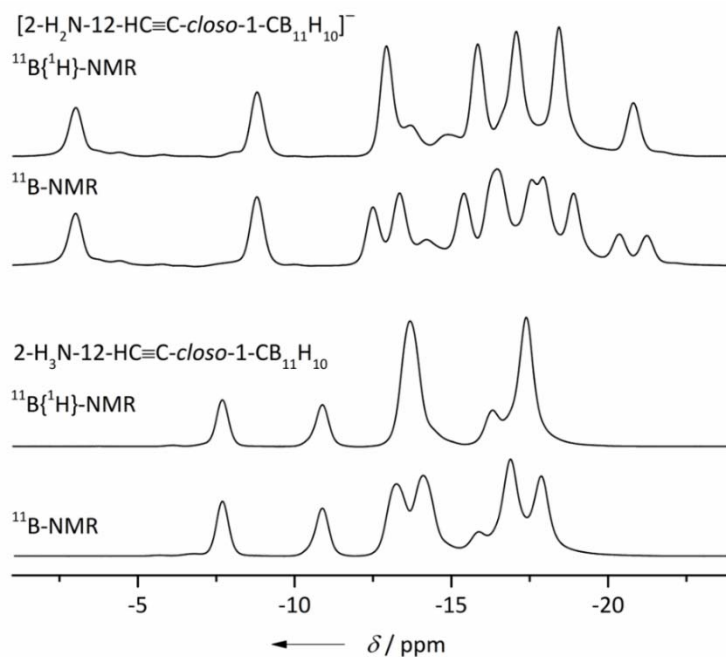


Abbildung 16: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren von $[2\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (oben) und $1\text{-H}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ (unten).

In Abbildung 17 ist das ^{11}B - und das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ gezeigt. Das Signal des antipodalen Boratoms zeigt im Gegensatz zu den Ringen des Clusters keine $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H})$ -Kopplung.

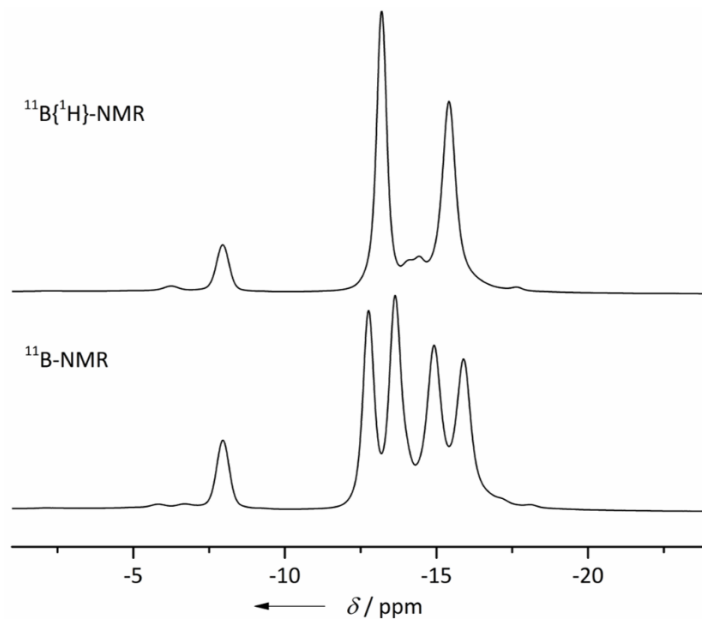


Abbildung 17: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ wird in Abbildung 18 gezeigt.

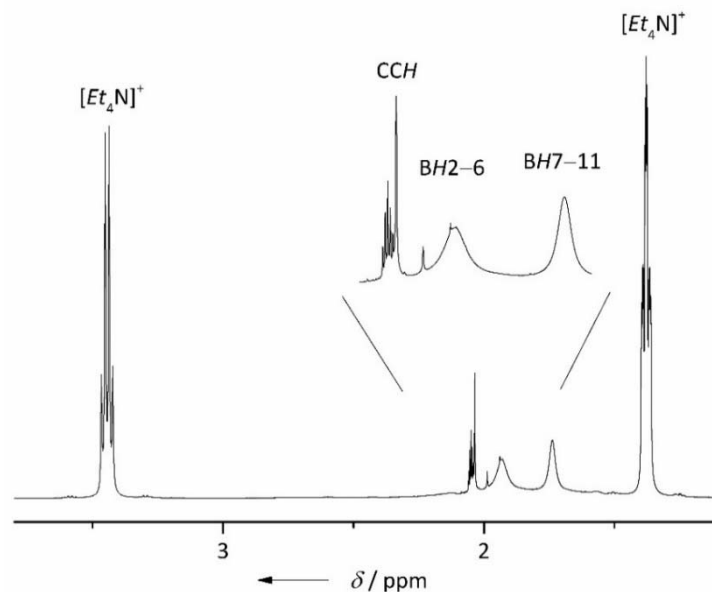


Abbildung 18: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ ist in Abbildung 33 abgebildet. Die Signale der Kohlenstoffatome der Alkinylfunktion werden bei chemischen Verschiebungen von 95.9 und 83.0 ppm beobachtet und können aufgrund der typischen $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ - und $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung eindeutig zugeordnet werden.^[43]

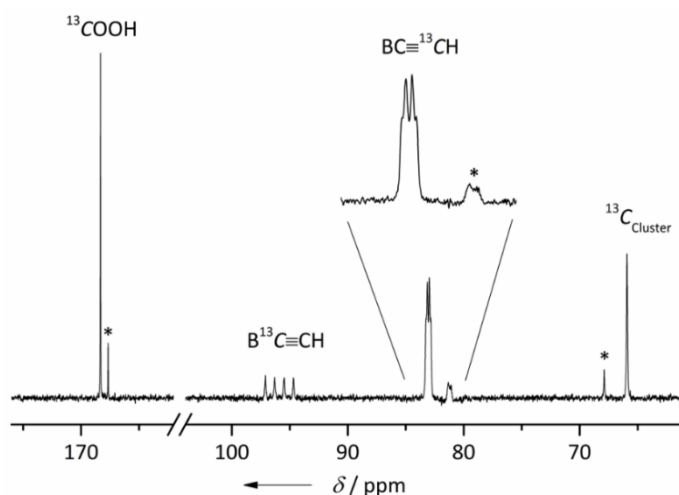


Abbildung 19: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (mit Asterisk sind die Signale des Isomers $[1\text{-HO(O)C-7-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ markiert).

In einem Bereich zwischen pH 12 und pH 1 werden mehrere $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $\text{Cs}[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-}i\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ aufgenommen, um den Einfluss des pH-Wertes auf die jeweilige Lage der Signale der einzelnen Kohlenstoffatome näher zu untersuchen. Während auf die chemische Verschiebung der Signale der Alkynylkohlenstoffatome nur ein sehr geringer Einfluss bemerkbar ist, ist bei dem Signal des Kohlenstoffatoms der Carbonsäure ein deutlicher Einfluss feststellbar. Bei einer Änderung des pH-Werts von 4.4 zu 2.4 ist eine deutliche Verschiebung des Signals von 172.2 ppm zu 169.9 ppm zu beobachten. Dies deckt sich auch mit der Änderung der chemischen Verschiebung des Signals des Clusterkohlenstoffatoms. In diesem Bereich liegt der $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert der Säure (Abbildung 20).

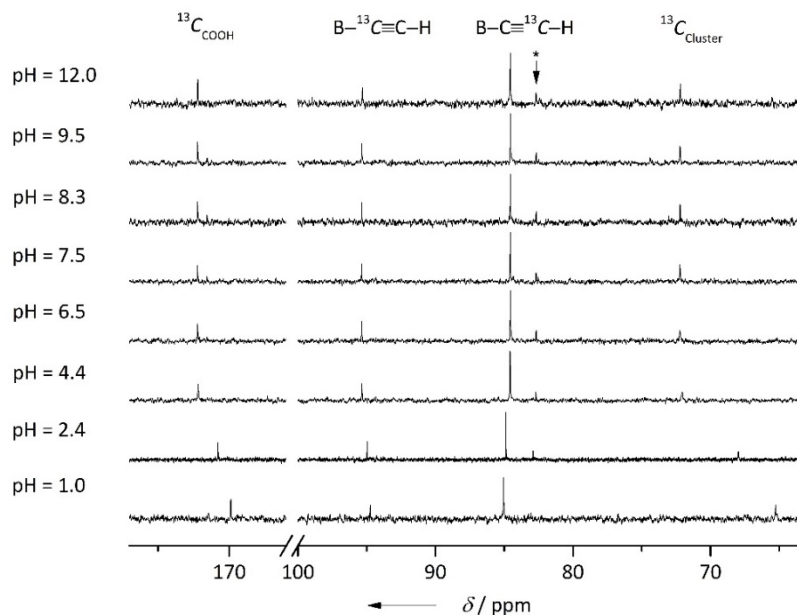


Abbildung 20: $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $\text{Cs}[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-}i\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in D_2O bei verschiedenen pH-Werten (mit Asterisk wird das Signal des terminalen Kohlenstoffatoms des Isomers $\text{Cs}[1\text{-HO(O)C-7-HC}\equiv\text{C-}i\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ gekennzeichnet).^[132]

In Abbildung 21 sind das IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-}i\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ abgebildet. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung wird im Raman-Spektrum bei 2060 cm^{-1} detektiert und die Carbonylschwingung als IR-aktive Schwingung bei 1664 cm^{-1} .

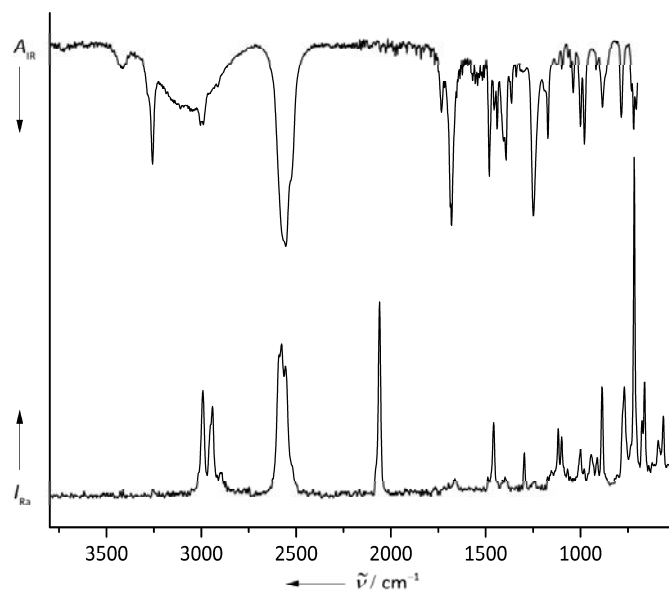


Abbildung 21: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$.

In Abbildung 22 ist das ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ gezeigt.

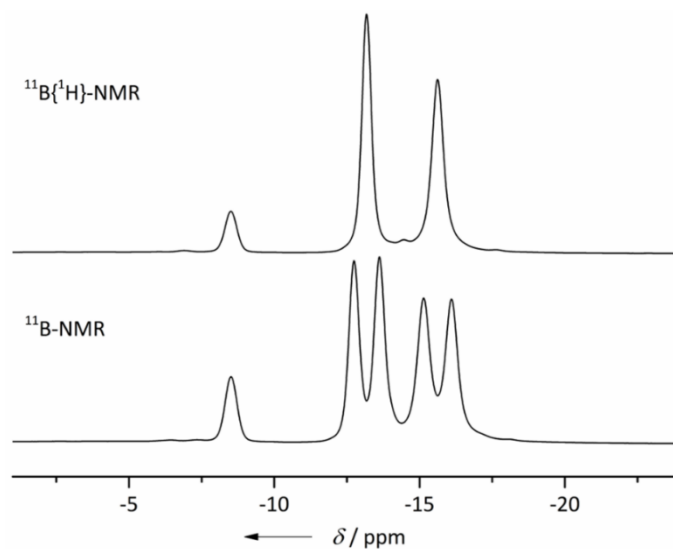


Abbildung 22: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ sind die Signale der Wasserstoffatome, der Amidfunktion, der Alkinylfunktion und der zwei Borringe zu betrachten (Abbildung 23).

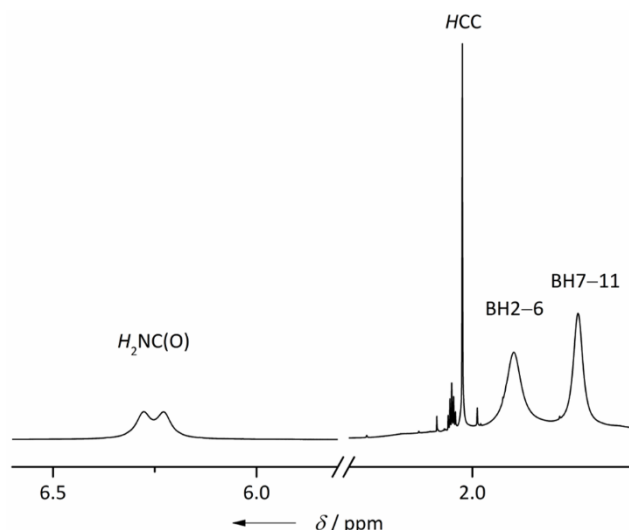


Abbildung 23: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N}(\text{O})\text{C-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N}(\text{O})\text{C-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ ist in Abbildung 24 dargestellt. Im typischen Bereich für Carbonsäureamide ist das Signal des Kohlenstoffatoms dieser funktionellen Gruppe zu finden. Die Signale der Alkynylkohlenstoffatome können aufgrund der typischen Kopplungen eindeutig zugeordnet werden.

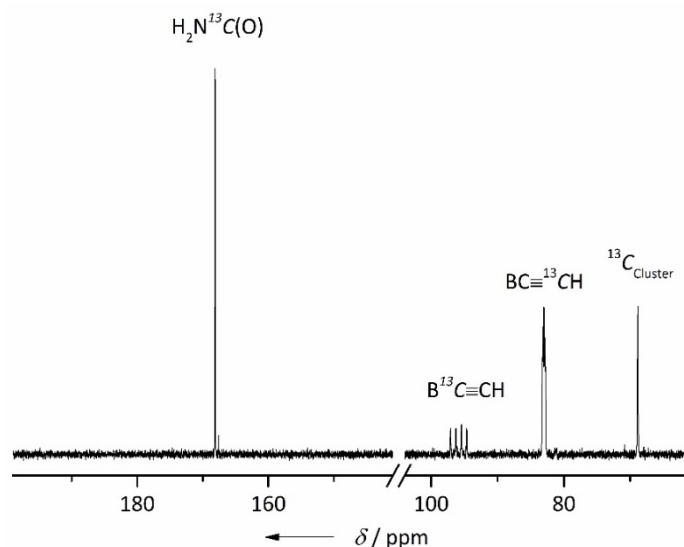


Abbildung 24: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N}(\text{O})\text{C-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N}(\text{O})\text{C-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ sind bei 3500 cm^{-1} die asymmetrische N–H-Valenzschwingung und bei 3393

cm^{-1} die symmetrische N–H-Valenzschwingung der Carbonsäureamidfunktion zu beobachten, die Schwingung der Alkinylfunktion bei 2061 cm^{-1} (Abbildung 25).

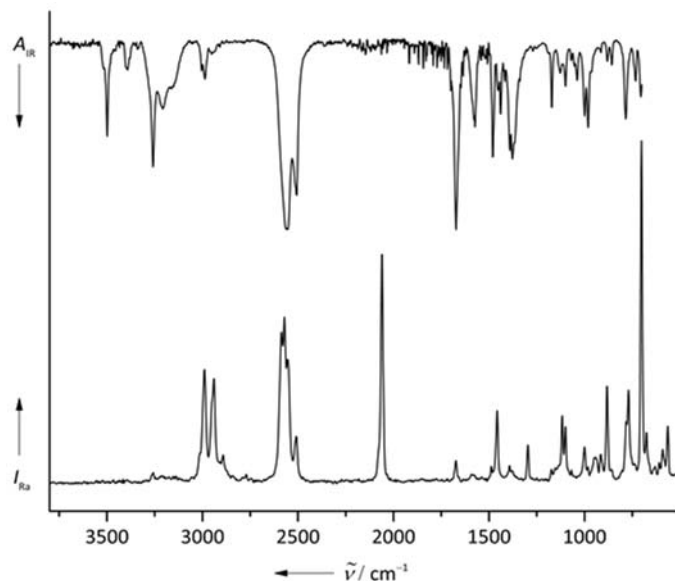


Abbildung 25: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N}(\text{O})\text{C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$.

In Abbildung 26 ist das ^{11}B - und das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-N}\equiv\text{C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ gezeigt. Intensitätsverhältnis und Kopplungen unterscheiden sich kaum von den ^{11}B -NMR-Spektren von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}(\text{O})\text{OC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ (Abbildung 17) und $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N}(\text{O})\text{C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ (Abbildung 22).

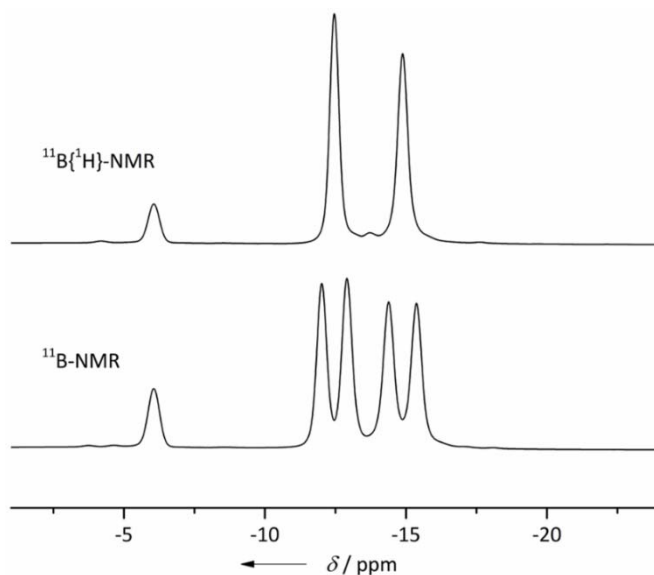


Abbildung 26: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-N}\equiv\text{C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1-\text{N}\equiv\text{C}-12-\text{HC}\equiv\text{C}-\textit{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]$ ist in Abbildung 27 abgebildet.

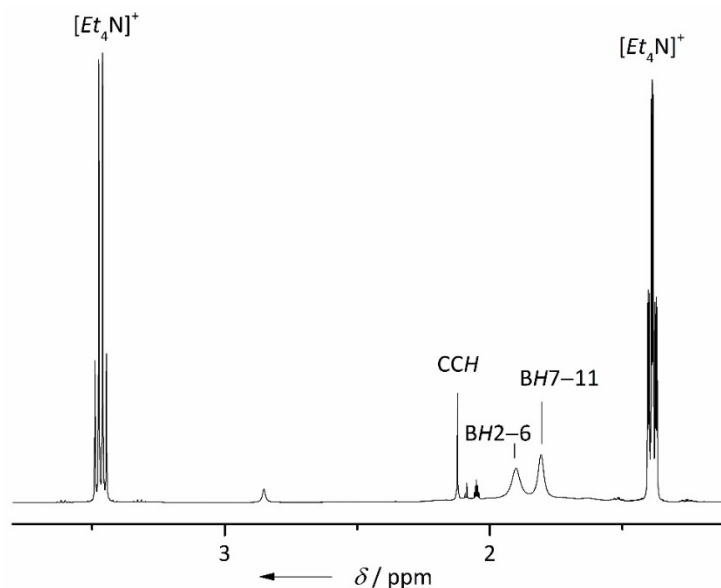


Abbildung 27: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1-\text{N}\equiv\text{C}-12-\text{HC}\equiv\text{C}-\textit{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des Kohlenstoffatoms der Cyanogruppe bei 120.3 ppm identifiziert. Wie Abbildung 28 zu entnehmen ist, ist weder im ^{13}C -, noch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1-\text{N}\equiv\text{C}-12-\text{HC}\equiv\text{C}-\textit{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]$ eine Kopplung dieses Signals zu beobachten, was in Kombination mit der chemischen Verschiebung des Signals die Zuordnung eindeutig erlaubt. Die Signale der Kohlenstoffatome der Alkinylfunktion werden bei 94.5 und 84.0 ppm beobachtet. Die jeweiligen Kopplungen für das Signal bei 94.5 ppm von 104 Hz und für das Signal bei 84.0 ppm von 17 Hz lassen eine eindeutige Zuordnung zu, da das Signal des terminalen Kohlenstoffatoms eine typische $^2J(^{13}\text{C},^{11}\text{B})$ -Kopplung aufweist, während das Signal des an das Boratom gebundenen Kohlenstoffatoms eine typische $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B})$ -Kopplung aufweist. Des Weiteren kann durch eine ^{11}B -Entkopplung im ^{13}C -NMR-Spektrum die $^{11}\text{B},^{13}\text{C}$ -Kopplung unterdrückt werden, wodurch beide Signale als Singulett beobachtet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird folglich für beide Signale ein Dublett von einem Quartett beobachtet (Abbildung 28).

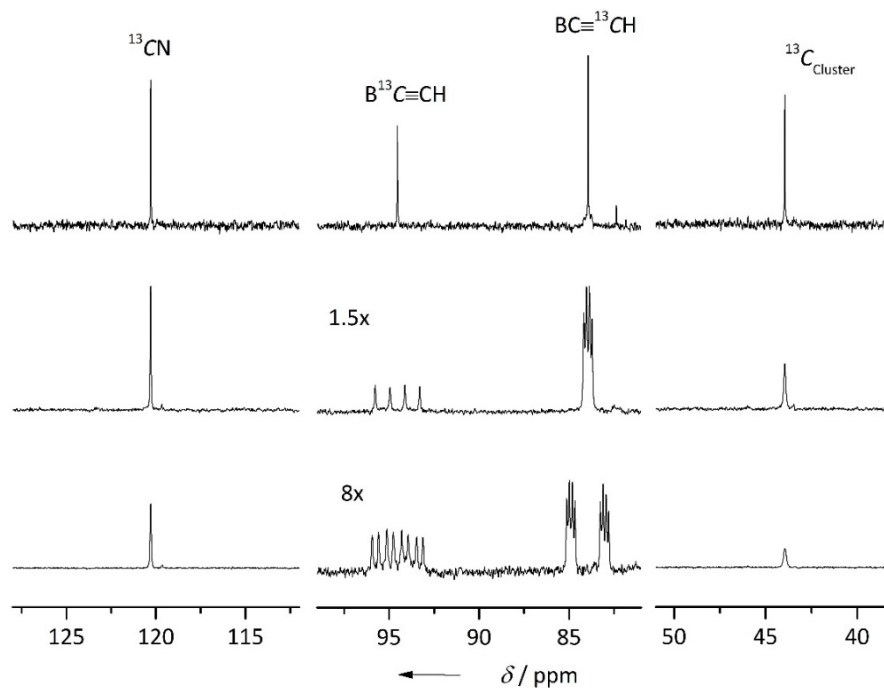


Abbildung 28: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ - (oben), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - (Mitte) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-N}\equiv\text{C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-N}\equiv\text{C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ ist bei 2245 cm^{-1} die Streckschwingung der Cyanogruppe zu beobachten. Die gefundene Bande stimmt mit der $\text{N}\equiv\text{C}$ -Schwingung von $[1\text{-N}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$, welche bei 2252 cm^{-1} beobachtet wird, sehr gut überein (Abbildung 29). Auch bei verwandten Derivaten mit Cyanogruppen wird in diesem Bereich die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Schwingung beobachtet, beispielsweise bei $1\text{-N}\equiv\text{C-2-Me-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (2260 cm^{-1}),^[139] $1,10\text{-(NC)}_2\text{-closo-1,10-C}_2\text{B}_8\text{H}_8$ (2255 cm^{-1})^[134] und $1\text{-NC-10-Ph-closo-1,10-C}_2\text{B}_8\text{H}_8$ (2260 cm^{-1}).^[140] Bei einer Wellenzahl von 2061 cm^{-1} wird die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung detektiert, wie Abbildung 29 zu entnehmen ist.

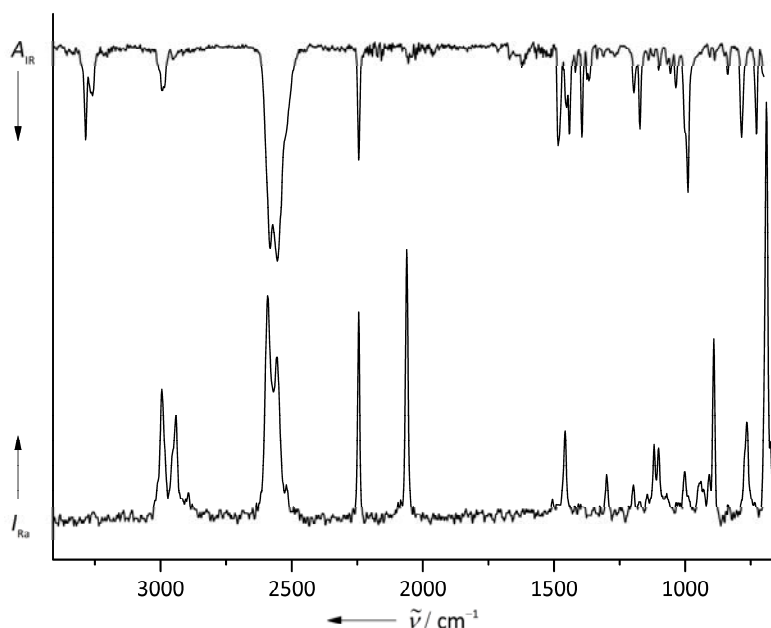


Abbildung 29: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-N}\equiv\text{C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$.

In Tabelle 5 sind ausgewählte spektroskopische Daten der Derivate $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, $[1\text{-CN-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, $[1\text{-HO}_2\text{C-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, $[1\text{-H}_2\text{N(O)C-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ und $[1\text{-H(O)CHN-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ gegenübergestellt. Die chemische Verschiebung der Signale der Boratome wird nur sehr gering von den verschiedenen funktionellen Gruppen beeinflusst. Der Einfluss auf die chemische Verschiebung des antipodalen Boratoms und des Clusterkohlenstoffatoms ist deutlich markanter. Die unterschiedliche Lage der Signale der Alkynylkohlenstoffatome ist zwar eher gering, allerdings kann hier ein deutlicher Trend herausgearbeitet werden, auf den im Kapitel 2.1.5 eingegangen wird. Auch die Lagen der Banden der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen der verschiedenen Cluster weichen nur unwesentlich voneinander ab. NMR-spektroskopische Daten der cyano- und isocyanofunktionalisierten Derivate zeigen die größten Unterschiede im Bereich des $\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-CN/NC}$ -Fragments. Die Lagen der chemischen Verschiebungen sowohl des Signals des Clusterkohlenstoffatoms als auch des Signals des Kohlenstoffatoms der jeweiligen funktionellen Gruppe sind im Falle der isocyanofunktionalisierten Derivate $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ und $[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ zu höheren Resonanzen hin verschoben als es bei $[1\text{-NC-12-}$

$\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ und $[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ der Fall ist. Dieser Trend ist im Falle der chemischen Verschiebung des Signals des ^{15}N -Atomkerns umgekehrt, was auch durch theoretische Rechnungen bestätigt wird. Die $^1J(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$ -Kopplung ist für die Derivate $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ und $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ mit 16 und 17 Hz deutlich größer als für $[1\text{-CN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ mit 7 Hz. Diese Tatsache wird durch theoretische Rechnungen bestätigt und zeigt, dass die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung von $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ und $[1\text{-NC-12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ stärker ist als die der isocyanofunktionalisierten Derivate, was einhergeht mit der für die cyanofunktionalisierten Cluster beobachteten höheren Wellenzahlen im Schwingungsspektrum der Schwingung der jeweiligen funktionellen Gruppe im Vergleich zu den isocyanofunktionalisierten Derivaten.^[133]

Tabelle 5: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] spektroskopische Daten von $[1\text{-NC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, $[1\text{-CN-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ ^[132, 138], $[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, $[1\text{-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ und $[1\text{-H(O)CHN-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$.[132, 138][b], [c]

| | $[1\text{-NC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ | | $[1\text{-CN-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ | | $[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ | | $[1\text{-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ | | $[1\text{-H(O)CHN-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ | |
|--|--|--------|--|--------|--|--------|---|--------|---|--------|
| | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. |
| $\delta(^{11}\text{B})$ B2–B6 | -14.9 | -15.5 | -14.6 | -15.2 | -15.4 | -16.4 | -15.6 | -16.8 | -15.3 | -16.4 |
| $\delta(^{11}\text{B})$ B7–B11 | -12.5 | -13.0 | -13.7 | -14.2 | -13.2 | -13.4 | -13.2 | -13.6 | -13.9 | -14.3 |
| $\delta(^{11}\text{B})$ B12 | -6.1 | -6.8 | -10.1 | -10.8 | -8.0 | -7.8 | -8.5 | -9.0 | -12.0 | -12.7 |
| $\delta(^{13}\text{C})$ C _{Cluster} | 44.0 | 48.87 | 65.7 | 70.11 | 66.0 | 68.54 | 68.9 | 73.06 | 74.7 | 78.36 |
| $\delta(^{13}\text{C})$ $^{13}\text{C}\equiv\text{C}$ | 94.5 | 102.58 | 94.4 | 102.40 | 95.9 | 103.39 | 95.9 | 103.29 | 95.3 | 102.34 |
| $\delta(^{13}\text{C})$ $\text{C}\equiv^{13}\text{C}$ | 84.0 | 78.10 | 84.0 | 78.05 | 83.0 | 77.40 | 83.0 | 77.09 | 83.1 | 77.48 |
| $\delta(^1\text{H})$ BH2–BH6 | 1.90 | 2.12 | 2.01 | 2.23 | 1.93 | 2.15 | 1.90 | 2.07 | 1.94 | 2.07 |
| $\delta(^1\text{H})$ BH7–BH11 | 1.81 | 2.09 | 1.74 | 2.02 | 1.74 | 2.07 | 1.74 | 2.06 | 1.72 | 2.04 |
| $\delta(^1\text{H})$ CC– ^1H | 2.12 | 1.17 | 2.05 | 1.12 | 2.04 | 1.15 | 2.02 | 1.11 | 2.01 | 1.09 |
| $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ $\text{C}\equiv\text{C}$ | n.b. ^[d] | 169.02 | n.b. | 169.00 | n.b. | 168.44 | n.b. | 168.42 | n.b. | 168.59 |
| $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ B–CC | 104 | 106.41 | 104 | 106.86 | 102 | 105.91 | 102 | 105.96 | 102 | 106.92 |
| $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ B–CC | 19 | 22.00 | 20 | 22.07 | 17 | 21.88 | 18 | 21.90 | 18 | 22.09 |
| $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ CC–H | 236 | 229.79 | 235 | 229.73 | 235 | 229.07 | 235 | 229.05 | n.b. | 229.54 |
| $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ CC–H | 45 | 44.17 | 46 | 44.20 | 45 | 44.00 | 43 | 43.99 | n.b. | 44.18 |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ | 2061 ^[e] | 2149 | 2064 ^[e] | 2149 | 2060 ^[e] | 2147 | 2061 ^[e] | 2147 | 2063 ^[e] | 2148 |
| $\nu(\text{CC–H})$ | 3262 ^{[e], [f]} | 3475 | 3261 ^{[e], [g]} | 3475 | 3257 ^[e] | 3475 | 3259 ^[e] | 3475 | 3281 ^[e] | 3475 |

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); NMR-spektroskopische Daten: GIAO/B3LYP/6-311++G(2d,p). [b] δ in ppm; J in Hz; ν in cm^{-1} . [c] Lösemittel für NMR-spektroskopische Untersuchungen: $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. [d] n.b. = nicht beobachtet. [e] $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salz. [f] Eine zweite Bande konnte bei 3287 cm^{-1} beobachtet werden. [g] Eine zweite Bande konnte bei 3286 cm^{-1} beobachtet werden.

In Tabelle 6 sind ausgewählte experimentelle und berechnete spektroskopische Daten von $[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{-[37]}$ und $[1\text{-NC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$

gegenübergestellt. Im Falle des alkinylsubstituierten Derivats ist das Signal des Clusterkohlenstoffatoms zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Cyanogruppe wird bei der gleichen chemischen Verschiebung beobachtet. Die aufgeführten ^{13}C -X-Kopplungskonstanten zeigen keine besonderen Abweichungen. Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung von $[1\text{-NC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ ist im Vergleich zu $[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ leicht abgeschwächt, was auf den Einfluss der Alkinylfunktion zurückgeführt werden kann. Beim Vergleich der cyanofunktionalisierten Verbindungen mit den isocyanofunktionalisierten Derivaten kann festgestellt werden, dass die chemischen Verschiebungen der Signale der Clusterkohlenstoffatome und der Kohlenstoffatome der funktionellen Gruppe im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei den Cyano-Derivaten zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben sind. Dies wird ebenso für die Lage des Signals des jeweiligen Stickstoffatoms im ^{15}N -NMR-Spektrum beobachtet. Die $^1J(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$ -Kopplung ist im Falle der isocyanofunktionalisierten Derivate kleiner, was einhergeht mit der niedrigeren Wellenzahl, die für die jeweilige $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung beobachtet wird.

Tabelle 6: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] spektroskopische Daten von $[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$, $[1\text{-NC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, $[1\text{-CN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[132, 138] und $[1\text{-CN-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ ^[132, 138]
[b,c]

| | $[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ | | $[1\text{-NC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ | | $[1\text{-CN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ | | $[1\text{-CN-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ | |
|--|--|--------|--|---------|--|--------|--|--------|
| | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. |
| $\delta(^{13}\text{C})$ C _{Cluster} | 46.7 | 51.13 | 44.0 | 48.87 | 67.8 ^[d] | 71.51 | 65.7 | 70.11 |
| $\delta(^{13}\text{C})$ C _{CN} | 120.1 | 126.89 | 120.3 | 127.15 | 150.9 ^[d] | 158.4 | 152.1 | 160.32 |
| $\delta(^{15}\text{N})$ N _{CN} | -152.7 | -126.9 | -150.9 | -124.36 | -201.1 | -172.2 | n.b. ^[e] | -172.9 |
| $^1J(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$ C \equiv N | 16 | 11.5 | 17.1 | 11.5 | 6.6 ^[d] | 6.5 | n.b. | 6.5 |
| $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ C _{Cluster} -CN | n.b. | 85.9 | n.b. | 86.6 | - | - | - | - |
| $^2J(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$ C _{Cluster} -CN | n.b. | -2.3 | n.b. | -2.3 | - | - | - | - |
| $^1J(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$ C _{Cluster} -NC | - | - | - | - | n.b. | 11.6 | n.b. | 12.0 |
| $^2J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ C _{Cluster} -NC | - | - | - | - | 7 ^[d] | -9.3 | n.b. | -9.3 |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ | 2252 ^[f] | 2333 | 2245 ^[g] | 2335 | 2144 ^[g] | 2214 | 2136 ^[g] | 2212 |

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); NMR-spektroskopische Daten: GIAO/B3LYP/6-311++G(2d,p). [b] δ in ppm; J in Hz; ν in cm^{-1} . [c] Lösemittel für NMR-spektroskopische Untersuchungen: $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. [d] Lösemittel: CD_3CN . [e] n.b. = nicht beobachtet. [f] Cs^+ -Salz.^[37] [g] $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salz.

In Tabelle 7 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der in 1-Position funktionalisierten Derivate $[1\text{-H}_2\text{N(O)C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$, $[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$, $[1\text{-H(O)CHN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[132] und $[1\text{-CN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[132] aufgelistet.

Tabelle 7: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] ¹H-, ¹¹B-, ¹⁵N- und ¹³C-NMR-spektroskopische chemische Verschiebungen^[b] von $[1\text{-H}_2\text{N(O)C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$, $[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$, ^[37] $[1\text{-H(O)CHN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[132, 138] und $[1\text{-CN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$. ^[132, 138]

| Anion | $\delta^{13}\text{C}$ | | $\delta^{11}\text{B}$ | | | $\delta^{15}\text{N}$ | $\delta^1\text{H}$ | | | $\text{C}_{\text{Cluster-X}^c}$ |
|--|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------|
| | $\text{C}_{\text{Cluster}}$ | $\text{C}_{\text{Cluster-X}^c}$ | 2-6 | 7-11 | 12 | | B-H _{2-6}} | B-H _{7-12}} | B-H _{12}} | |
| $[1\text{-H}_2\text{N(O)C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[d] | 71.6 | 168.1 | -15.1 | -14.0 | -7.9 | -282.5 | 1.93 | 1.61 | 1.74 | 6.18/6.05 |
| | 75.30 | 173.26 | -16.3 | -14.9 | -7.2 | -270.9 | 2.08 | 1.86 | 2.07 | 6.04/3.75 |
| $[1\text{-NC-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[d] | 46.7 | 120.14 | -14.3 | -13.2 | -5.2 | -152.7 | 1.93 | 1.66 | 1.82 | - |
| | 51.13 | 126.89 | -15.0 | -14.2 | -4.6 | -126.9 | 2.14 | 1.90 | 2.13 | - |
| $[1\text{-H(O)CHN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[e] | 76.4 | 164.0 | -14.9 | -15.0 | -12.2 | 132.1 | (1.91) | (1.48) | 1.43 | 8.14/6.79 |
| | 79.57 | 166.81 | -16.4 | -15.7 | -11.8 | -218.9 | 2.07 | 1.83 | 1.85 | 8.37/5.24 |
| $[1\text{-CN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[e] | 67.8 | 150.9 | -14.1 | -14.8 | -10.1 | n.b. ^[f] | 1.99 | 1.51 | 1.51 | - |
| | 71.51 | 158.43 | -14.7 | -15.6 | -9.4 | -172.2 | 2.24 | 1.82 | 1.89 | - |

[a] GIAO/B3LYP/6-311++G(2d,p) (Geometrieoptimierung: B3LYP/6-311++G(d,p)). [b] Chemische Verschiebungen in ppm. [c] X = -C(O)NH₂, -CN, -NHC(O)H, -N≡C. [d] Lösemittel: (CD₃)₂CO. [e] Lösemittel: CD₃CN. [f] n.b. = nicht beobachtet.

In Abbildung 30 ist das IR- und Raman-Spektrum von Cs $[1\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ abgebildet. Deutlich zu erkennen ist die C-H-Valenzschwingung bei 3276 cm⁻¹. Im Bereich für C≡C-Streckschwingungen sind ebenfalls charakteristische Banden zu finden.

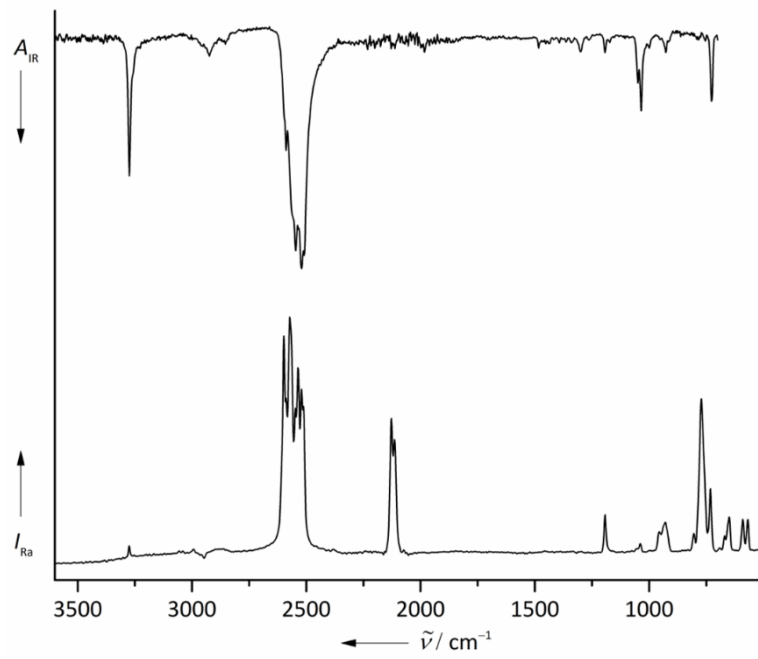


Abbildung 30: IR- und Raman-Spektrum von $\text{Cs}[1\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

2.1.5 Untersuchung des elektronischen Einflusses von funktionellen Gruppen auf die Polarisierung der Alkinylfunktion

Der elektronische Einfluss von funktionellen Gruppen auf die Lage der Signale von Alkinylkohlenstoffatomen im ^{13}C -NMR-Spektrum von Bicyclo[2.2.2]oktan-Derivaten wurde von Adcock *et al.* bereits im Jahre 1985 untersucht und bis heute sind zahlreiche Arbeiten angefertigt worden, die den linearen Zusammenhang zwischen $\Delta[\delta(^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}})]$ und der Elektronendichteverteilung eines $\text{C}\equiv\text{C}$ -Fragments bestätigen.^[141-150] In Abbildung 31 sind experimentelle und berechnete Werte des zweifach negativ geladenen *closo*-Dodecaborat-Dianions $[1\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$, der einfach negativ geladenen Anionen $[1\text{-H-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{-}$ und $[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{-}$ und der neutralen Derivate $1\text{-H}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ und $1\text{-Me}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions sowie des neutralen Dicarba-*closo*-dodecaborans $1,2\text{-H}_2\text{-9-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ gegenübergestellt.

| | | | | | | |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | | | | |
| $d(\text{C}\equiv\text{C})$ | 1.217 Å | 1.211 Å | 1.211 Å | 1.208 Å | 1.208 Å | 1.207 Å |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ | 2101 cm^{-1} | 2145 cm^{-1} | 2145 cm^{-1} | 2164 cm^{-1} | 2167 cm^{-1} | 2173 cm^{-1} |
| $^1J(^{13}\text{C}_{\text{C}_1}, ^{13}\text{C}_{\text{C}_2})$ | 160 Hz | 168 Hz | 168 Hz | 173 Hz | 174 Hz | 176 Hz |
| $d(\text{B}-\text{C})$ | 1.554 Å | 1.545 Å | 1.545 Å | 1.536 Å | 1.535 Å | 1.531 Å |
| $^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}_{\text{C}_1})$ | 99 Hz | 105 Hz | 106 Hz | 111 Hz | 112 Hz | 114 Hz |
| $\Delta[\delta(^{13}\text{C})]_{\text{calc.}}$ | 61.2 ppm | 29.7 ppm | 28.7 ppm | 5.7 ppm | 4.9 ppm | 0.0 ppm |
| $\Delta[\delta(^{13}\text{C})]_{\text{exp.}}$ | 31.4 ppm | 15.1 ppm | 14.2 ppm | 6.8 ppm | 9.3 ppm | -0.1 ppm |
| $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})]_{\text{NBO}}$ | -0.45 e | -0.42 e | -0.42 e | -0.40 e | -0.39 e | -0.38 e |
| $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})]_{\text{APT}}$ | -0.52 e | -0.55 e | -0.54 e | -0.57 e | -0.56 e | -0.56 e |

Abbildung 31: Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter Daten von $[1\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ ^[46], $[12\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{-}$ ^[43] und $9\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ^[151] mit $[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^{-}$, $1\text{-H}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ und $1\text{-Me}_3\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$. Aufgrund der Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften sind die jeweiligen Cluster in die vier verschiedenen, gestrichelten Kästen unterteilt. ^[128]

Während die Bindungslänge der Alkinylfunktion zu den neutralen Derivaten hin abnimmt, nimmt $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ zu. Die Werte der Streckschwingung der neutralen Derivate des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions liegen zwischen den Werten für die negativ geladenen {1-*closo*-CB₁₁}-Derivate und dem neutralen *ortho*-Dicarba-*closo*-dodecaboran. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Werten der $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung sowie bei $\Delta[\delta(^{13}\text{C})]$ wider. Bei Letzterem sind die berechneten Werte doppelt so groß wie die experimentell erhaltenen.

In Tabelle 8 sind ausgewählte spektroskopische Daten und berechnete Ladungen der Alkinylkohlenstoffatome der alkinylfunktionalisierten Amino-, Ammonio- und Trimethylammoniumderivate, die in dieser oder in anderen Arbeiten^[128] veröffentlicht wurden, aufgelistet. Die jeweiligen Banden der C \equiv C-Streckschwingungen der verschiedenen Derivate zeigen keinen eindeutigen Trend in Hinsicht auf die Beeinflussung der Bindungsstärke der Dreifachbindung durch die verschiedenen funktionellen Gruppen. Auch die verschiedenen Kopplungskonstanten, die die Alkinyleinheit betreffen, sind untereinander sehr ähnlich. Allerdings ist ein eindeutiger Trend zu erkennen, wenn die Differenz der chemischen Verschiebungen der Signale der Kohlenstoffatome der Alkinylfunktion im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum betrachtet wird. Bei den anionischen Derivaten beträgt die Differenz 14.2 ppm für [1-H₂N-12-HC \equiv C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ und 16.0 ppm für [2-H₂N-12-HC \equiv C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻. Durch die Protonierung der beiden Derivate sinkt der Wert auf 9.3 ppm für 1-H₃N-12-HC \equiv C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ und 10.9 ppm für 2-H₃N-12-HC \equiv C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀. Dies ist auch im Falle von 1-Me₃N-12-HC \equiv C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ zu beobachten, hier beträgt der Wert 6.8 ppm, für 2-Me₃N-12-HC \equiv C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ wiederum beträgt der Wert 8.9 ppm. Dies belegen auch theoretische Werte von $\Delta[\delta(^{13}\text{C})]$ der Ethinylfunktionen. $\Delta[\delta(^{13}\text{C})]$ ist ein Maß für die Polarisierung der Alkinylfunktion und die Vermutung liegt nahe, dass die Alkinylfunktion der inneren Salze weniger stark polarisiert ist als die der anionischen Derivate.

Tabelle 8: Ausgewählte experimentelle und berechnete spektroskopische Daten und berechnete Werte für NBO und

APT Ladungen der Ethynylkohlenstoffatome von [1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻, [1-H₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀], 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀, 2-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀, [2-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻, 2-H₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ und 2-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀.^[a, b]

| Anionen | [1-H ₂ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ | | [2-H ₂ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] ⁻ | | 1-H ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[c] | | 2-H ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[c] | | 1-Me ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ | | 2-Me ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ | |
|--|---|-------|---|-------|--|-------|--|-------|--|-------|--|-------|
| | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. |
| ¹ (C≡C) ^[j] | 2059 ^[d] | 2145 | 2061 ^[d] | 2144 | 2053 | 2167 | 2056 | 2165 | 2062 | 2165 | 2065 | 2164 |
| ¹ (CC-H) | 3287 ^[d] | 3474 | 3280 ^[d] | 3473 | 3278 | 3471 | 3268 | 3470 | 3290 | 3472 | 3276 | 3471 |
| ¹ (¹³ C, ¹ H) (CCH) | 233.7 | 229 | 234.6 | 229 | 237 | 236 | 236 | 236 | 237 | 235 | ~237 | 235 |
| ² (¹³ C, ¹ H) (CCH) | 44 | 44 | 45 | 44 | ~40 | 46 | 44 | 45 | 44 | 45 | ~46 | 45 |
| ¹ (¹³ C, ¹ H) | 97 | 106 | 102 | 105 | 102 | 112 | 105 | 111 | 105 | 111 | ~105 | 111 |
| ² (¹³ C, ¹ H) | ~20 | 22 | ~20 | 22 | ~20 | 23 | 20 | 23 | 19 | 23 | ~20 | 23 |
| ¹ (¹³ C, ¹³ C) | n.o. ^[e] | 168 | n.o. | 168 | n.o. | 174 | n.o. | 173 | n.o. | 173 | n.o. | 173 |
| $\Delta[\delta^{13}\text{C}]$ ^[f] | 14.2 | 28.7 | 16.0 | 29.7 | 9.3 | 4.9 | 10.9 | 8.4 | 6.8 | 5.7 | 8.9 | 10.4 |
| $\Sigma[\delta^{13}\text{C}]$ ^[g] | 178.0 | 179.7 | 178.2 | 178.7 | 177.5 | 181.5 | 177.3 | 181.0 | 178.2 | 182.5 | 178.1 | 180.4 |
| | NBO | APT | NBO | APT | NBO | APT | NBO | APT | NBO | APT | NBO | APT |
| $q(\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$ | -0.12 | 0.01 | -0.12 | 0.00 | -0.18 | -0.17 | -0.18 | -0.16 | -0.18 | -0.16 | -0.18 | -0.16 |
| $q(\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$ | -0.30 | -0.55 | -0.30 | -0.54 | -0.21 | -0.39 | -0.21 | -0.41 | -0.22 | -0.41 | -0.22 | -0.40 |
| $\Delta[q(\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})]$ ^[h] | 0.22 | 0.56 | 0.22 | 0.54 | 0.03 | 0.22 | 0.03 | 0.25 | 0.04 | 0.25 | 0.04 | 0.24 |
| $\Sigma[q(\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})]$ ^[i] | -0.42 | -0.54 | -0.42 | -0.54 | -0.39 | -0.56 | -0.39 | -0.57 | -0.40 | -0.57 | -0.40 | -0.56 |

[a] Schwingungsspektroskopische Daten und Partialladungen: B3LYP/6-311++G(d,p); NMR-spektroskopische Daten: GIAO/B3LYP/6-311++G(2d,p). [b] NMR-Spektren wurden in (CD₃)₂CO aufgenommen; Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben. [c] Schwingungsspektren wurden von den Hydraten H1b-nH₂O und h2b-nH₂O aufgenommen. [d] Kation: [Et₄N]⁺. [e] n.b. = nicht beobachtet. [f] $\Delta[\delta^{13}\text{C}] = \delta^{13}\text{C}_{\text{C1}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{C2}}$; in ppm. [g] $\Sigma[\delta^{13}\text{C}] = \delta^{13}\text{C}_{\text{C1}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{C2}}$; in ppm. [h] $\Delta[q(\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})] = q_{\text{C1}} - q_{\text{C2}}$. [i] $\Sigma[q(\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})] = q_{\text{C1}} + q_{\text{C2}}$. [j] ν in cm⁻¹.

Diese Befunde erklären den linearen Zusammenhang zwischen $\Delta[\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}]$ und der Differenz der berechneten Partialladungen der Kohlenstoffatome der Ethinylfunktion $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})]$, die in Abbildung 31 aufgelistet sind. Um den Einfluss von verschiedenen funktionellen Gruppen auf die Polarisierung der Alkinylfunktion zu untersuchen, werden die experimentellen Werte der Anionen $[1\text{-X-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{N}^{[128]}$, $\text{Me}_3\text{N}^{+[128]}$, NC , $\text{CN}^{[132]}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{NHC}(\text{O})\text{H}^{[132]}$) und weiterer Derivate von $[1\text{-X-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ ($\text{X} = \text{BH}_3^-$, CO_2^- , OMe , F , NO , $\text{N}\equiv\text{N}^+$), welche mittels DFT-Rechnungen bestimmt werden, herangezogen: Durch den zunehmenden Elektronenschub des Substituenten wird die Polarisierung erhöht, den größten Einfluss auf die Polarisierung hat jedoch die Ladung, wie bereits in Abbildung 31 gezeigt worden ist. Die berechneten Werte für $\Delta[\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}]$ sind in der Regel doppelt so hoch wie die experimentellen Werte (Abbildung 32).

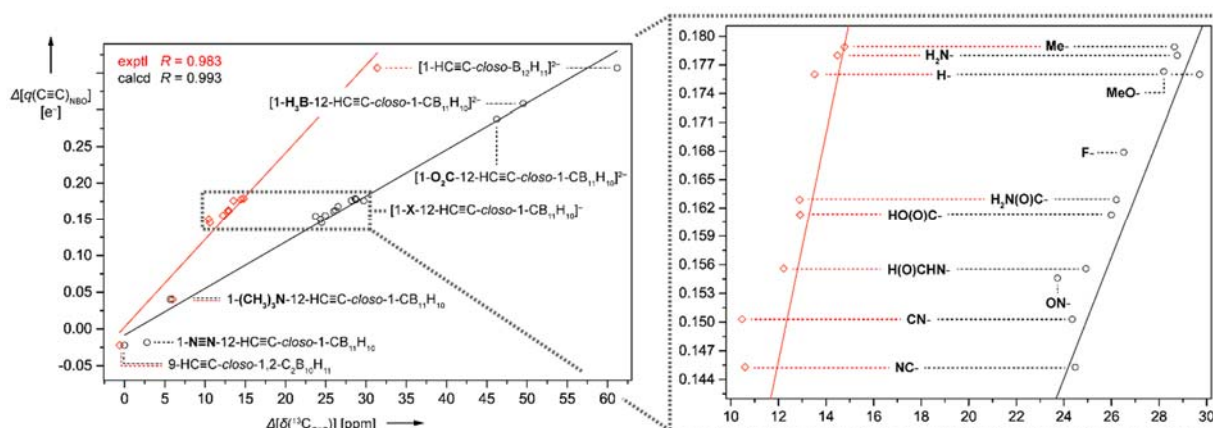


Abbildung 32: Experimentelle (rot) und berechnete Werte (schwarz) von $\Delta[\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}]$ gegenüber $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$ von Derivaten des ethinylfunktionalisierten Carba-closo-dodecaborat-Anions sowie $9\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ und $[1\text{-HC}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$.^[132]

Die Werte von $\Delta[\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}]$ der einfach negativ geladenen Derivate von $\{1\text{-X-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}\}$ liegen sehr nahe zusammen, zeigen allerdings auch in diesem Bereich einen linearen Zusammenhang zu $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$. Durch Einführung von einfach positiv geladenen funktionellen Gruppen werden neutrale Derivate generiert, wie beispielsweise $1\text{-N}_2\text{-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$

und 1-Me₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀, bei denen sich die Werte von $\Delta[\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}]$ und $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$ denen von 9-HC≡C-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ annähern. Wird die Ladung durch Einführung einer einfach negativ geladenen funktionellen Gruppe erhöht, wie es bei [1-H₃B-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]²⁻ und [1-O₂C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]²⁻ der Fall ist, nähern sich die Werte dem von [1-HC≡C-*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻ an.

2.1.6 Transfer elektronischer Effekte über das Gerüst des {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Einflüsse von funktionellen Gruppen auf die spektroskopischen Parameter und die Bindungsparameter der Alkinylfunktion von Derivaten von {1-X-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀} zeigen, dass ein elektronischer Effekt der funktionellen Gruppen über das {*closo*-1-CB₁₁}-Gerüst auf die Alkyleinheit zu beobachten ist. Um den elektronischen Einfluss näher zu untersuchen, werden drei verschiedene Systeme untersucht. Während im Falle von Derivaten des Carborat-Anions von σ -Aromatizität ausgegangen wird,^[152-154] ist es möglich, dass Derivate von 1-X-4-HC≡C-C₆H₄ aufgrund der π -Aromatizität deutlich stärker durch mesomere Effekte beeinträchtigt werden. Demgegenüber sollten Derivate von 1-HC≡C-4-X-Bicyclo[2.2.2]oktan Vertreter darstellen, welche einen rein induktiven Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Alkyleinheit verursachen. Diese Annahme steht im Einklang mit bereits durchgeführten Studien hinsichtlich der Säurekonstanten von Derivaten von {1-HO(O)C-12-X-*closo*-1-CB₁₁H₁₀}, 1-HO(O)C-4-X-C₆H₄ und 1-HO(O)C-4-X-Bicyclo[2.2.2]oktan (X = H, I, *n*C₆H₁₃, Me₃N⁺, N₂⁺, Me₂S, *n*C₅H₁₁O).^[120] Otsuka *et al.* berichten zu einem späteren Zeitpunkt ebenfalls über den Transport von π -Effekten über das {*closo*-CB₁₁}-Gerüst.^[155]

So werden neben den Korrelationen der funktionalisierten Derivate von {1-X-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀} auch sehr gute lineare Korrelationen von $\Delta[\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}]$ gegenüber $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$ und $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{APT}}]$ der verwandten Derivate 1-X-4-HC≡C-C₆H₄ und 1-X-4-HC≡C-Bicyclo[2.2.2]oktan mittels DFT-Rechnungen beobachtet

(X = H₂N, Me₃N⁺, NC, CN, C(O)OH, C(O)NH₂, NHC(O)H, BH₃⁻, CO₂⁻, OMe, F, NO, N≡N⁺). Theoretische Vorarbeiten zu den ethinylfunktionalisierten Bicyclo[2.2.2]oktan-[¹⁴¹] und Benzolderivaten[¹⁵⁰] wurden bereits durchgeführt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass im Falle der Verbindungen des Benzols sowohl induktive Effekte als auch mesomere Effekte einen Einfluss auf $\Delta[\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}]$ haben. Im Falle des Bicyclo[2.2.2]oktans die induktiven Effekte hingegen dominieren, während die mesomeren Effekte vernachlässigbar sind. Bei der Untersuchung sollen reine σ -Donoren oder σ -Akzeptoren im Fokus stehen und Substituenten, welche starke mesomere Effekte verursachen.[¹⁵⁶ Besonders interessant ist in diesem Fall der Vergleich der Derivate von *closo*-1-CB₁₁}, Benzol und Bicyclo[2.2.2]oktan mit ungeladenen Substituenten. Werden die Werte von $\Delta[\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}]$ und $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$ von 4-HC≡C-C₆H₅ mit den Werten der Derivate 1-H₂N-4-HC≡C-C₆H₄ und 1-MeO-4-HC≡C-C₆H₄ verglichen, so wird beobachtet, dass 1-H₂N-4-HC≡C-C₆H₄ und 1-MeO-4-HC≡C-C₆H₄ deutlich in der Nähe der Werte der anionischen Derivate [1-O₂C-4-HC≡C-C₆H₄]⁻ und [1-H₃B-4-HC≡C-C₆H₄]⁻ liegen. Im Gegensatz dazu findet sich für die Derivate des Bicyclo[2.2.2]oktans ein schwächerer, aber umgekehrter Trend. Im Falle von [1-X-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ (X = H, NH₂, OMe) liegen die Werte von $\Delta[\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}]$ und $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$ bei allen drei Derivaten sehr nahe zusammen (Abbildung 33).

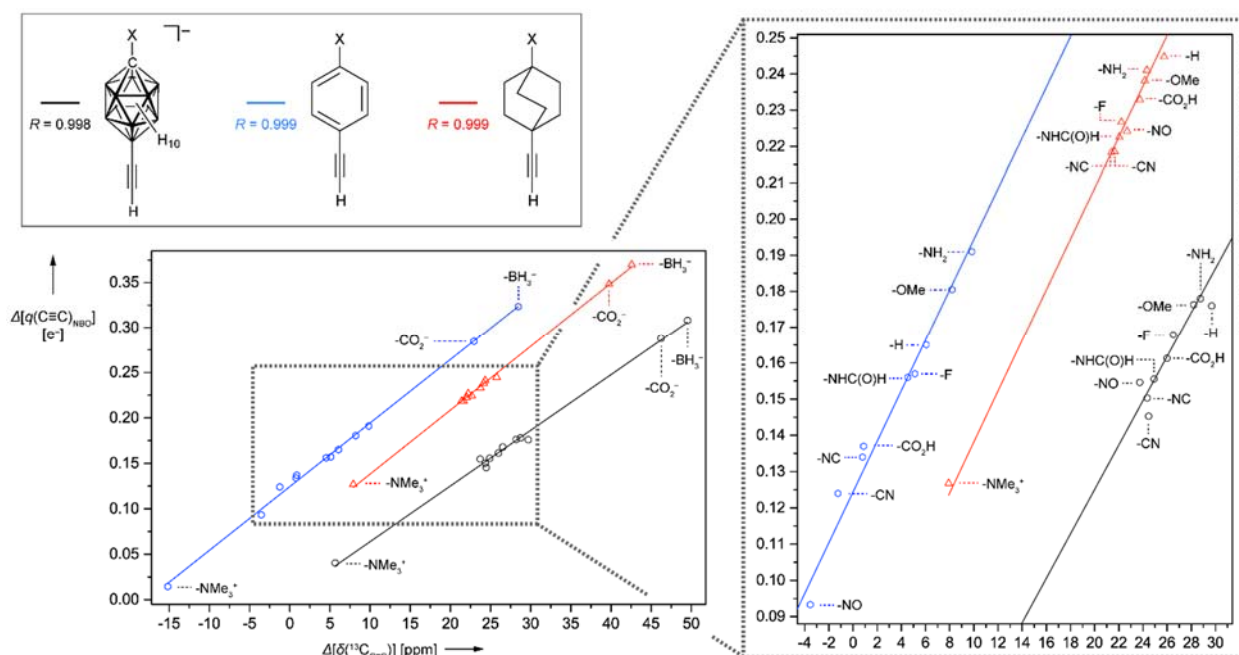


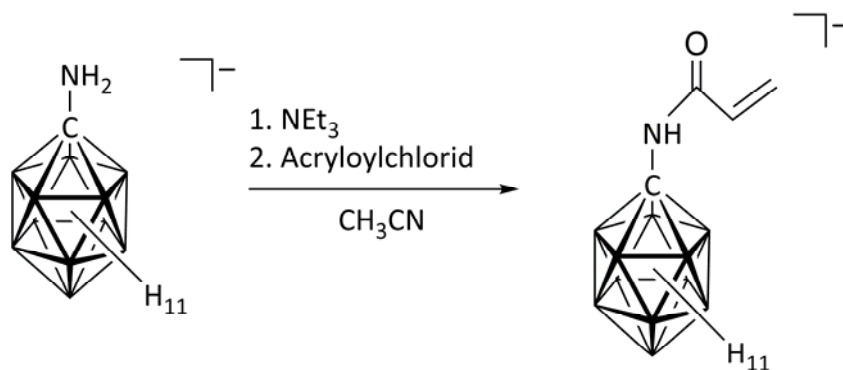
Abbildung 33: Auftragung der berechneten Werte von $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}$] gegenüber $\Delta[\delta(^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}})]$ von $[1\text{-X-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (schwarz) und der entsprechenden Derivate von $1\text{-X-4-HC}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4$ (blau) und $1\text{-X-4-HC}\equiv\text{C-Bicyclo[2.2.2]oktan}$ (rot).^[132]

Die Amino- und die Methoxygruppe sind beides funktionelle Gruppen mit π -Donorfähigkeit, was den Einfluss im Fall des Benzols erklärt. Da im Fall von Bicyclo[2.2.2]oktan mesomere Effekte ausgeschlossen werden, sind die Effekte hier auf schwache induktive Effekte zurückzuführen, die die Polarisierung beeinflussen. Da die Derivate des {closo-1-CB₁₁}-Clusters zwischen den beiden Extremfällen liegen, lässt sich schlussfolgern, dass π -Effekte zwar in geringerem Maße als es für Derivate des Benzols beobachtet wird, aber eben nicht ausschließlich induktive Effekte über das Clustergerüst transportiert werden. Weitere Beispiele, die diese These unterstützen sind cyano- und isocyanofunktionalisierte Derivate. Während der Trend für die Werte von $\Delta[\delta(^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}})]$ und $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$ bei den Benzol- und {closo-1-CB₁₁}-Derivaten gleich ist, zeigen 1-NC-4-HC≡C-Bicyclo[2.2.2]oktan und 1-CN-4-HC≡C-Bicyclo[2.2.2]oktan einen abweichenden Trend. Die Nitrosylgruppe ist ein starker π - und σ -Akzeptor. Dies führt zu einer starken Verschiebung hin zu kleineren Werten für $\Delta[\delta(^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}})]$ und $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$ für 1-ON-4-HC≡C-C₆H₄. Im Falle von 1-ON-4-HC≡C-Bicyclo[2.2.2]oktan ist dieser Effekt am geringsten,

während er bei $[1\text{-ON-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ nur unwesentlich stärker ausgeprägt ist (Abbildung 33).

2.1.7 Synthese von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)HN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$

Erste Versuche zur Derivatisierung von aminofunktionalisierten Borclustern wurden durchgeführt, wobei im Speziellen der Einsatz im Bereich der Flüssigkristalle untersucht wurde.^[120, 157-162] Eine Funktionalisierung der Aminofunktion hinsichtlich einer möglichen Polymerisierung mit dem Carba-closo-dodecaborat-Anion wurde bis heute nicht durchgeführt. Ein Syntheseweg für die Umsetzung von $\text{K}[1\text{-NH}_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ mit Acryloylchlorid in guten Ausbeuten wird in Acetonitril und durch Zugabe von Triethylamin erreicht (Schema 23).



Schema 23: Synthese von $[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)HN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$.

Durch Zugabe von Triethylamin wird zum einen die Protonierung der Aminogruppe des Clusters verhindert, zum anderen dient das entstandene Triethylammonium-Kation zugleich als Gegenion für das Carborat-Anion. Daneben wird bei der oben abgebildeten Reaktion Kaliumchlorid gebildet, das in Acetonitril unlöslich ist und aus der Reaktionslösung ausfällt und somit das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschiebt. Für die Darstellung des Kaliumsalzes wird das Rohprodukt in 10%iger Salzsäure suspendiert und mit Diethylether versetzt. Auch nach längerem Rühren wird das Rohprodukt nicht vollständig in die etherische Phase überführt, dennoch werden sehr gute Ausbeuten von bis zu 80% für $\text{K}[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)HN-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ erhalten. In

Abbildung 34 ist das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}i\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CD_3CN abgebildet.

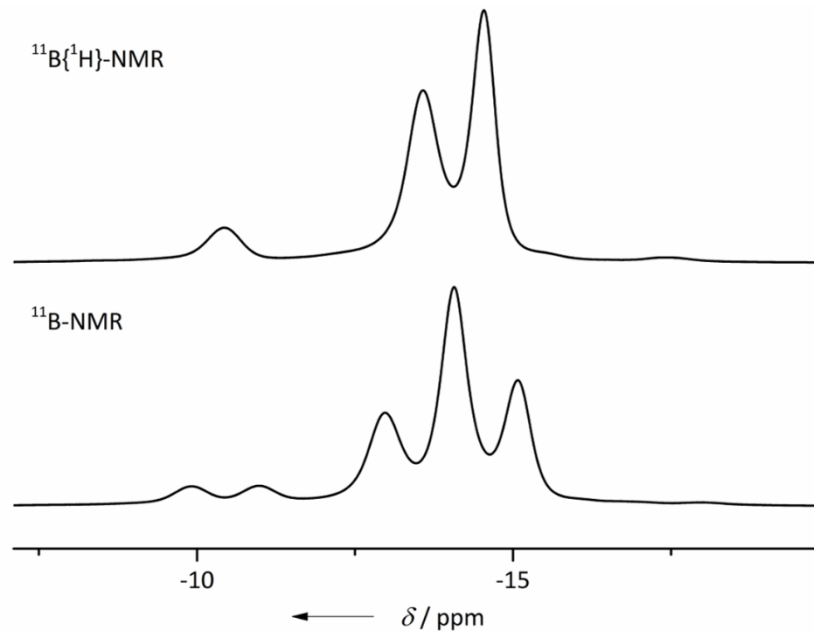


Abbildung 34: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}i\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ in CD_3CN .

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{HNEt}_3][1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}i\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (Abbildung 35) wird ein zu höheren Resonanzfrequenzen verschobenes Signal bei 6.75 ppm beobachtet, welches dem am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom zugeordnet wird. Bei 6.11 ppm wird das Signal des Wasserstoffatoms in *E*-Position und bei 5.52 ppm das des Wasserstoffatoms in *Z*-Position beobachtet. Das Signal bei 6.03 ppm wird dem zum Carbonylkohlenstoff benachbarten Wasserstoffatom zugeordnet.

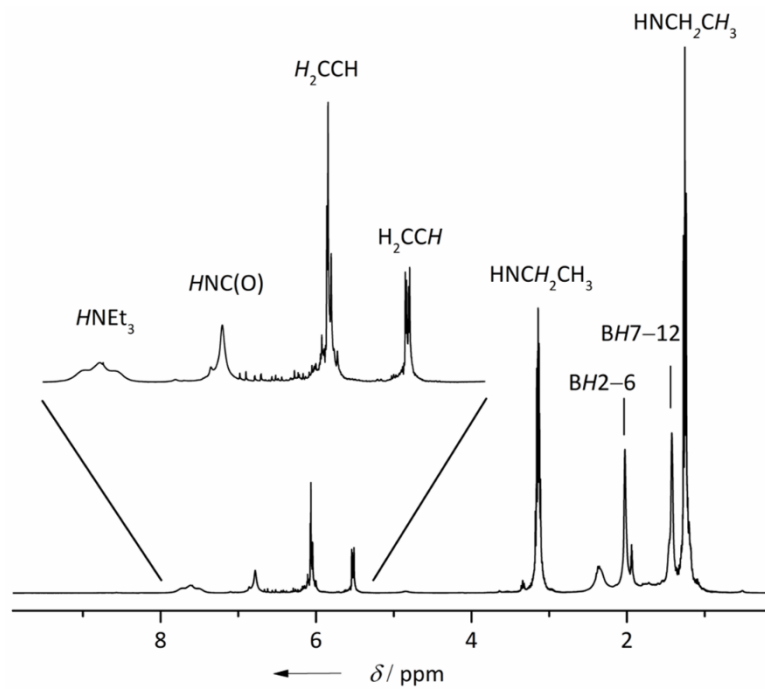


Abbildung 35: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{HNEt}_3][1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CD_3CN .

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden durch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen komplettiert. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ist in Abbildung 36 gezeigt.

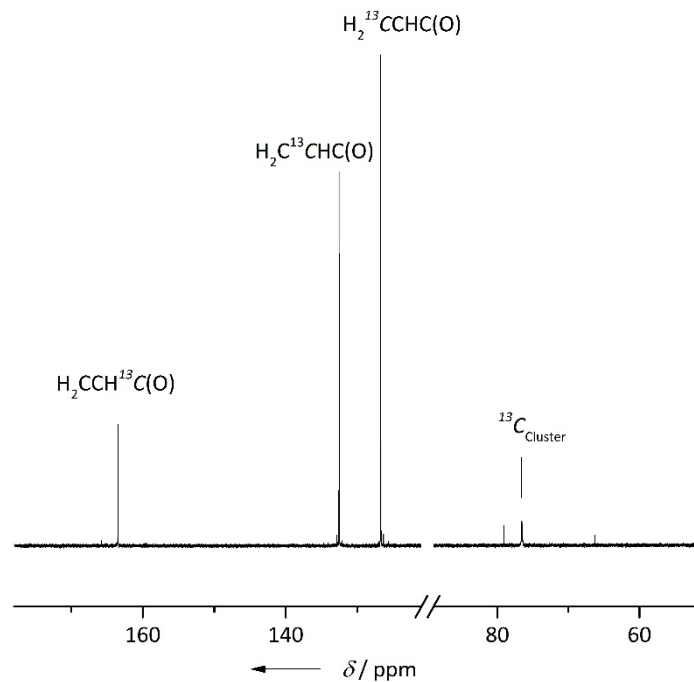


Abbildung 36: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CD_3CN .

Im IR-Spektrum von $K[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (Abbildung 37) ist die N–H-Valenzschwingung im Bereich für primäre und sekundäre Amine bzw. Amide bei 3380 cm^{-1} zu beobachten.

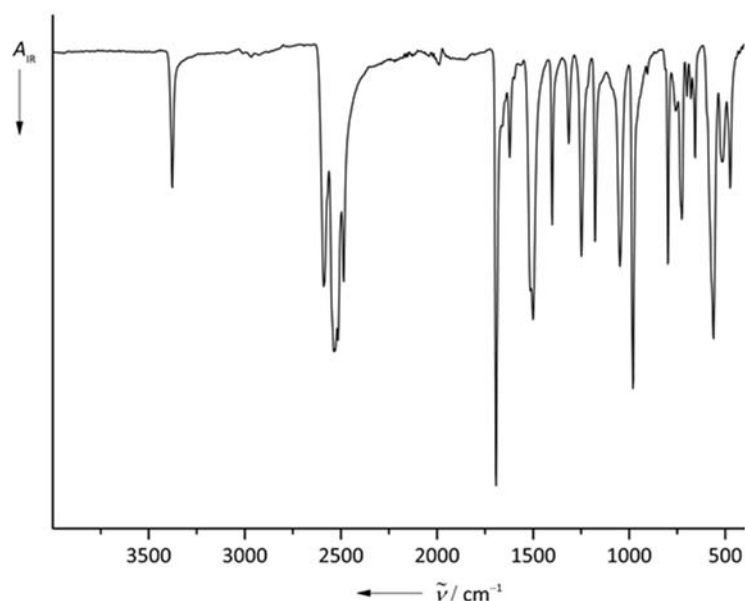


Abbildung 37: IR-Spektrum von $K[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

Langsames Entfernen des Lösemittels einer Lösung von $K[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in Aceton liefert Kristalle, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $K[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ mit $Z = 8$. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 38 gezeigt. Die Atomabstände innerhalb des Borclusters weichen nicht wesentlich von verwandten Derivaten ab. Die Bindungslänge $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-N})$ stimmt mit der von entsprechenden Derivaten ebenfalls sehr gut überein. Im Falle von $K[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ beträgt $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-N})$ $143(2)$ pm, für $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-2-Ph-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ beträgt der Abstand $145.7(5)$ pm,^[20] für $[\text{BzPh}_3\text{P}][1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ $142.8(4)$ pm.^[163] Beim Vergleich der Bindungslängen der Acrylamidfunktionalität mit *N*-(Anthracen-1-yl)methacrylamid sind auch in diesem Fall gute Übereinstimmungen zu beobachten. So wird im Fall von $K[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ eine Bindungslänge für $d(\text{C}=\text{C})$ von $132.4(2)$ pm beobachtet, für $d(\text{C}=\text{O})$ von $122.5(2)$ pm, für $d(\text{C}-\text{NH})$ von $135.8(2)$ pm und für $d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-N})$ eine Bindungslänge von $143.4(17)$ pm. Für *N*-(Anthracen-1-yl)methacrylamid beträgt

$d(\text{C}=\text{C})$ 136.6(3) pm, $d(\text{C}=\text{O})$ 122.8(2) pm, $d(\text{C}-\text{NH})$ 135.3(2) pm und $d(\text{C}_{\text{Anthracen}}-\text{N})$ beträgt 143.1(2) pm.^[164]

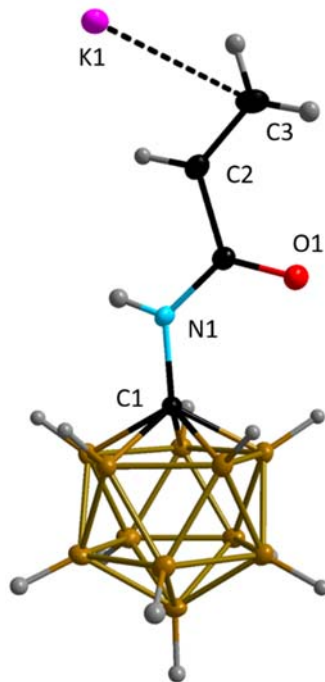


Abbildung 38: Struktur von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{CHCC}(\text{O})\text{NH-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}=\text{C}) = 132.4(2)$ pm, $d(\text{C}=\text{O}) = 122.52(16)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{N}) = 143.4(17)$ pm, $d(\text{C}_{\text{Cluster}}-\text{BobererRing}) = 172.4(2)$ pm, $d(\text{BobererRing}) = 178.6(2)$ pm, $d(\text{B}_{\text{Mitte}}) = 177.1(2)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}) = 178.7(2)$ pm, $d(\text{B}_{\text{untererRing}}-\text{B}12) = 178.7(2)$ pm (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

2.1.8 Übersicht über synthetisierte und verwandte $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Derivate

In Tabelle 9 sind ausgewählte spektroskopische Daten der in dieser Arbeit synthetisierten und verwandten Derivaten aufgeführt.

Tabelle 9: Ausgewählte spektroskopische Daten funktionalisierter {*c*loso-1-CB₁₁H₁₀}-Derivate.

| Verbindung | $\chi^{(11B)}$ ^[d] | | | | $\chi^{(13C)}$ ^[d] | | | | $\chi^{(1H)}$ ^[d] | | | | $\bar{\nu}$ ^[e] | |
|--|-------------------------------|--------|--------|----------------------|-------------------------------|------------------|-----|-----------|------------------------------|------|------------------------|-------|----------------------------|------|
| | B2-6 | B7-11 | B12 | C _{Cluster} | BC _{=C} | BC _{-C} | C-X | BH2-6 | BH7-11 | BH12 | H-C _{Cluster} | C=C-H | | C≡C |
| [1-H- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[15, 138, 128]} | -13.3 | -16.3 | -6.9 | n.b. ^[f] | - | - | - | 1.61 | 1.45 | 1.61 | 2.35 | - | - | - |
| [1-H-12- <i>l</i> - <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[19], [a]} | -11.9 | -16.4 | -17.9 | n.b. | - | - | - | 1.66 | 1.89 | - | 2.61 | - | - | - |
| [1-H-12-HC≡C- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[43], [a]} | -16.7 | -12.3 | -7.5 | 48.1 | 96.0 | 80.9 | - | 1.65 | 1.74 | - | 2.17 | 1.87 | 2055 | 3272 |
| [1-H ₂ N-12- <i>l</i> - <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[b]} | -13.4 | -13.4 | -22.6 | 82.5 | - | - | - | 1.87/1.81 | - | - | - | - | - | - |
| 1-H ₃ N-12- <i>l</i> - <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[b] | -15.3 | -12.7 | -20.5 | 69.1 | - | - | - | 1.94 | 1.95 | - | - | - | - | - |
| [1-H ₂ N-12-HC≡C- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[a]} | -14.3 | -14.3 | -15.3 | 81.2 | 96.1 | 81.9 | - | 1.84/1.59 | - | - | - | 1.80 | 2059 | 3287 |
| 1-H ₃ N-12-HC≡C- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[b] | -16.2 | -13.5 | -11.0 | 67.8 | 93.4 | 85.1 | - | 1.91 | 1.69 | - | - | 2.09 | 2053 | 3287 |
| [1-H ₂ N-12-Et ₃ SiC≡C- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[b]} | -14.2 | -14.2 | -15.3 | 82.3 | 123.9 | 97.0 | - | 1.51 | 1.84 | - | - | - | 2113 | - |
| [1-H ₂ N-12-PhC≡C- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[a]} | -14.1 | -14.3 | -14.3 | 81.9 | 103 | 94.2 | - | 1.72/1.95 | - | - | - | - | 2185 | - |
| 1-Me ₃ N-12-HC≡C- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[b] | -16.4 | -13.7 | -8.3 | 91.1 | 92.5 | 85.7 | - | 2.16 | 1.82 | - | - | 2.20 | 2062 | 3290 |
| 1-Me ₃ N-12-Et ₃ SiC≡C- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[b] | -16.5 | -13.5 | -7.9 | 91.4 | 120 | 99.4 | - | 2.14 | 1.73 | - | - | - | n.b. | - |
| [Et ₄ N][1-H ₂ N-2-F-12- <i>l</i> - <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₉] ^[b] | 1.8/ | -15.6/ | -24.6 | 80.2 | - | - | - | 1.89/ | 2.06/ | - | - | - | - | - |
| | -14.2/ | -18.2/ | | | | | | 1.81 | 1.62/ | | | | | |
| | -14.9 | -21.4 | | | | | | 1.51 | | | | | | |
| [2-H ₂ N-12- <i>l</i> - <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[125], [b]} | -2.3/ | -12.3/ | -19.5/ | 52.0 | - | - | - | - | 2.01/ | - | 2.66 | - | - | - |
| | -16.5/ | -15.7/ | | | | | | 1.62 | 1.68/ | | | | | |
| | -18.0 | -20.7 | | | | | | 1.46 | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | |
|--|--------|--------|-------|------|-------|------|-------|-------|---|------|------|-----------|
| [2-H ₃ N-12- <i>c</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{[125], [b]} | -10.6/ | -15.7/ | -19.7 | 49.5 | - | - | 2.18/ | 1.87/ | - | 3.15 | - | - |
| | -13.3/ | -16.7 | | | | | 1.96 | 1.77 | | | | |
| [2-H ₂ N-12-HC≡C- <i>c</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{[125], [b]} | -3.0/ | -12.9/ | -8.8 | 53.6 | 97.1 | 81.1 | 1.68/ | 1.89/ | - | 2.22 | 1.84 | 2061 3279 |
| | -17.1/ | -15.8/ | | | | | 1.64 | 1.56/ | | | | |
| | -18.4 | -20.8 | | | | | | 1.37 | | | | |
| 2-H ₃ N-12-HC≡C- <i>c</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[a] | -10.9/ | -13.4/ | -7.7 | 49.5 | 94.1 | 83.2 | 1.84/ | 1.95/ | - | 2.86 | 2.07 | 2056 3268 |
| | -17.3/ | -13.9/ | | | | | 1.71 | 1.77/ | | | | |
| | -17.6 | -16.3 | | | | | | 1.69 | | | | |
| [2-H ₃ N-12-Et ₃ SiC≡C- <i>c</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^[b] | -11.2/ | -13.8/ | -8.0 | 49.8 | n.b. | 97.7 | 1.78/ | 1.85/ | - | 2.79 | - | 2115 - |
| | -17.4 | -14.0/ | | | | | 1.69 | 1.64/ | | | | |
| | | -16.3 | | | | | | 1.54 | | | | |
| [2-H ₂ N-12-PhC≡C- <i>c</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^[a] | -2.8/ | -13.2/ | -8.7 | 54.1 | 102.9 | 94.4 | 1.65/ | 1.77/ | - | 2.35 | - | 2178 - |
| | -16.9/ | -16.1/ | | | | | 1.60 | 1.44/ | | | | |
| | -18.3 | -21.1 | | | | | | 1.24 | | | | |
| 2-Me ₃ N-12-HC≡C- <i>c</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[a] | -4.1/ | -13.5/ | -8.6 | 49.6 | 93.5 | 84.6 | 1.90/ | 2.02/ | - | 3.01 | 2.15 | 2065 3276 |
| | -17.6/ | -14.1/ | | | | | 1.71 | 1.83/ | | | | |
| | -18.3 | -15.8 | | | | | | 1.79 | | | | |
| 2-Me ₃ N-12-Et ₃ SiC≡C- <i>c</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀ ^[a] | -4.2/ | -13.2/ | -8.1 | 49.6 | 120.8 | 96.9 | 1.78/ | 1.90/ | - | 3.10 | - | 2126 - |
| | -17.6/ | -14.0/ | | | | | 1.60 | 1.69 | | | | |
| | -18.3 | -15.5 | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|------|--------|--------|--------|-----------|--------|------|------|-------|------|
| [1-HO(O)C-12-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[a]} | -15.4 | -13.2 | -8.0 | 66.0 | 95.9 | 83.0 | 168.3 | 1.93 | 1.74 | - | 2.04 | 2060 | 3257 |
| [1-HO(O)C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[19],[a]} | -13.4 | - | -6.4 | n.b. | - | - | n.b. | 1.89 | 1.66 | 1.66 | - | - | - |
| [1-HO(O)C-12-Et ₃ SiC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[a]} | -15.4 | -13.1 | -7.9 | 66.3 | 123.9 | 95.8 | 168.5 | 1.94 | 1.77 | - | - | n.b. | - |
| [1-H ₂ N(O)C-12-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[a]} | -15.6 | -13.2 | -8.5 | 68.9 | 95.9 | 83.0 | - | 1.90 | 1.74 | - | 2.02 | 2061 | 3259 |
| [1-H ₂ N(O)C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[a]} | -15.1 | -14.0 | -7.9 | 71.6 | - | - | 168.1 | 1.93 | 1.61 | 1.74 | - | - | - |
| [1-NC-12-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[a]} | -14.9 | -12.5 | -6.1 | 44.0 | 94.5 | 84.0 | 120.3 | 1.90 | 1.81 | - | 2.12 | 2061 | 3262 |
| [1-NC-12-Et ₃ SiC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[a]} | -14.9 | -12.4 | -6.0 | 44.0 | n.b. | 97.0 | 120.5 | 1.92 | 1.83 | - | - | 2118 | - |
| [1-NC-12- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[37],[a]} | -14.3 | -13.2 | -5.2 | 46.7 | - | - | 120.14 | 1.93 | 1.66 | 1.82 | - | - | - |
| [1-H(O)CNH-12-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[138, 128, 132, 163],[b]} | -15.3 | -13.9 | -12.0 | 74.7 | 95.3 | 83.1 | 163.7 | 1.94 | 1.72 | - | 2.01 | 2063 | 3281 |
| [1-H(O)CNH- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[138, 128, 132],[b]} | -14.9 | -15.0 | -12.2 | 76.4 | - | - | 164.0 | (1.91) | (1.48) | 1.43 | - | - | - |
| [1-CN-12-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[32],[b]} | -14.6 | -13.7 | -10.1 | 65.7 | 94.4 | 84.0 | 152.1 | 2.01 | 1.74 | - | 2.05 | 2064 | 3261 |
| [1-CN- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[32],[b]} | -14.1 | -14.8 | -10.1 | 67.8 | - | - | 150.9 | 1.99 | 1.51 | 1.51 | - | - | - |
| [1-H ₂ CHC(O)HN- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[b]} | -13.6 | -14.5 | -10.4 | 76.6 | - | - | 163.5 | 2.02 | 1.42 | 1.46 | - | - | - |
| [1-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[b]} | -12.7 | -7.0 | -7.0 | 55.0 | 109.2 | 87.0 | - | 1.97 | 1.60 | 1.65 | - | 1.98 | 2128 |
| [1-Et ₃ SiC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ^{-[a]} | -12.3 | -12.9 | -6.9 | 56.3 | 111.6 | 71.7 | - | 1.98 | 1.59 | 1.65 | - | 2249 | - |
| [1-Et ₃ SiC≡C-12- <i>l-closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[b]} | -12.1 | -11.5 | -17.6 | 54.4 | 118.4 | 75.4 | - | - | 1.97 | - | - | 2178 | - |
| [1-Et ₃ SiC≡C-12- <i>Me</i> ₃ SiC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] ^{-[c]} | -11.5 | -12.3 | -8.0 | 52.7 | 119.7/ | 109.5/ | - | 1.81/1.57 | - | - | - | 2167/ | - |
| | | | | 84.9 | 72.7 | | | | | | | | 2116 |

[a] NMR-Experimente wurden in (CD₃)₂CO aufgenommen. [b] NMR-Experimente wurden in CD₃CN aufgenommen. [c] NMR-Experimente wurden in (CD₃)₂SO aufgenommen.

[d] δ in ppm. [e] ν in cm⁻¹. [f] n.b. = nicht bestimmt.

2.2 Zur Struktur von $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$

Über die Synthese von $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$ wurde bereits im Rahmen einer Masterarbeit im eigenen Arbeitskreis berichtet.^[165] Dort wurde betont, dass die Umsetzung zum Silbersalz des ethynylfunktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anions unter Luft- und Lichtausschluss durchgeführt werden muss. Dies konnte widerlegt werden, da bei keiner im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen unter Sauerstoffatmosphäre und Tageslicht eine Verfärbung des Produktes oder die Bildung von Ag_2O beobachtet worden ist. Die Reinheit des Produktes wird mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie mittels CHN-Analyse nachgewiesen.



Schema 24: Synthese von $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$.^[165]

Bei weiterer Untersuchung mittels MALDI-Massenspektrometrie zeigen sich im Massenspektrum alternierende Einheiten (Abbildung 39). Dies weist darauf hin, dass das Salz $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$ als Polymer vorliegt, was für Ag^I -Alkynylkomplexe häufig beobachtet wird.^[166] Die Peaks im (-)-MALDI-Massenspektrum zeigen zwei charakteristische Abstände. Ein Abstand mit einem m/z -Verhältnis von 167 entspricht einem Carboranylethynylliganden wohingegen ein Abstand mit dem m/z -Verhältnis von 382 einem $[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]$ -Fragment.

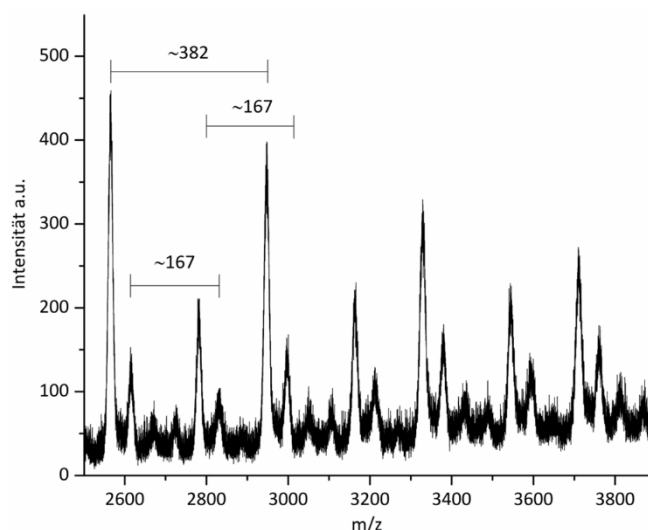


Abbildung 39: Ausschnitt aus dem (-)-MALDI-Massenspektrum von $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$.

Diese Tatsache wird durch das Raman-Spektrum der Verbindung (Abbildung 40) ebenfalls bekräftigt, da zwei intensive $C\equiv C$ -Banden bei 1954 cm^{-1} und 1915 cm^{-1} beobachtet werden. Dies bestätigt die Bindung mehrerer Ag^I -Ionen an die Alkinylfunktion, da beide Banden im Vergleich zu anderen Alkinylkomplexen^[42, 46, 87] zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die teilweise Verschiebung von $\nu(B-H)$ um etwa $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu $Cs[12-HC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]$ ^[43] ist auf $Ag\cdots H-B$ -Wechselwirkungen zurückzuführen, über die bereits häufiger berichtet worden ist.^[22, 167-172]

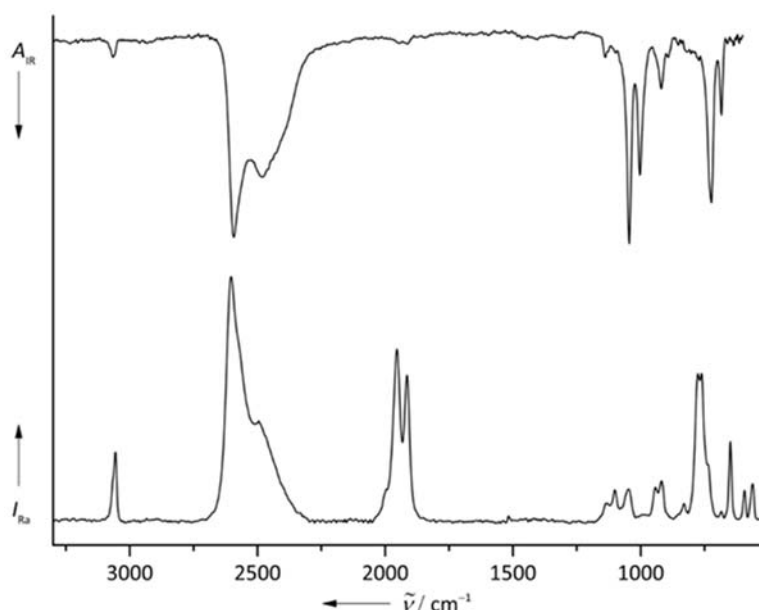


Abbildung 40: IR- und Raman-Spektrum von $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$.

Silber-12-ethynylcarba-*closo*-dodecaborat ist des Weiteren mittels dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht worden. Hierbei ist ein irreversibler exothermer Prozess zu beobachten, welcher bei 233 °C beginnt. Ein endothermer Prozess findet bei 379 °C statt. Dieser ist ebenfalls nicht reversibel. Es finden keine weiteren Prozesse bei der Erhitzung der Probe bis 400 °C statt.

2.3 Komplexe von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ mit Pyridinderivaten

Die Chemie von Alkynylsilber(I)-Verbindungen ist aufgrund der Bildung von Ag^{I} -Clustern äußerst vielseitig. Mak *et al.* berichten über die Möglichkeit der Bildung höhermolekularer Koordinationsverbindungen, wodurch gezielt ein-, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke aufgebaut werden können.^[95, 173] Da es sich bei Alkynylsilber(I)-Verbindungen häufig um schwer charakterisierbare und schlecht lösliche Verbindungen handelt,^[166] werden beispielsweise Donorliganden wie Pyridin verwendet, um die Löslichkeit zu verbessern und eine strukturelle Charakterisierung zu erleichtern.^[174]

Die Herstellung eines Komplexes von Silber-12-ethynylcarba-*closo*-dodecaborat mit Pyridin und dessen strukturelle Charakterisierung ist N. Wolf bereits im Rahmen ihrer Masterarbeit gelungen.^[165] Zur Darstellung wurde Silber-12-ethynylcarba-*closo*-dodecaborat in geringen Mengen Acetonitril gelöst und das Produkt anschließend durch Zugabe von Pyridin gefällt, hierbei koordinieren zwölf Pyridinmoleküle an den Komplex. Die Struktur von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{12}]$ im Festkörper ist in Abbildung 41 gezeigt.

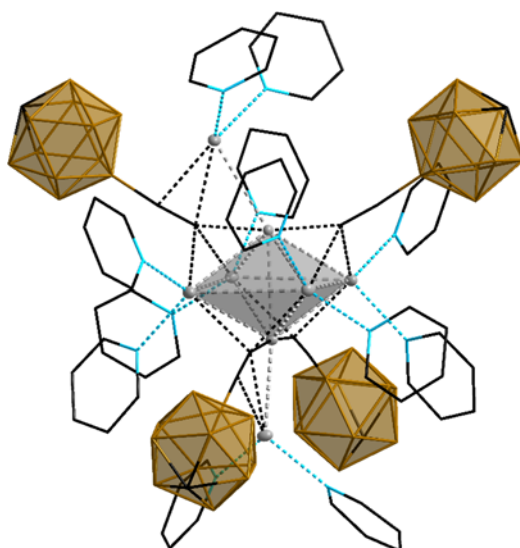


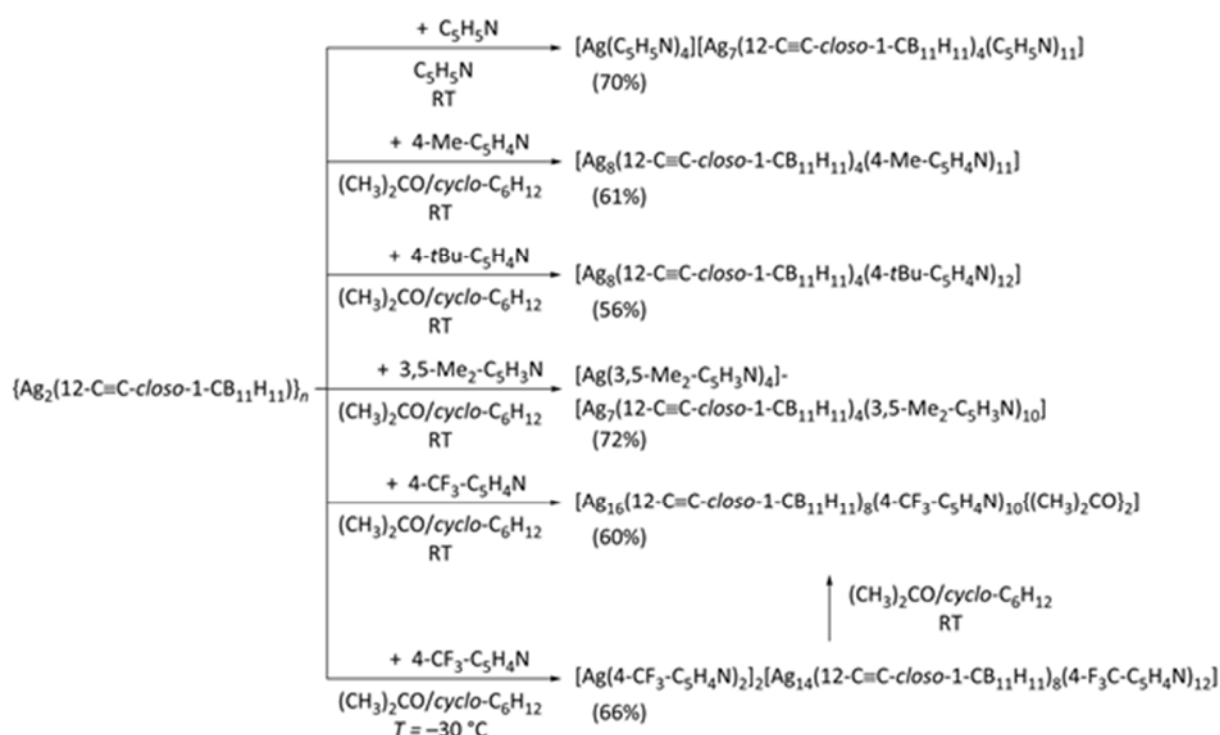
Abbildung 41: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{12}]$ nach N. Wolf.^[165]

Die bei der elementaranalytischen Untersuchung erhaltenen Werte des im Feinvakuum getrockneten Komplexes legen die Vermutung nahe, dass lediglich sechs Pyridinmoleküle an den Komplex koordinieren. Zu einem ähnlichen Ergebnis führt die Untersuchung mittels Differenz-Thermoanalyse gekoppelt mit Thermogravimetrie. Hierbei wird ein Masseverlust von ca. 13% ab einer Temperatur von 240 °C bis zum Ende des Heizvorganges bei 860 °C beobachtet. Dies entspricht dem Verlust von vier Pyridinmolekülen. Der Beginn des Masseverlustes und des exothermen Prozesses kann bereits ab circa 100 °C beobachtet werden. Die Analyse mittels dynamischer Differenzkalorimetrie zeigt einen exothermen Prozess bei einer Temperatur von 97 °C, welcher bei 103 °C in einen weiteren exothermen Prozess übergeht. Diese Prozesse liegen im Bereich des Siedepunktes von Pyridin. Da es sich allerdings um exotherme Prozesse handelt, ist eher nicht von einem Entweichen von Lösemittel aus dem Komplex auszugehen, da solche Prozesse in der Regel endotherm sind. Im Folgenden finden zwei endotherme Prozesse statt, der erste bei 155 °C, der zweite bei 186 °C. Ebenso sind diese beiden Prozesse bis zum Abkühlen auf 100 °C irreversibel, weshalb es sich hierbei nicht um den Schmelzpunkt des Moleküls handeln kann. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass es sich um eine monotrope Phasenumwandlung handelt, hierbei ist das Entweichen von Solvatmolekülen einhergehend mit einer Phasenumwandlung, wodurch ein exothermer Prozess beobachtet wird. Bei 210 °C beginnt die Zersetzung des Produktes, welche sich in der DSC-Kurve in einem irreversiblen, exothermen Prozess äußert.

2.3.1 Synthesen

In Schema 25 sind Ag^I-Komplexe gezeigt, die ausgehend von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ mit verschiedenen Pyridinderivaten synthetisiert werden, indem gesättigte Aceton-Lösungen der jeweiligen Verbindungen mit Cyclohexan übersättigt werden und die entsprechenden Produkte ausfallen. Bei der Reaktion von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ mit C₅H₅N, 4-Me-C₅H₄N, 4-*t*Bu-C₅H₄N und 3,5-Me₂-C₅H₃N werden Ag^I-Cluster mit sieben oder acht Ag^I-Ionen,

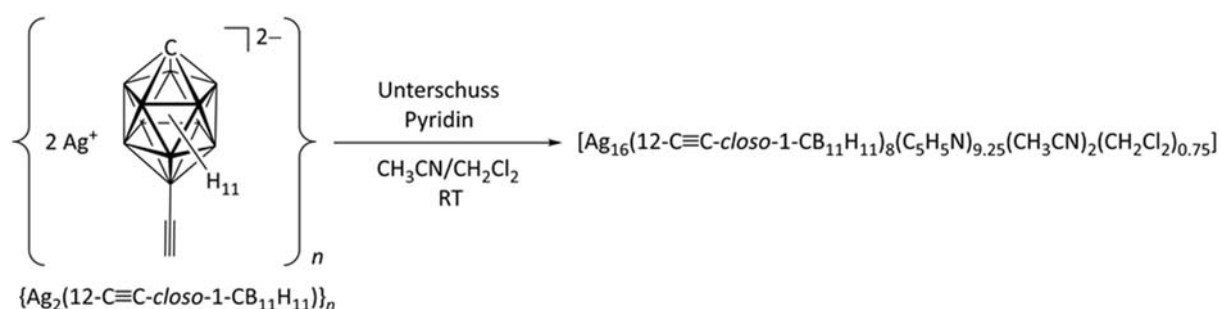
vier Carboranylethynylliganden und zehn bis zwölf Molekülen des jeweiligen Pyridinderivats erhalten. Im Gegensatz dazu reagiert $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ mit $\text{F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}$ je nach Temperatur zu zwei unterschiedlichen Komplexen. $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ bildet sich bei Raumtemperatur, wohingegen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ erhalten wird, welcher bei Raumtemperatur zu $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ reagiert.



Schema 25: Ag^{I} -Cluster mit Carboranylethynylliganden und verschiedenen Pyridinderivaten.

2.3.2 Kristallstrukturen

Versuche Kristalle von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ zu erhalten, lieferten bei Diffusion von Pyridin und Dichlormethan in eine Lösung von Silber-12-ethynylcarba-closo-dodecaborat in Acetonitril Kristalle von $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{9.25}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.75}]$, welche mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht worden sind (Schema 26).



Schema 26: Darstellung von $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{9.25}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.75}]$.

$[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{9.25}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.75}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$. Eine Koordinationsstelle ist zu 25% mit Pyridin und zu 75% mit Dichlormethan besetzt. Der zentrale Ag^{I} -Cluster ist ein leicht verzerrtes Oktaeder, welches von weiteren Silberionen und Ethynylliganden in der Peripherie koordiniert wird. Vereinfachte Darstellungen der Struktur von $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{9.25}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.75}]$ im Kristall sind in Abbildung 42 gezeigt. Die Verzerrung des Oktaeders wird bei dem Vergleich der Atomabstände zwischen den apikalen Ag-Atomen und den vier Ecken der Ebene, die von den Atomen Ag2 und Ag3 aufgespannt wird, deutlich. Diese sind nicht wie bei einem regulären Oktaeder äquidistant, sondern variieren von 305.63(7) pm bis 387.30(6) pm (Abbildung 42). Der Abstand zwischen Ag1 und Ag5 von 387.30(6) pm lässt vermuten, dass zwischen diesen beiden Ionen keine Wechselwirkungen auftreten, da der doppelte van-der-Waals-Radius von 344 pm deutlich überschritten ist. Selbst die Bindung zwischen Ag1 und Ag2 weist keine argentophile Wechselwirkung auf. Dies bedeutet, dass zwei der vier in der Ebene des Oktaeders angeordneten Silberionen keine bzw. lediglich sehr schwache intramolekulare Wechselwirkungen mit Ag1 ausbilden.

Trotz dessen scheint das Oktaeder eine stabile Anordnung der Silberionen zu sein, da sich dieses Strukturmotiv in zahlreichen Derivaten wiederfindet. Umgeben wird dieses Oktaeder von weiteren Silberionen, welche π -koordiniert an Ethinylgruppen vorliegen. Diese an das Oktaeder koordinierenden Ionen überkappen jeweils eine Seite des Oktaeders. Des Weiteren wird das zentrale Ag_6 -Motiv durch die Überdachung an zwei Seiten mit Ethinylliganden stabilisiert, da diese mit allen drei Silberionen, welche eine Seite bilden, wechselwirken. Die Atomabstände dieser zwei Arten der Koordination sind zwischen dem überkappenden Atom und den überkappten Atomen nahezu identisch.

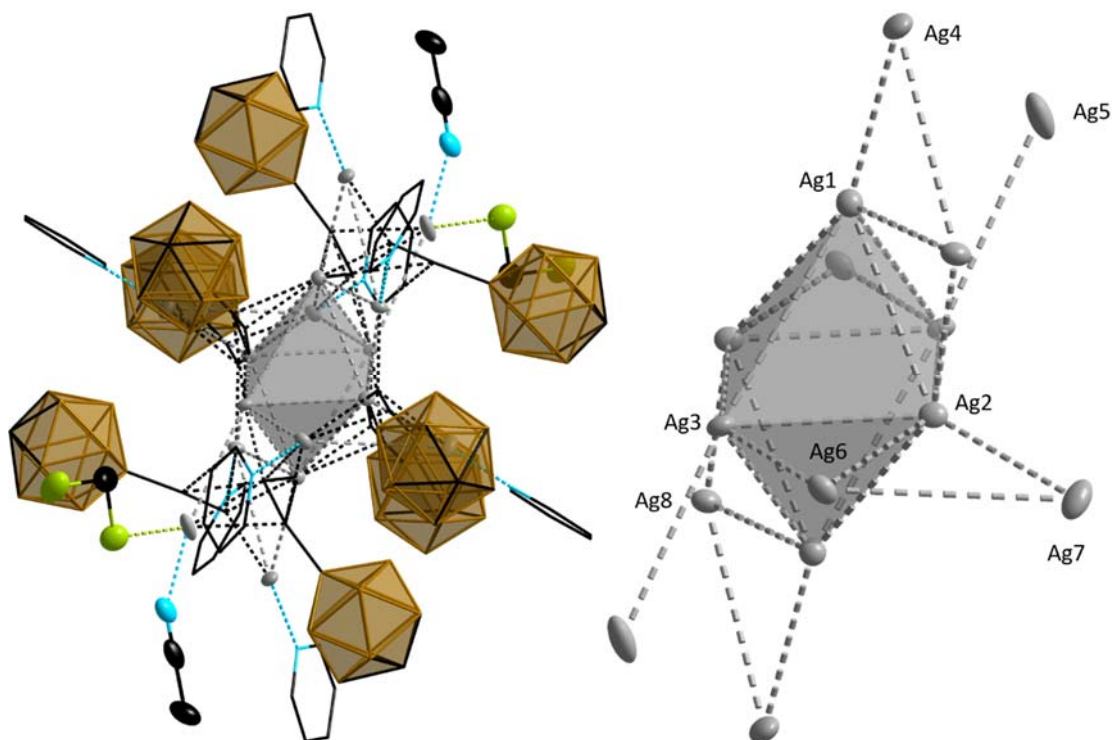
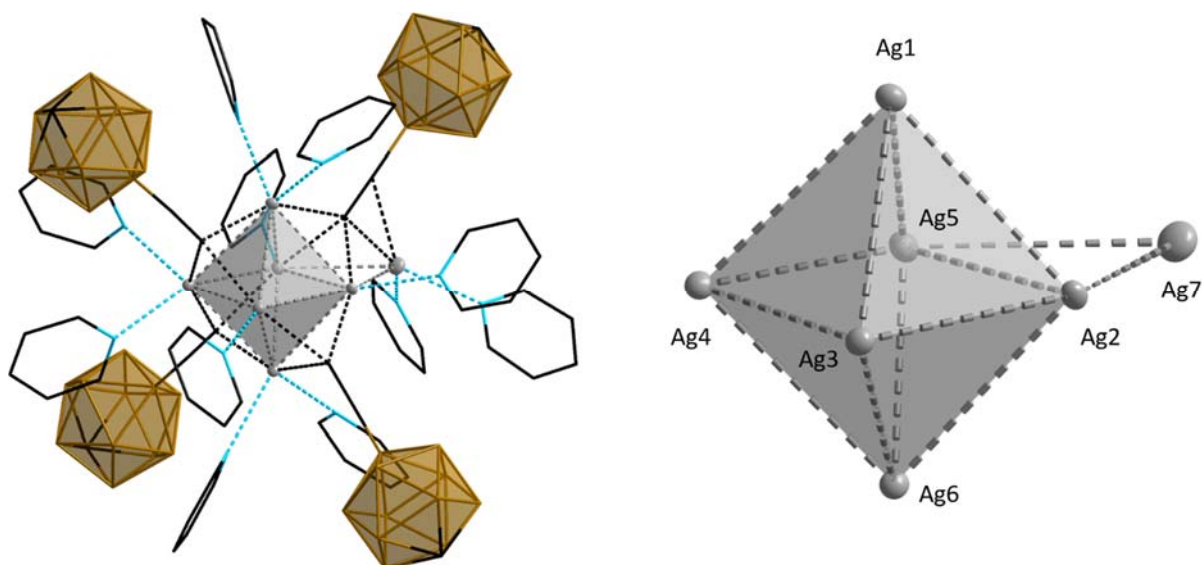


Abbildung 42: Vereinfachte Darstellungen der Struktur von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{9.25}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.75}]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide für 40% Aufenthalts-wahrscheinlichkeit).

Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände liegen in einem Bereich von 291.74(4) bis 387.31(6) pm. So sind markante argentophile Wechselwirkungen vorhanden. Bei Atomabständen über 344 pm wird nicht mehr explizit von argentophilen Wechselwirkungen ausgegangen, dies trifft für die Abstände $\text{Ag1}\cdots\text{Ag2}$, $\text{Ag1}\cdots\text{Ag2}'$, $\text{Ag1}\cdots\text{Ag3}'$, $\text{Ag3}\cdots\text{Ag5}$ und $\text{Ag6}\cdots\text{Ag7}$ zu.

Diese Struktur konnte nur anhand eines einzelnen Kristalls bestätigt werden. Dieses Ergebnis bekräftigt allerdings das Vorliegen einer polymeren Struktur des Silberosalzes $\{[12\text{-Ag}_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_n$, da durch die langsame Zugabe von koordinierenden Solvatmolekülen, wie in diesem Fall Pyridin, eine komplexere Struktur langsam abgebaut wird. Dies wird bei stöchiometrischen Einsatz von Pyridin nicht beobachtet, wie anhand der nächsten Struktur gezeigt wird.

Durch Verdampfen einer Lösung von $\{[12\text{-Ag}_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_n$ in Pyridin bei Raumtemperatur an Luft können Kristalle erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit $Z = 4$. Das zentrale Ag-Fragment wird von elf Pyridinmolekülen koordiniert, wobei vier der Pyridinmoleküle mit einem Silberion eine $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^+$ -Einheit bilden, welche sich in der Peripherie des Clusters befindet. Es ist ein nahezu reguläres Oktaeder im Festkörper zu beobachten. Des Weiteren sind die apikalen Ag-Atome des Oktaeders jeweils von zwei Lösemittelmolekülen koordiniert. Das dem Oktaeder nächstliegende Ag-Atom liegt fast in der Ebene die von den Ag-Atomen zwei bis fünf aufgespannt wird. Der größte Unterschied zu dem bereits bekannten Strukturmotiv im Rahmen der Arbeiten von N. Wolf ist, dass bei $[(\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{12})]$ keine $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^+$ -Einheit vorhanden ist, sondern zwei Ag-Atome in der direkten Peripherie des Ag_6^I -Grundgerüst liegen.^[165] Daraus kann geschlossen werden, dass die thermodynamischen Unterschiede der beiden Struktur motive sehr gering sind. Dies wird unter anderem auch bei der Bildung von Zintl-Phasen beobachtet. Hier ist beispielsweise die Bildung des Si_9^{4-} -Anions mit D_{3h} -Symmetrie um 2.5 kJ mol^{-1} ungünstiger als die Bildung des freien Anions,^[175] wodurch nahe liegt, dass die gezielte Bildung der einzelnen Spezies nur in sehr geringem Maßstab beeinflussbar ist. Vereinfachte Darstellungen der Struktur von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ sind in Abbildung 43 gezeigt.



**Abbildung 43: $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ im Kristall
(Schwingeellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).**

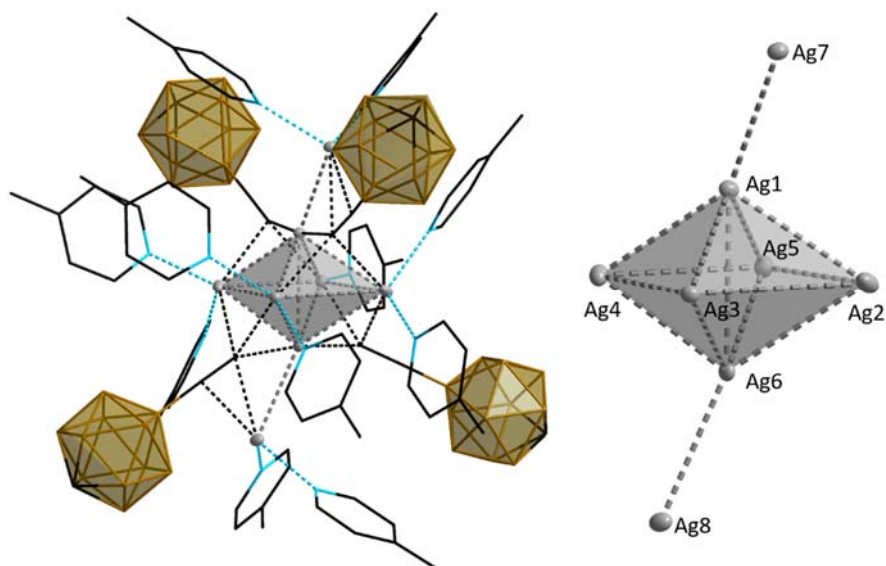
Ausgewählte direkte Ag...Ag-Abstände sind in Tabelle 10 aufgelistet und liegen in einem Bereich zwischen 280.83(7) und 309.28(8) pm. Es handelt sich in diesem Fall um ein annähernd reguläres Oktaeder, da die Bindungsabstände die das Oktaedergerüst bilden zwischen 280.85(7) pm und 300.36(9) pm liegen.

Tabelle 10: Ausgewählte Ag...Ag-Abstände von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ im Kristall.

| Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] |
|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| Ag1...Ag2 | 285.17(7) | Ag2...Ag3 | 292.37(8) | Ag2...Ag7 | 309.28(8) |
| Ag1...Ag3 | 292.64(8) | Ag2...Ag5 | 289.28(8) | Ag4...Ag5 | 297.96(8) |
| Ag1...Ag4 | 280.83(7) | Ag2...Ag6 | 292.81(7) | Ag4...Ag6 | 281.14(7) |
| Ag1...Ag5 | 294.85(8) | Ag3...Ag4 | 300.37(8) | Ag5...Ag6 | 297.70(8) |
| Ag1...Ag6 | 428.81(11) | Ag3...Ag6 | 289.57(8) | Ag5...Ag7 | 299.32(9) |

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ in Aceton bei Raumtemperatur an Luft werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Bei der Umsetzung von Silber-12-ethynylcarba-closo-dodecaborat mit 4-Me-C₅H₄N wird im Festkörper ebenfalls die Bildung eines Oktaeders

beobachtet. Hierbei sind die Atome Ag1 und Ag6 des Oktaeders lediglich von den in der Peripherie liegenden Silberatomen koordiniert. Die apikalen Silberatome weisen bei $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ einen Abstand von 317.57(5) pm auf und die Kantenlängen liegen in einem Bereich zwischen 279.69(7) und 349.3(3) pm, während im Falle von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ ein Abstand der apikalen Silberatome von 428.81(11) pm beobachtet wird und die Kantenlängen zwischen 280.85(7) und 300.36(9) pm liegen. Ein weiterer Unterschied zu dem Silbercluster, mit Pyridin als Ligand, wird auch durch spezielle Winkel deutlich. Im Falle von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ bilden die Ag-Atome Ag3 und Ag4 mit dem in der Peripherie liegendem Ag-Atom Ag7 ein fast gleichseitiges Dreieck mit einem Winkel von $57.49(2)^\circ$. Im Falle von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ wird hier ein Winkel von $105.32(2)^\circ$ für $\sphericalangle(\text{Ag}_3\text{-Ag}_1\text{-Ag}_4)$ beziehungsweise $100.09(7)^\circ$ für $\sphericalangle(\text{Ag}_3\text{-Ag}_6\text{-Ag}_8)$ beobachtet. Des Weiteren sind im Falle von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ die apikalen Ag-Atome von zwei Pyridinmolekülen koordiniert, während im Falle des Komplexes mit 4-Me-Pyridin als Ligand die apikalen Ag-Atome nur von den in der Peripherie befindlichen Silberatomen koordiniert werden. Die Struktur von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ im Kristall und das Ag^{I} -Grundgerüst werden in Abbildung 44 gezeigt.



**Abbildung 44: $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ im Kristall
(Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).**

Ausgewählte Ag...Ag-Abstände von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ sind in Tabelle 11 aufgeführt und liegen zwischen 279.69(7) und 349.3(3) pm. In diesem Fall ist das Oktaeder gestaucht, da der Abstand der apikalen Silberatome von 317.57(5) pm kleiner als die längste Kantenlänge des Oktaeders (Ag4...Ag5: 349.3(3) pm) ist.

Tabelle 11: Ausgewählte Atomabstände von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ im Kristall.

| Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] |
|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| Ag1...Ag2 | 279.69(7) | Ag1...Ag7 | 286.24(6) | Ag3...Ag6 | 288.07(4) |
| Ag1...Ag3 | 284.74(5) | Ag2...Ag3 | 313.90(6) | Ag4...Ag5 | 349.3(3) |
| Ag1...Ag4 | 283.58(6) | Ag2...Ag5 | 319.4(4) | Ag4...Ag6 | 280.48(7) |
| Ag1...Ag5 | 292.0(3) | Ag2...Ag6 | 281.27(6) | Ag5...Ag6 | 282.6(4) |
| Ag1...Ag6 | 317.57(5) | Ag3...Ag4 | 348.48(6) | Ag6...Ag7 | 283.52(4) |

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ in Aceton an Luft und bei Raumtemperatur werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}] \cdot \{(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\}$ kristallisiert in

der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ag^I -Komplexen wird bei der Verwendung von 4-*t*Bu- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ein anderes Strukturmotiv erhalten. In diesem Fall wird nicht die Bildung eines regelmäßigen Oktaeders beobachtet. Zu 95% bildet sich ein auf einer Seite geöffnetes Oktaeder. Zu 5% liegt neben diesem im Kristall ein stark verzerrtes geschlossenes Oktaeder vor. Dies ist der Fehlordnung von Ag1 geschuldet. Ebenfalls befinden sich in der Peripherie des Clusters zwei Silberatome, diese sind allerdings auf den Seiten der regulären Hälfte des Oktaeders zu finden und spannen mit Winkeln von $58.64(3)^\circ$ im Falle von $\angle(\text{Ag4}-\text{Ag8}-\text{Ag3})$ und $60.35(2)^\circ$ für $\angle(\text{Ag2}-\text{Ag7}-\text{Ag5})$ annähernd gleichseitige Dreiecke über den Seiten des Oktaeders auf. Vereinfachte Darstellungen der Struktur von $[\text{Ag}_8(12-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4-t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]\cdot\{(4-t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\}$ im Kristall sind in Abbildung 45 gezeigt.

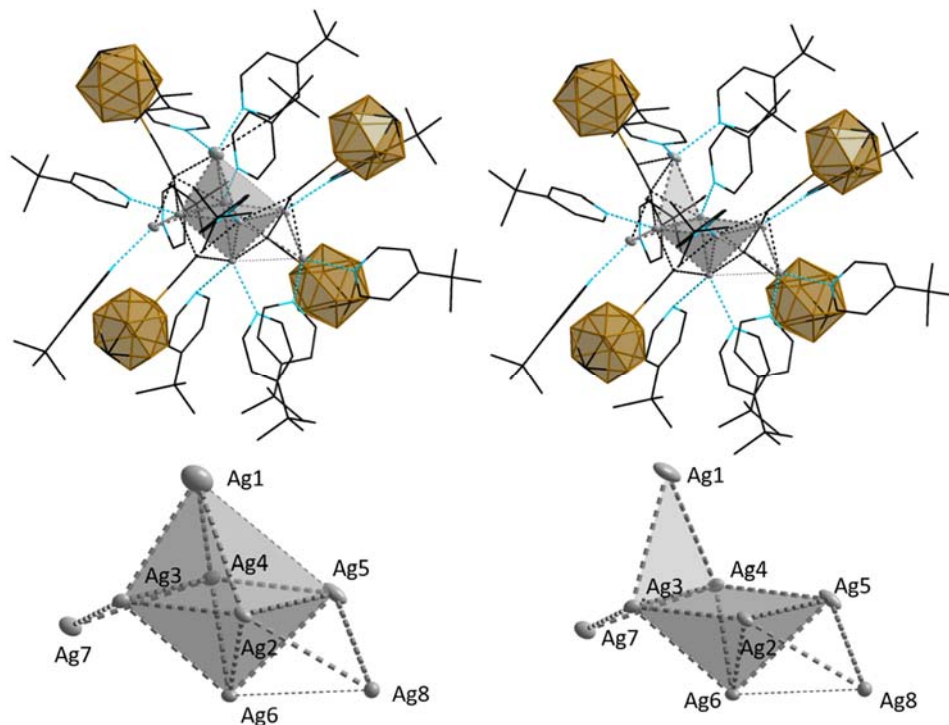


Abbildung 45: Die zwei Modifikationen von $[\text{Ag}_8(12-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4-t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]\cdot\{(4-t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\}$ im Kristall. Links: Das geschlossene Oktaeder (5%). Rechts: Das geöffnete Oktaeder (95%) (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände der Verbindung im Festkörper sind in Tabelle 12 aufgelistet. Für das geschlossene Oktaeder liegen die Atomabstände in einem Bereich von

279.2(2) pm bis 354.3(11) pm und für das geöffnete in einem Bereich von 282.69(7) pm bis 434.78(7) pm.

Tabelle 12: Ausgewählte Atomabstände von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]\cdot\{(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\}$ im Kristall.

| Atome | Atomabstände [pm] | | Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] |
|-----------|-------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| | geschlossen | offen | | | | |
| Ag1...Ag2 | 318.5(12) | 395.10(9) | Ag2...Ag3 | 296.49(8) | Ag3...Ag8 | 282.69(7) |
| Ag1...Ag3 | 279.2(10) | 289.83(9) | Ag2...Ag5 | 291.38(6) | Ag4...Ag5 | 298.37(8) |
| Ag1...Ag4 | 312.5(9) | 334.50(6) | Ag2...Ag6 | 284.35(7) | Ag4...Ag6 | 285.25(9) |
| Ag1...Ag5 | 354.3(11) | 434.78(7) | Ag2...Ag7 | 290.48(7) | Ag4...Ag8 | 291.78(8) |
| Ag1...Ag6 | 432.5(9) | 486.97(8) | Ag3...Ag4 | 288.85(6) | Ag5...Ag6 | 285.64(9) |
| | | | Ag3...Ag6 | 286.16(7) | Ag5...Ag7 | 304.1(2) |

Durch Verdampfen einer Lösung von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ in Aceton bei Raumtemperatur und an Luft werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.

$[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$

kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$. Ein Ausschnitt und zwei Ansichten des Ag^I -Grundgerüsts der Struktur sind in Abbildung 46 gezeigt.

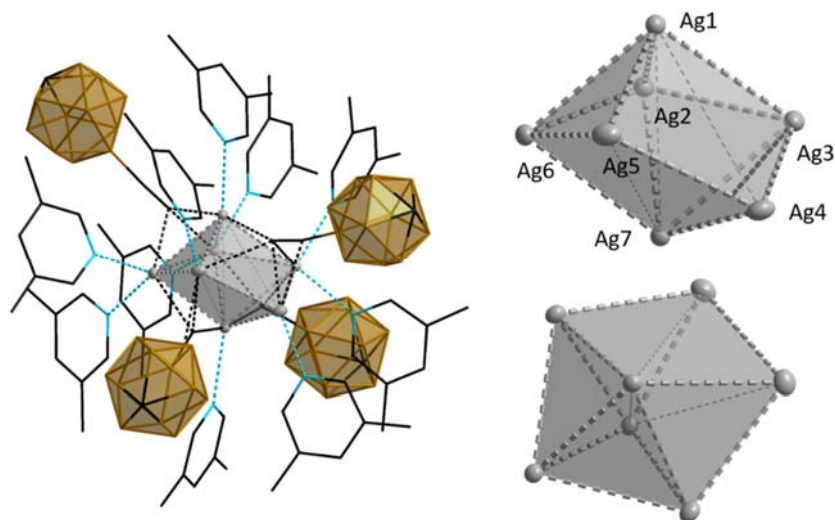


Abbildung 46: Ein Ausschnitt (links) und zwei verschiedene Ansichten des Ag^I -Grundgerüsts (rechts) der Struktur von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ im Einkristall (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ag...Ag-Abstände der Struktur im Kristall von $[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ sind in Tabelle 13 aufgelistet. In diesem Fall liegen die Abstände der Ag-Atome in einem Bereich von 287.49(8) pm bis 382.05(7) pm.

Tabelle 13: Ausgewählte Atomabstände von $[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ im Kristall.

| Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] |
|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| Ag1...Ag2 | 287.59(7) | Ag2...Ag3 | 300.76(8) | Ag4...Ag5 | 293.05(8) |
| Ag1...Ag3 | 300.78(8) | Ag2...Ag6 | 303.04(8) | Ag4...Ag7 | 310.48(7) |
| Ag1...Ag4 | 382.05(7) | Ag2...Ag7 | 292.18(6) | Ag5...Ag6 | 295.06(6) |
| Ag1...Ag5 | 290.05(6) | Ag3...Ag4 | 298.32(6) | Ag5...Ag7 | 287.49(8) |
| Ag1...Ag6 | 288.56(8) | Ag3...Ag7 | 293.01(8) | | |

Strukturell wird bei der Verwendung von 3,5-Lutidin als Ligand die Bildung eines anderen Ag^I-Clusters beobachtet. Während bei allen vorher behandelten Komplexen die Tendenz zur Bildung eines Oktaeders favorisiert wird, ist die Struktur im Falle von $[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ eine pentagonale Bipyramide. Ein weiteres Ag^I-Ion liegt in der Peripherie des Silber(I)-Clusters und wird von vier Lösemittelmolekülen koordiniert. Die Ag...Ag-Abstände dieses Derivats liegen wie bereits erwähnt zwischen 287.49(8) pm und 382.05(7) pm, was die Frage aufwirft, welche Triebkraft für die Bildung dieser Struktur verantwortlich ist, da der doppelte van-der-Waals-Radius zweier Silberatome teilweise deutlich überschritten ist und somit argentophile Wechselwirkungen eventuell nur zum Teil Einfluss auf die Bildung des Komplexes nehmen.

In analoger Weise werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, allerdings kristallisierten diese in einem anderen Kristallsystem. $\{[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}](\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_2[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}](\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_3\}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ (Abbildung 47). In diesem Fall sind zwei

beziehungsweise drei Lösemittelmoleküle pro Ag^{I} -Fragment in der Struktur im Kristall eingelagert. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände liegen zwischen 274.17(9) und 386.58(12) pm, weichen also nur unwesentlich von den Atomabständen, die bei der Struktur von $[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ im Kristall beobachtet worden sind, ab.

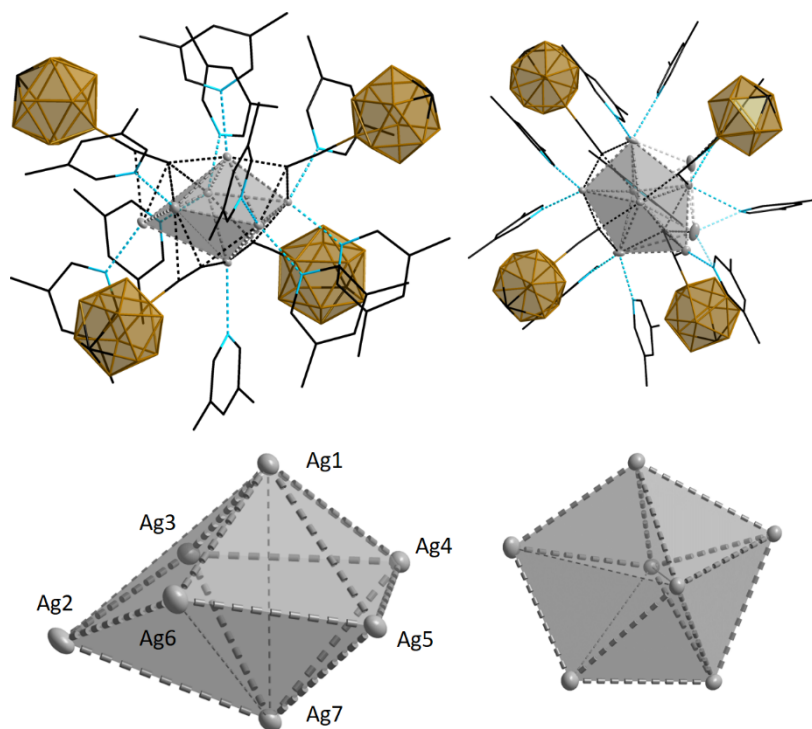


Abbildung 47: Vereinfachte Darstellungen der Struktur von $\{[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}](\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_2[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}](\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_3\}$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $\{\text{Ag}_2(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ in Aceton und $4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}$ bei Raumtemperatur werden Kristalle erhalten, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Struktur und das Ag^{I} -Grundgerüst von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ sind in Abbildung 48 gezeigt. $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$. Bei der Umsetzung des einfachen Silbersalzes mit $4\text{-F}_3\text{C}$ -Pyridin kommt es bei Raumtemperatur zur Bildung eines annähernd regulären Oktaeders, allerdings sind in diesem Fall zehn weitere Ag^{I} -Ionen in der Peripherie des Oktaeders zu

finden. Aufgrund der Komplexität der Verbindung wird in diesem Fall lediglich auf die Geometrie des Oktaeders eingegangen.

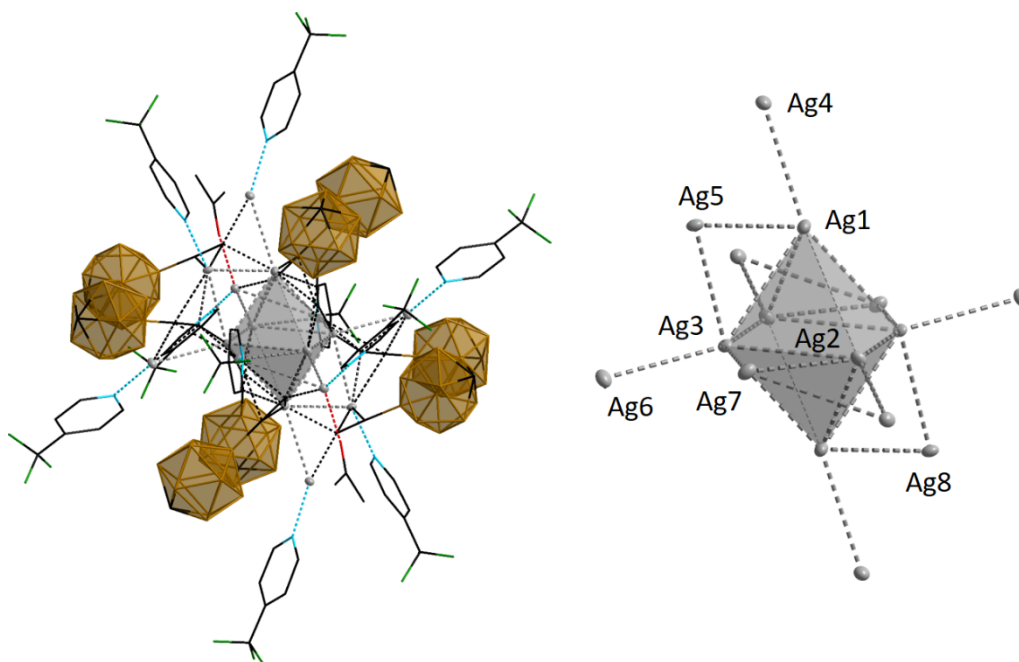


Abbildung 48: Vereinfachte Darstellungen der Struktur von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Im Falle von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ handelt es sich im Festkörper um ein verzerrtes Oktaeder, was beispielsweise an den $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen zwischen Ag1 und Ag3 mit $391.23(5)$ pm und zwischen Ag1 und $\text{Ag3}'$ mit $296.96(6)$ pm deutlich wird. Des Weiteren zeigt $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ als eines der wenigen Derivate der pyridinstabilisierten Ag^{I} -Cluster, die in dieser Arbeit behandelt werden, mehr als 14 Ag-Atome in der Struktur im Festkörper. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse beinhaltet zwei sauerstoffhaltige Solvatmoleküle, in diesem Fall Aceton. Ausgewählte $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Ausgewählte Atomabstände von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ im Kristall.

| Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] |
|------------|----------------------|------------|----------------------|-----------|----------------------|
| Ag1...Ag2 | 328.72(6) | Ag1...Ag8 | 310.85(6) | Ag2...Ag8 | 292.69(6) |
| Ag1...Ag2' | 338.64(6) | Ag2...Ag3 | 324.78(5) | Ag3...Ag5 | 285.07(4) |
| Ag1...Ag3 | 391.23(5) | Ag2...Ag3' | 324.09(5) | Ag3...Ag6 | 303.43(6) |
| Ag1...Ag3' | 296.96(6) | Ag2...Ag6 | 293.95(4) | | |
| Ag1...Ag4 | 294.42(6) | Ag2...Ag7 | 298.97(6) | | |

Bei 15 °C werden durch langsames Entfernen des Lösemittels einer Lösung von $\{\text{Ag}_2(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ in Aceton und 4-F₃C-C₅H₄N wenige grüne Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Bei höheren Temperaturen wandelt sich $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ vollständig in $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ um. $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/n$ mit $Z = 4$. Die erhaltenen Daten sind allerdings aufgrund der hohen Mosaizität des Kristalls von schlechter Qualität, weshalb eine sinnvolle Diskussion der Bindungslängen nicht möglich ist. Ausschnitte aus der Struktur sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 gezeigt.

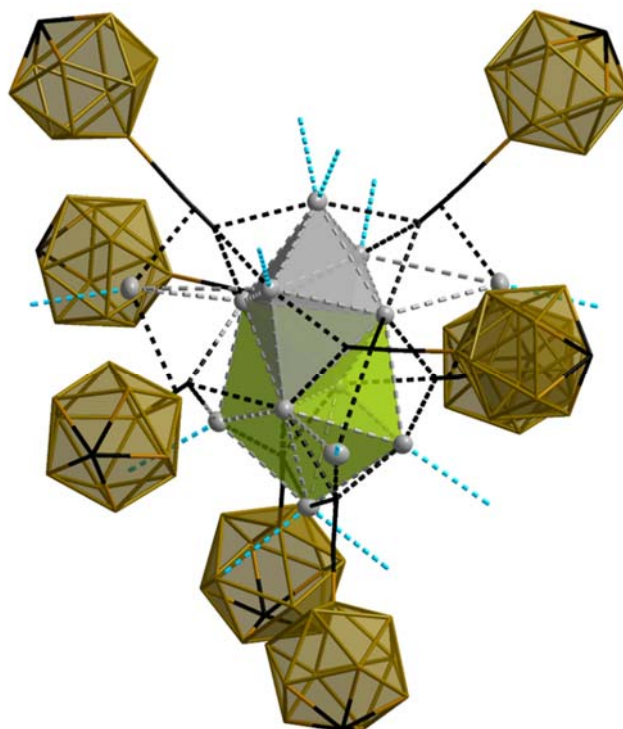


Abbildung 49: Ausschnitt aus dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ (mit Carboranylethynylliganden). Aufgrund der Übersichtlichkeit sind die koordinierenden Lösemittelmoleküle durch gestrichelte Linien angedeutet (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

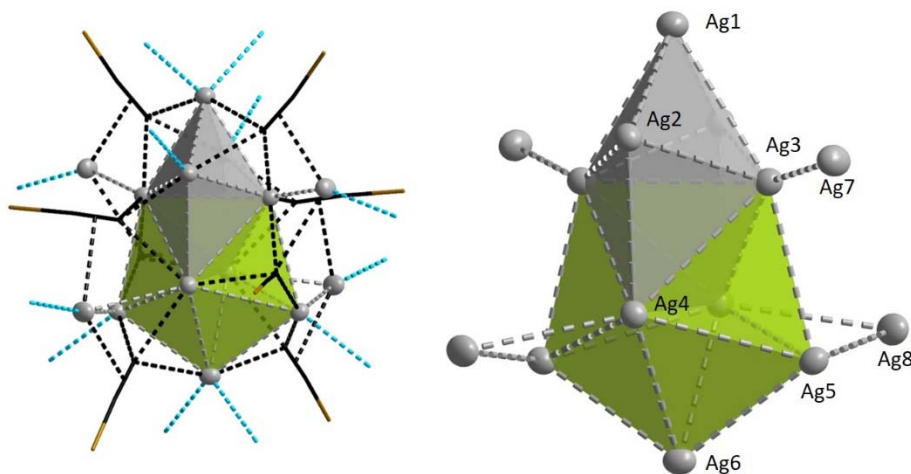


Abbildung 50: Ausschnitte aus dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$. Links: Strukturmotiv mit angedeuteten Carboranylethynylliganden und koordinierenden Solvatmolekülen 4-F₃C-C₅H₄N. Rechts: Das Ag-Strukturfragment (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In diesem Fall wird ein gänzlich anderes Strukturmotiv als das von $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$, welcher bei Raumtemperatur selektiv gebildet wird, beobachtet. Es handelt sich bei dem Grundgerüst von $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ um ein Dekaeder aus Ag^{I} -Ionen, das auch als zwei ineinander verschachtelte pentagonale Bipyramiden interpretiert werden kann. Vergleiche mit verwandten Derivaten werden im nächsten Kapitel angestellt. Obwohl $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ nur als kinetisches Produkt erhalten wird, sind alle $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände sowohl innerhalb des zentralen Strukturmotivs als auch der Ag -Atome, die sich in der Peripherie dessen befinden, kürzer als der doppelte van-der-Waals-Radius von 344 pm (Tabelle 15).

Tabelle 15: Ausgewählte Atomabstände von $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ im Kristall.

| Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] |
|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| $\text{Ag1}\cdots\text{Ag2}$ | 282.71(14) | $\text{Ag3}\cdots\text{Ag5}$ | 294.6(2) | $\text{Ag4}\cdots\text{Ag8}$ | 293.9(3) |
| $\text{Ag1}\cdots\text{Ag3}$ | 298.9(2) | $\text{Ag3}\cdots\text{Ag7}$ | 292.6(3) | $\text{Ag5}\cdots\text{Ag6}$ | 281.65(14) |
| $\text{Ag2}\cdots\text{Ag3}$ | 283.16(15) | $\text{Ag4}\cdots\text{Ag5}$ | 310.25(15) | $\text{Ag5}\cdots\text{Ag8}$ | 337.9(2) |
| $\text{Ag2}\cdots\text{Ag4}$ | 293.1(3) | $\text{Ag4}\cdots\text{Ag6}$ | 294.3(2) | | |

Bei Versuchen $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ in 4-Et-C₅H₄N zu lösen konnten wenige Kristalle erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-Et-C}_5\text{H}_4\text{N})_9\text{NO}_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Zwei verschiedene Ansichten und das Ag^{I} -Grundgerüst von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-Et-C}_5\text{H}_4\text{N})_9\text{NO}_3]$ im Kristall sind Abbildung 51 gezeigt. Das Nitrat-Anion stellt eine Verunreinigung dar, welche womöglich auf die Synthese des Silber(I)-Salzes zurückzuführen ist.

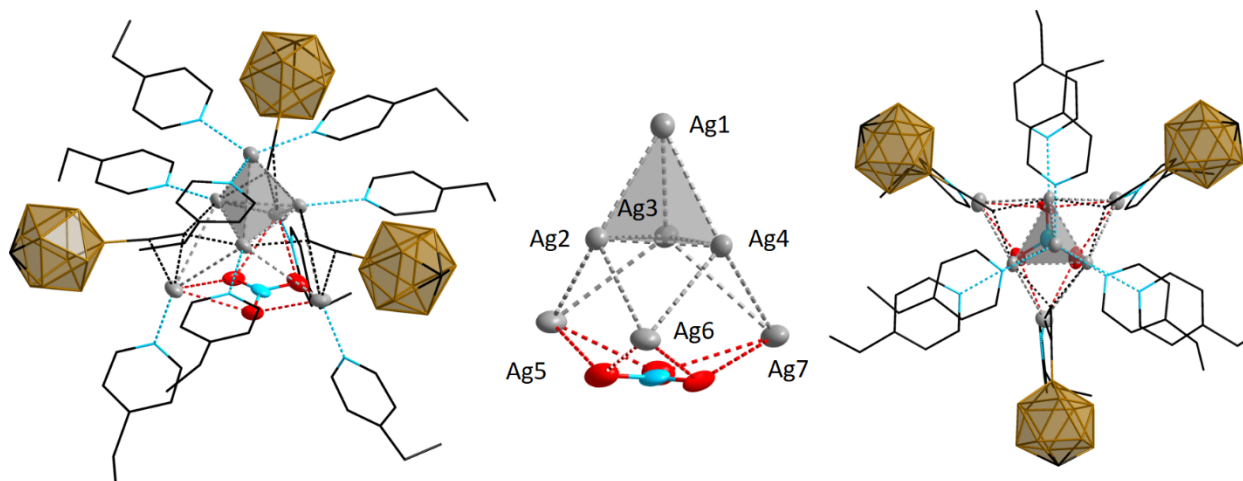


Abbildung 51: Verschiedene Ansichten von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-Et-C}_5\text{H}_4\text{N})_9\text{NO}_3]$ im Kristall (links, rechts) und das zentrale Ag^{I} -Fragment (Mitte) (Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das geometrische Grundgerüst des Ag^{I} -Clusters ist eine dreifach seitenüberkappede trigonale Pyramide. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände liegen in einem Bereich von 283.31(14) bis 337.8(2) pm und somit unterhalb des doppelten van-der-Waals-Radius zweier Ag-Atome von 344 pm. Die drei Sauerstoffatome des Nitrat-Anions koordinieren an die seitenüberkappenden Ag-Atome und die Ag-O -Abstände liegen zwischen 273.1(10) pm und 284.2(11) pm. Ag1 ist von drei Solvatmolekülen koordiniert, während die Ag-Atome, welche die pyramidale Ebene aufspannen, von je einem 4-Et-C₅H₄N-Molekül umgeben werden. Dies wird auch für die seitenüberkappenden Silberatome beobachtet.

2.3.3 Charakterisierung der Ag^I-Komplexe

In Abbildung 52 ist das ¹¹B{¹H}- und das ¹¹B-NMR-Spektrum von [Ag(C₅H₅N)][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(C₅H₅N)₁₁] gezeigt.

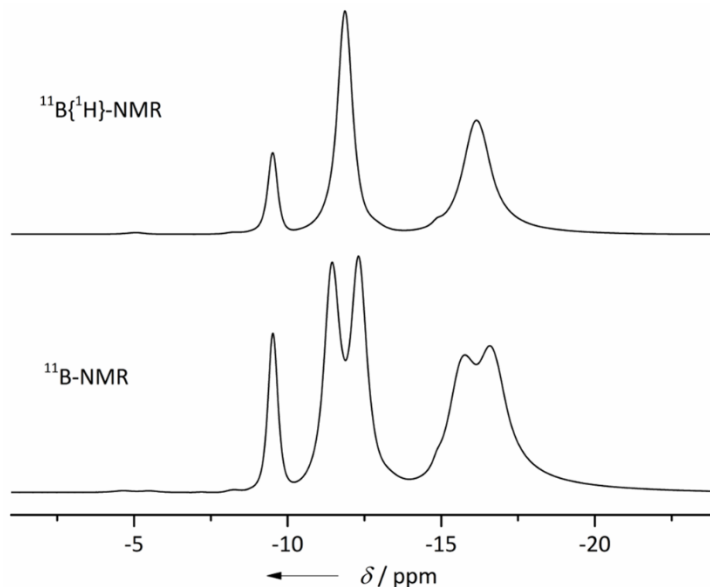


Abbildung 52: ¹¹B{¹H}- (oben) und ¹¹B-NMR-Spektrum (unten) von [Ag(C₅H₅N)][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(C₅H₅N)₁₁] in C₅D₅N.

In Abbildung 53 ist das IR-Spektrum von [Ag(C₅H₅N)][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(C₅H₅N)₁₁] gezeigt. Aufgrund von Lumineszenz kann auch bei einer Wellenlänge von 1064 nm kein geeignetes Raman-Spektrum erhalten werden. Daten aus dem IR-Spektrum lassen über charakteristische C≡C-Schwingungsbanden keine Aussage zu.

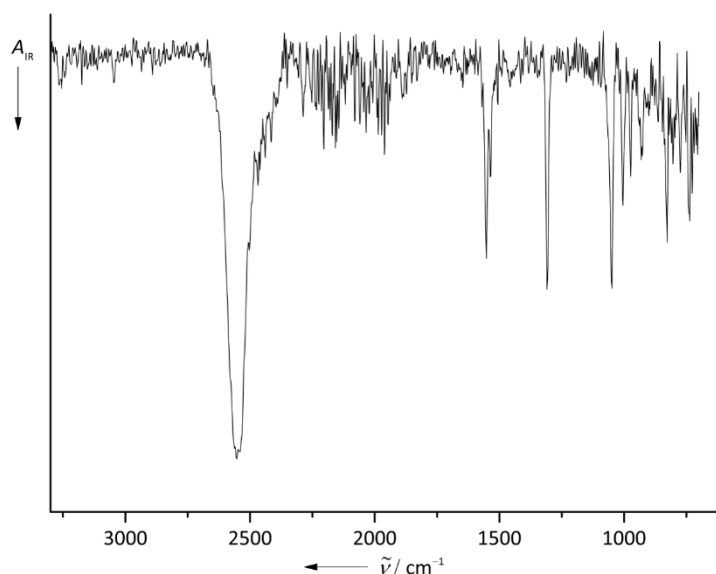


Abbildung 53: IR-Spektrum von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]$.

Anhand des IR-Spektrums von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ (Abbildung 54) ist ersichtlich, dass die Silberatome teilweise an die Wasserstoffatome des Borclusters koordinieren, da der typische Bereich für B–H-Schwingungen im Vergleich zu $\text{Cs}[12\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ zu niedrigeren Wellenzahlen verbreitert ist.^[43] Diese Verbreiterung des Signals der B–H-Schwingungen und die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu Alkalimetallsalzen von Derivaten des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions ist für eine Reihe von Silber(I)-Salzen bekannt.^[21, 22, 167, 168, 170-172] Im Raman-Spektrum der Verbindung lassen sich zwei Banden bei 2006 cm^{-1} und 1980 cm^{-1} beobachten, welche im typischen Bereich für $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen liegen. In diesem Fall ist keine polymere Struktur für diese Tatsache verantwortlich, wie dies für $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ beobachtet wird, sondern, dass die vier verschiedenen Alkynyl-Liganden in unterschiedlichen Koordinationsmodi vorliegen. Dies bestätigen auch die erhaltenen Daten der Einkristallstrukturanalyse. Hier wird beobachtet, dass zwei der vier Alkynylliganden deutlich näher an den peripheren Silberatomen liegen, wodurch die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung geschwächt wird und womöglich die Schwingung bei 1980 cm^{-1} diesen beiden Liganden zuzuordnen ist. Die Schwingung bei 2006 cm^{-1} ist somit

den Alkynylliganden, die nicht *side-on* von Ag^I-Ionen koordiniert werden, zuzuordnen (siehe Tabelle 16).

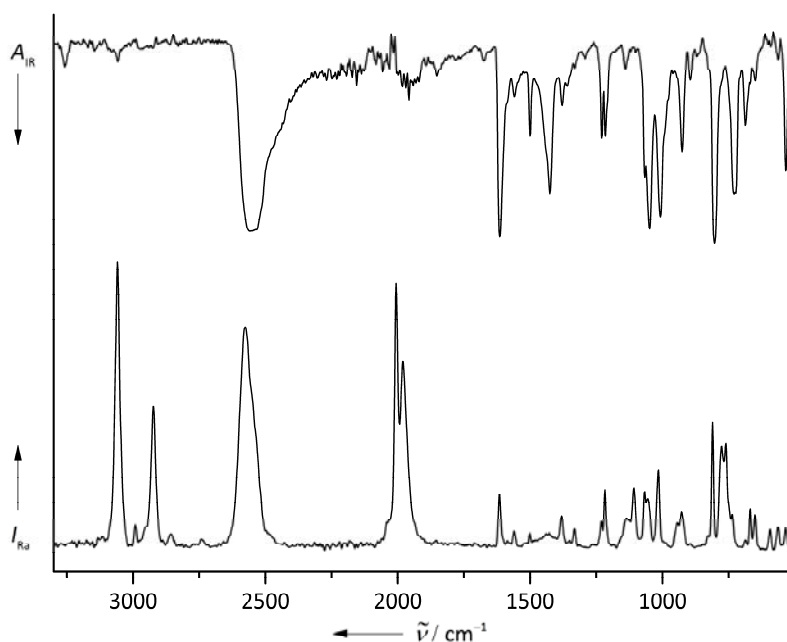


Abbildung 54: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$.

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ ist in Abbildung 55 abgebildet.

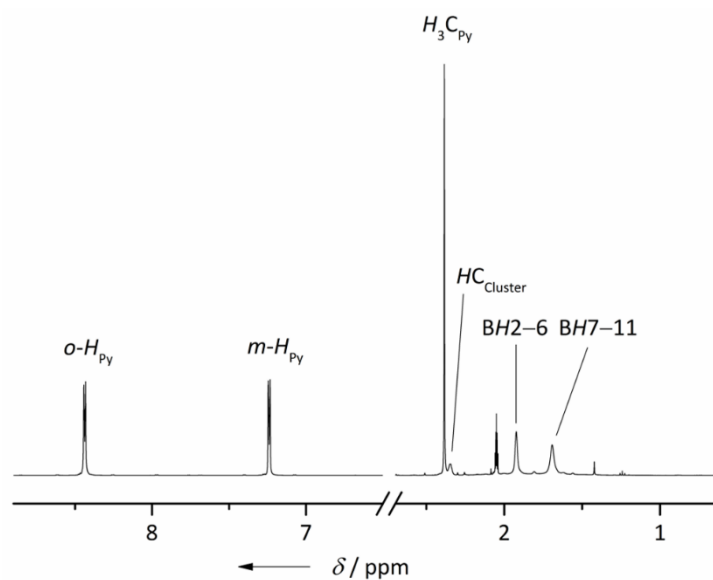


Abbildung 55: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Alkynylkohlenstoffatome bei chemischen Verschiebungen von 143.2 ppm und 83.0 ppm zu beobachten. Die Zuordnung erfolgt aufgrund der charakteristischen $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ - und $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungen (siehe Abbildung 56).

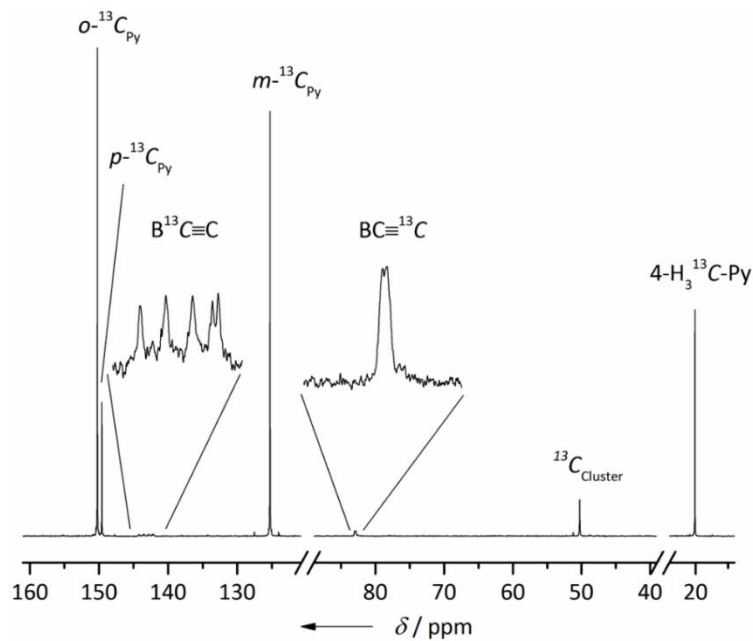


Abbildung 56: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}_3(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des antipodalen Boratoms bei einer chemischen Verschiebung von -9.6 ppm detektiert. Die Signale des unteren Borrings werden bei -11.9 ppm beobachtet, die des oberen Borrings bei -16.4 ppm (Abbildung 57).

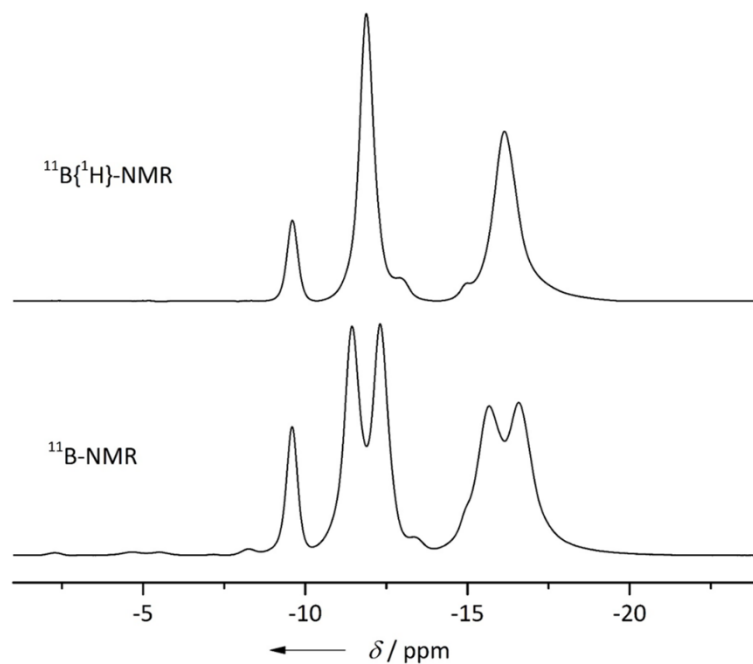


Abbildung 57: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ist in Abbildung 58 gezeigt.

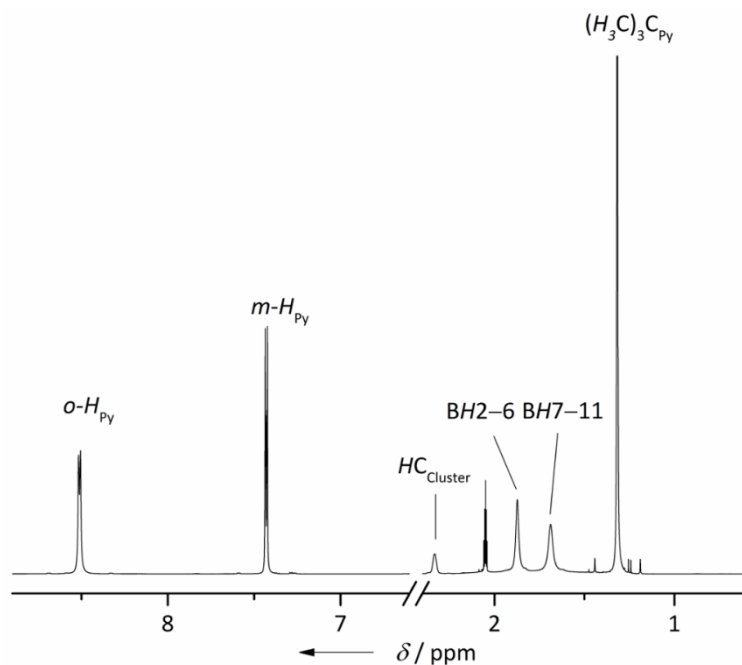


Abbildung 58: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Signal des an das antipodale Boratom gebundenen Kohlenstoffatoms bei 144.0 ppm, das des terminalen Alkinkohlenstoffatoms bei 84.5 ppm zu beobachten. Das dazugehörige NMR-Spektrum wird in Abbildung 59 gezeigt.

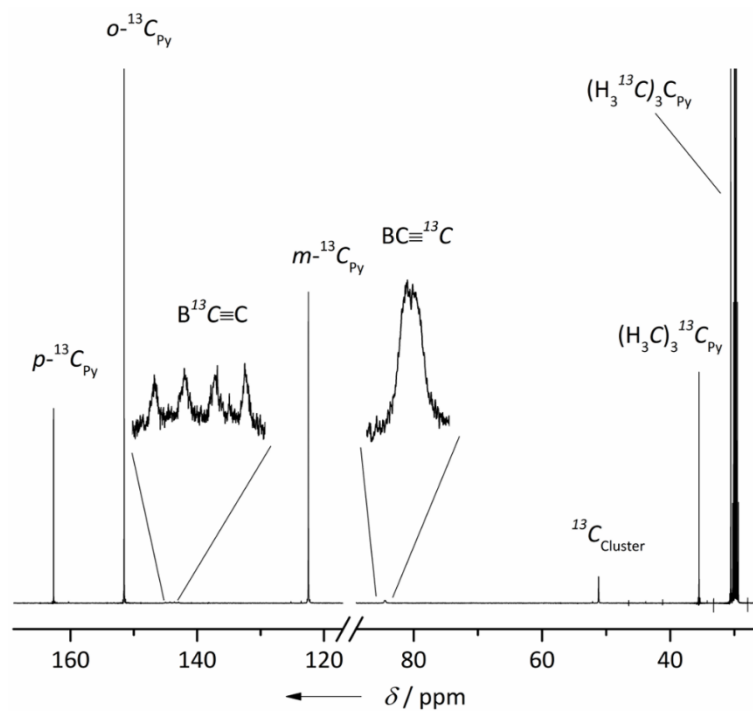


Abbildung 59: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ wird in Abbildung 60 gezeigt.

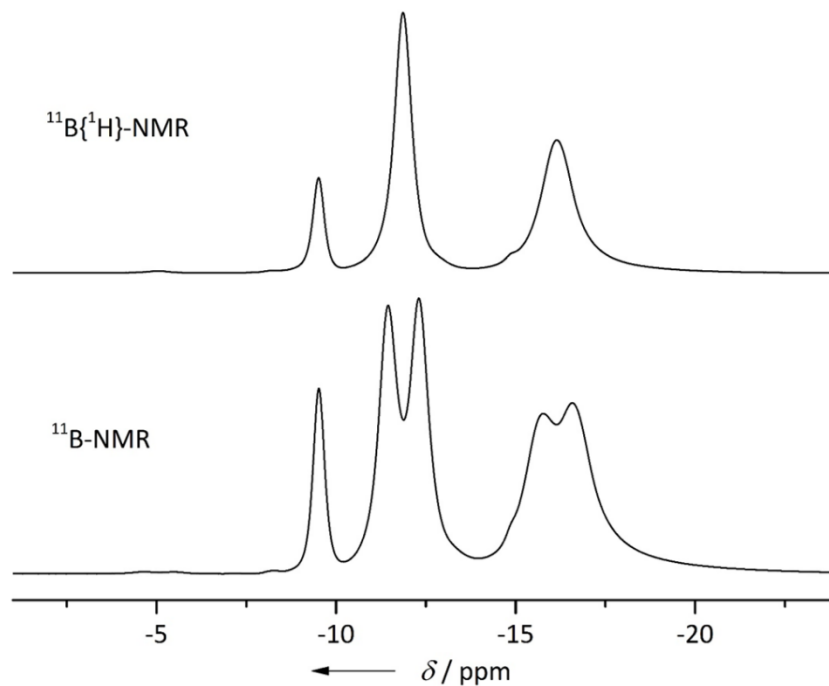


Abbildung 60: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Bei der schwingungsspektroskopischen Analyse wird eine breite Bande zwischen 2025 cm^{-1} und 1894 cm^{-1} beobachtet, welche im typischen Bereich für $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen einzuordnen ist. Auch hier ist es naheliegend, dass die verschiedenen Alkynylliganden in unterschiedlichen Koordinationsmodi vorliegen, wodurch dieser breite Bereich erklärt werden kann (Abbildung 61).

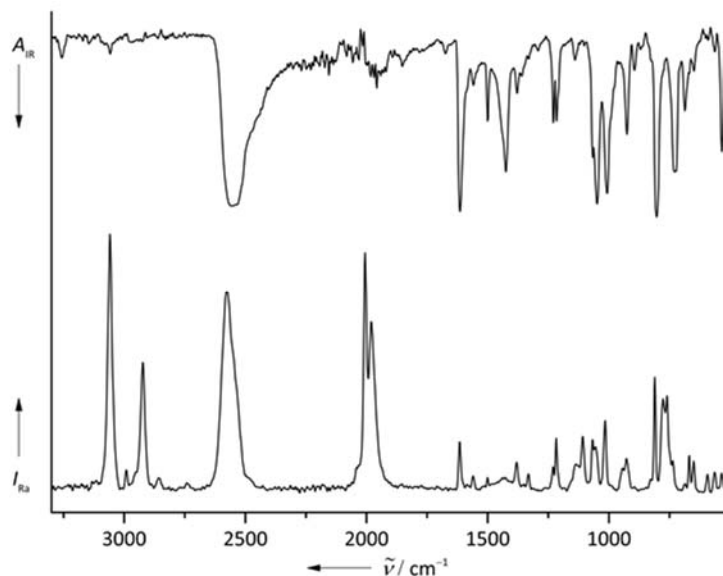


Abbildung 61: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$.

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ ist in Abbildung 62 gezeigt.

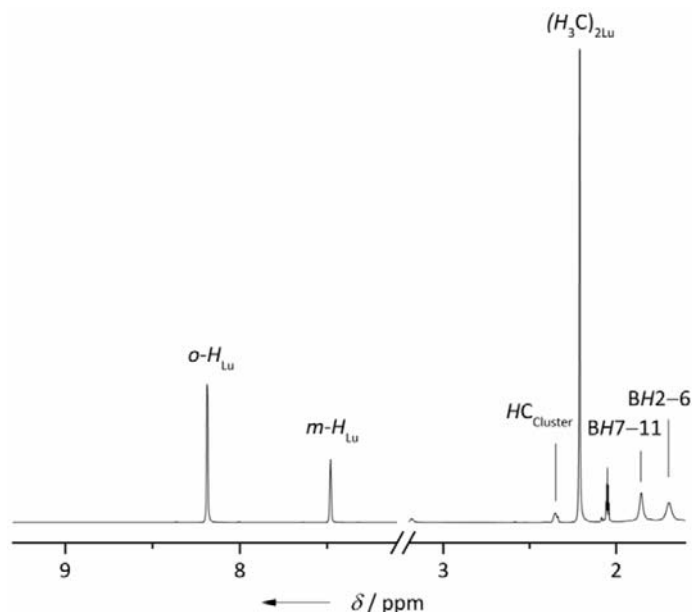


Abbildung 62: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welches in Abbildung 63 gezeigt ist, werden die charakteristischen Signale der Carboranylethynyl-Liganden identifiziert.

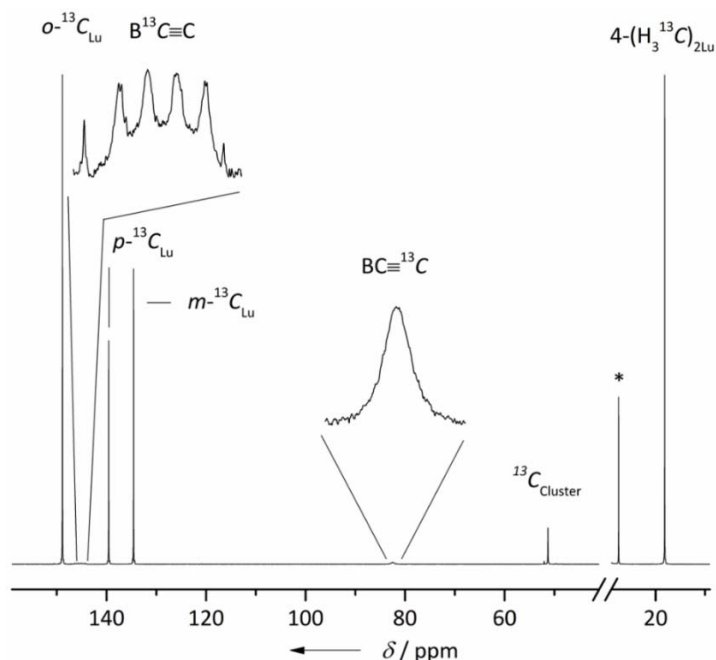


Abbildung 63: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Das mit Asterisk gekennzeichnete Signal konnte nicht zugeordnet werden.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und das ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ ist in Abbildung 64 gezeigt.

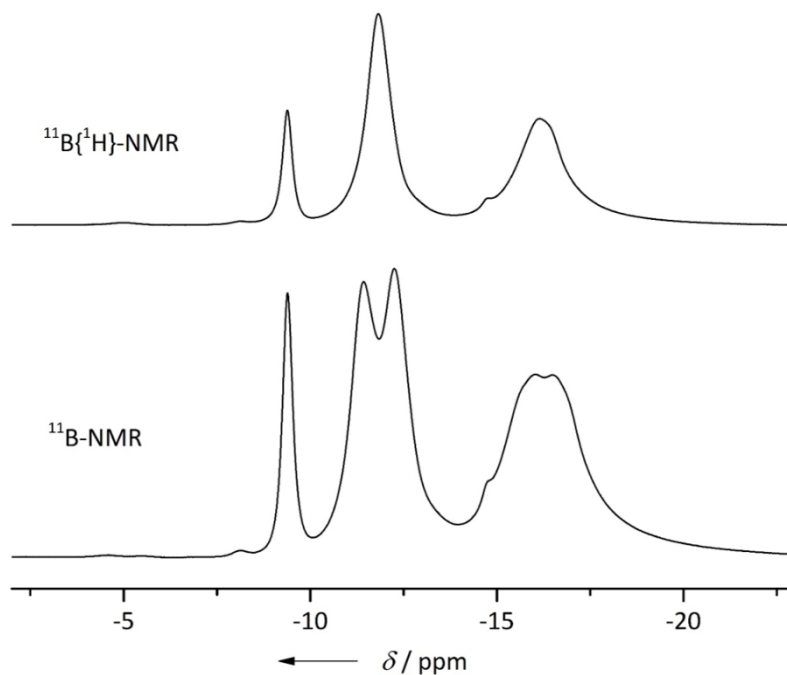


Abbildung 64: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Auch im Falle von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ werden im Raman-Spektrum mehrere Banden im Bereich von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen, bei 1992 cm^{-1} und 1956 cm^{-1} beobachtet, was auf die verschiedenartige Koordination der Alkynylliganden hinweist (Abbildung 65).

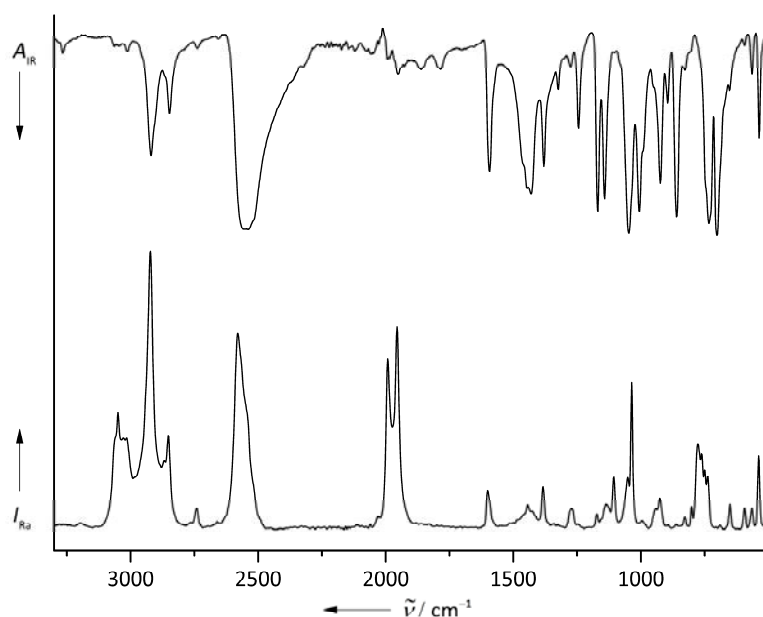


Abbildung 65: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$.

Ausschnitte aus dem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum sind in Abbildung 66 gezeigt.

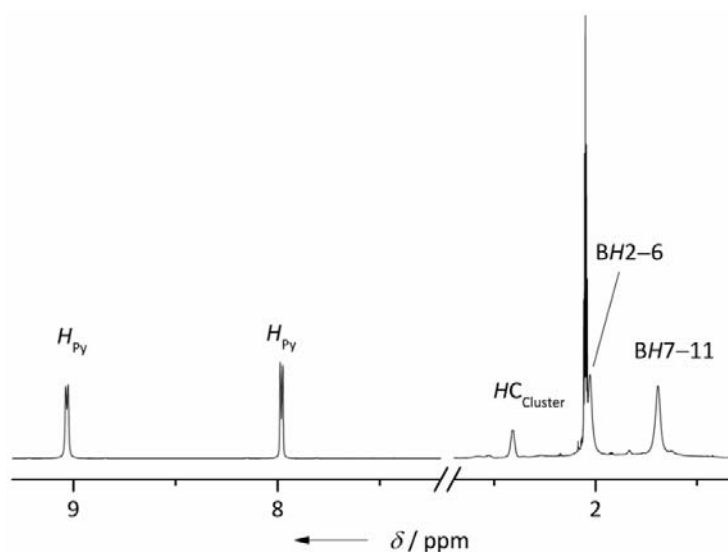


Abbildung 66: Ausschnitte aus dem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Signal der an die antipodalen Boratome der Borcluster gebundenen Kohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 143.7 ppm zu beobachten. Durch die Kopplung von 84 Hz, welche im typischen Bereich für $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungen liegt, ist die Zuordnung eindeutig.

Das Signal der terminalen Kohlenstoffatome wird bei 82.3 ppm registriert (Abbildung 67).

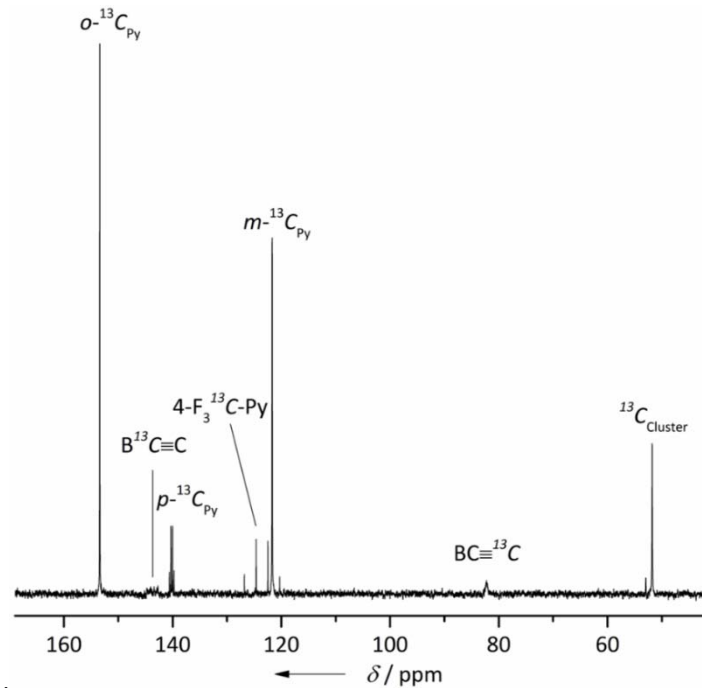


Abbildung 67: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und das ^{11}B -NMR-Spektrum werden in Abbildung 68 abgebildet.

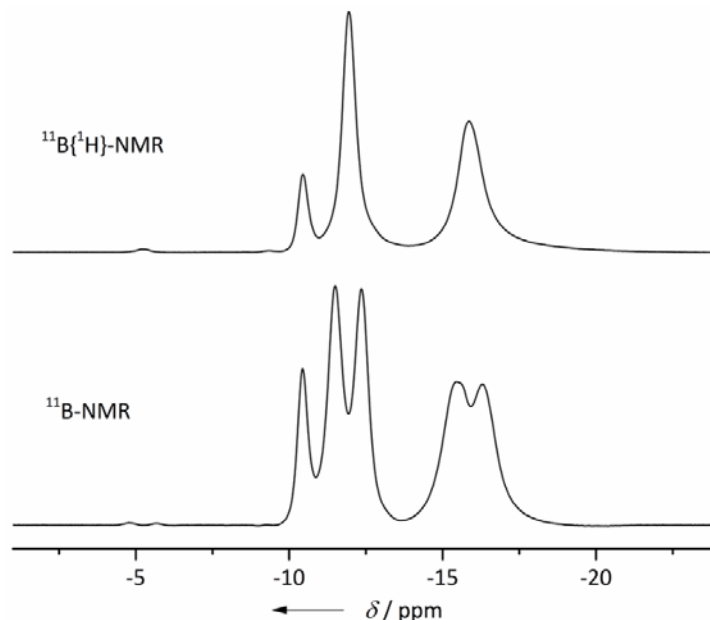


Abbildung 68: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im Raman-Spektrum von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ werden drei Banden im Bereich von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen beobachtet, bei 1980, 1952 und 1928 cm^{-1} (Abbildung 69). Dieser Befund geht einher mit der komplexen Struktur, die mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelt werden konnte. Hierbei sind drei verschiedene Koordinationsmodi der Alkinylliganden zu identifizieren. Ein Teil der Carboranylethinylliganden überkappt die Dreiecksflächen des Oktaeders, in einer dreifachen *end-on* Koordination. Weitere Liganden koordinieren *end-on* an eine Spitze des Oktaeders und werden von drei Silberatomen in der Peripherie *side-on* koordiniert. Der dritte Fall beschreibt eine zweifache *end-on* Koordination mit einem zusätzlichen Silberatom in der Peripherie, welches in *side-on*-Koordination zum Alkinylliganden steht.

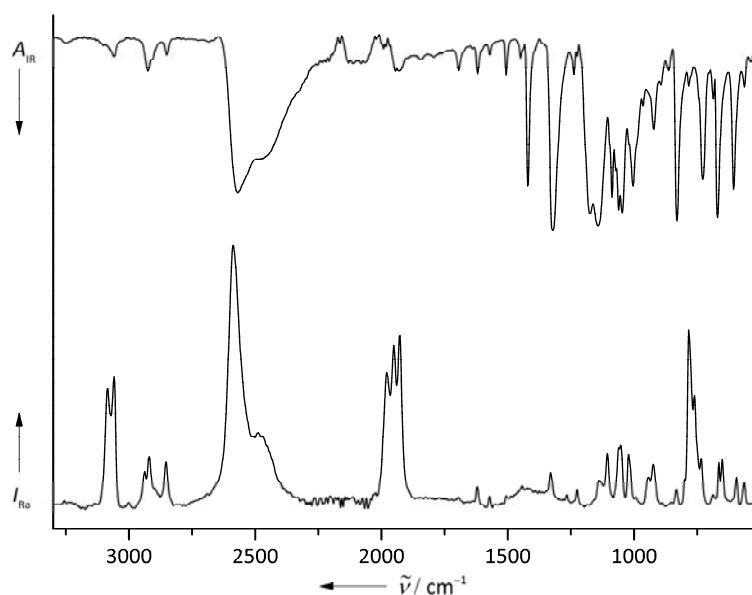


Abbildung 69: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$.

Im Raman-Spektrum von $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ (Abbildung 70) lässt sich im Vergleich zu $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ eine deutlich schärfere Bande im Bereich der B-H -Schwingungen beobachten. Im Falle von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ ist im Bereich von etwa 2500 cm^{-1} eine deutliche Schulter zu beobachten, die für $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ ein deutliches Zeichen ist.

1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₂] nicht beobachtet wird. Außerdem liegen die die C≡C-Schwingungen in einem deutlich engerem Bereich, als dies im Raman-Spektrum von [Ag₁₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-CF₃-C₅H₄N)₁₀] beobachtet wird. Dieser Befund spricht für eine einheitlichere Koordination der Alkinylliganden im Falle von [Ag(4-F₃C-C₅H₄N)₂]₂[Ag₁₄(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₂] im Vergleich zu [Ag₁₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₀]{(CH₃)₂CO}₂], was auch die Auswertung der verschiedenen Koordinationsmodi der jeweiligen Alkinylliganden der Struktur im Festkörper bestätigt. Während für [Ag₁₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₀]{(CH₃)₂CO}₂] vier verschiedene Koordinationsmodi ermittelt werden, sind es für [Ag(4-F₃C-C₅H₄N)₂]₂[Ag₁₄(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₂] lediglich zwei. Die verschiedenen Koordinationsmodi sind Tabelle 16 zu entnehmen.

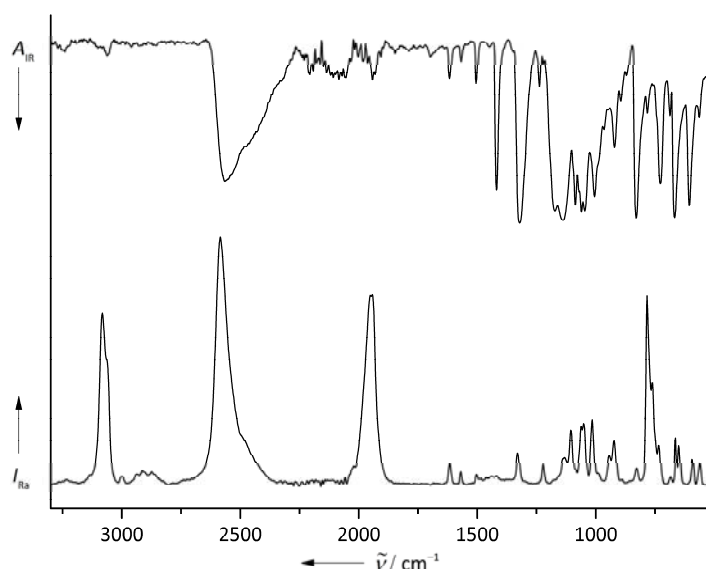


Abbildung 70: IR- und Raman-Spektrum von [Ag(4-F₃C-C₅H₄N)₂]₂[Ag₁₄(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₂].

Mittels Tieftemperatur-NMR-Messungen bei -20 °C von [Ag(4-F₃C-C₅H₄N)₂]₂[Ag₁₄(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₂] kann beobachtet werden, dass in Lösung mehrere Spezies vorliegen, wobei hier keine Zuordnung der einzelnen Verbindungen möglich ist. Es konnte nicht ermittelt werden, ob der Komplex in Lösung ähnlich der im Festkörper beobachteten Struktur vorliegt. Die Instabilität des Feststoffes deutet darauf hin, dass sich dieser in Lösung

dynamisch verhält. Anhand einer Lösung von $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$, welche für drei Monate bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ im Kühlschrank gelagert worden ist, konnte beobachtet werden, dass sich einerseits $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ als grüner Feststoff abscheidet, allerdings auch $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ gebildet wird, welcher als farbloser Feststoff anfällt. Dies deutet auf eine gewisse Instabilität in Lösung auch bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ hin, da der Feststoff von $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ bei gleichen Bedingungen problemlos lagerbar ist.

2.3.4 Vergleich der verschiedenen Silber(I)-Cluster

Für die Strukturen von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]^-$ und $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ wird zwar das gleiche Ag^{I} -Grundgerüst im Festkörper beobachtet, allerdings weisen die so gebildeten Oktaeder deutliche Unterschiede auf. So ist im Falle von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]^-$ ein fast reguläres Oktaeder zu beobachten. Dieser Befund spiegelt sich in dem Bereich der Bindungslängen der einzelnen Silberatome wieder, die im Vergleich zu $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ in einem deutlich kleinerem Bereich verteilt sind. Außerdem liegt ein Silberatom in nächster Nähe des Oktaeders. Trotzdem liegen drei der Alkinylliganden im gleichen Koordinationsmodus vor (Tabelle 16). Für $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ werden im Gegensatz dazu je zwei Alkinylliganden in unterschiedlichen Koordinationsmodi beobachtet, was ein Grund für die Streckung des Oktaeders sein kann. Beim Vergleich der zwei verschiedenen Struktur motive, die für $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ beobachtet werden, lässt sich schlussfolgern, dass in diesem Fall die Sterik des Pyridin-Liganden einen Einfluss haben kann, da die Koordination der Ethinylliganden gleich ist und die Öffnung des Oktaeders, die zu 95% beobachtet wird, einen Kompromiss zwischen der Bildung des Oktaeders und der Sterik darstellt. Ob die Bildung einer pentagonalen Bipyramide im Falle von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-$

$\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]^-$ auf sterische oder elektronische Gründe zurückzuführen ist, lässt sich an dieser Stelle nicht eindeutig beantworten. Der sterische Anspruch der zwei Methylgruppen der Pyridin-Liganden kann nicht vernachlässigt werden, allerdings wird die Bildung eines Oktaeders nicht beobachtet, wie es beispielsweise bei $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ der Fall ist. In diesem Fall muss anscheinend eine pentagonal-bipyramidale Struktur der Ag^I -Ionen energetisch günstiger sein als eine oktaedrische. In Kapitel 2.4 wird dies bestätigt, da es auch bei einem Umsatz mit zwei Äquivalenten $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ nicht zur Bildung eines Oktaeders kommt. Auch hinsichtlich der Atomabstände der Ag^I -Ionen lässt sich hier keine Aussage treffen, da diese im Vergleich zu anderen Derivaten im gleichen Bereich oder teils sogar elongiert sind, wie Tabelle 16 zu entnehmen ist. Ein Vergleich der Struktur motive, die im Falle von $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ und $[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]^{2-}$ beobachtet werden, zeigt, dass beide Derivate energetisch sehr nahe beieinander liegen, da bei einer Temperatur von $15\text{ }^\circ\text{C}$ beide Verbindungen entstehen, während bei Temperaturen über $20\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ und bei Temperaturen unter $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich $[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]^{2-}$ gebildet wird. Das kinetische Produkt ist somit $[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]^{2-}$, wohingegen $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ als thermodynamisch günstigstes Produkt angesehen werden kann.

Tabelle 16: Übersicht über die hergestellten Silber(I)-Cluster.

| zentrales Clustermotiv | Clusterart | $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})$ des zentralen Motivs ^[b] | Koordinationsmodi der Carboranylethynylliganden |
|--|---|--|--|
| $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]^-$ | Oktaeder | 280.85(7)–300.36(9) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 428.81(11)$ | $3 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ | Oktaeder | 279.69(7)–317.15(6) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 317.57(5)$ [356.05(7), 348.47(7)] | $2 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $2 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]^{[a]}$ | geöffnetes Oktaeder | 284.34(3)–334.51(5) | $3 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]^{[a]}$ | Oktaeder | 279.3(7)–318.6(14) [354.4(10)] | $3 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]^-$ | pentagonale Bipyramide | 287.49(8)–310.48(7) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 369.40(7)$ [377.08(7), 382.05(7)] | $2 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ | Oktaeder | 296.96(6)–338.64(6) [2 \times 391.23(5)] | $2 \times \mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2$ $2 \times \mu_3\text{-}\eta^1, \eta^2, \eta^2$ $2 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ $2 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]^{2-}$ | Dekaeder/ zwei verschachtelte pentagonale Bipyramiden | 281.45(10)–310.43(11) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAgentPy}} = 327.23(11)$ | $4 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ $4 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2, \eta^2$ |

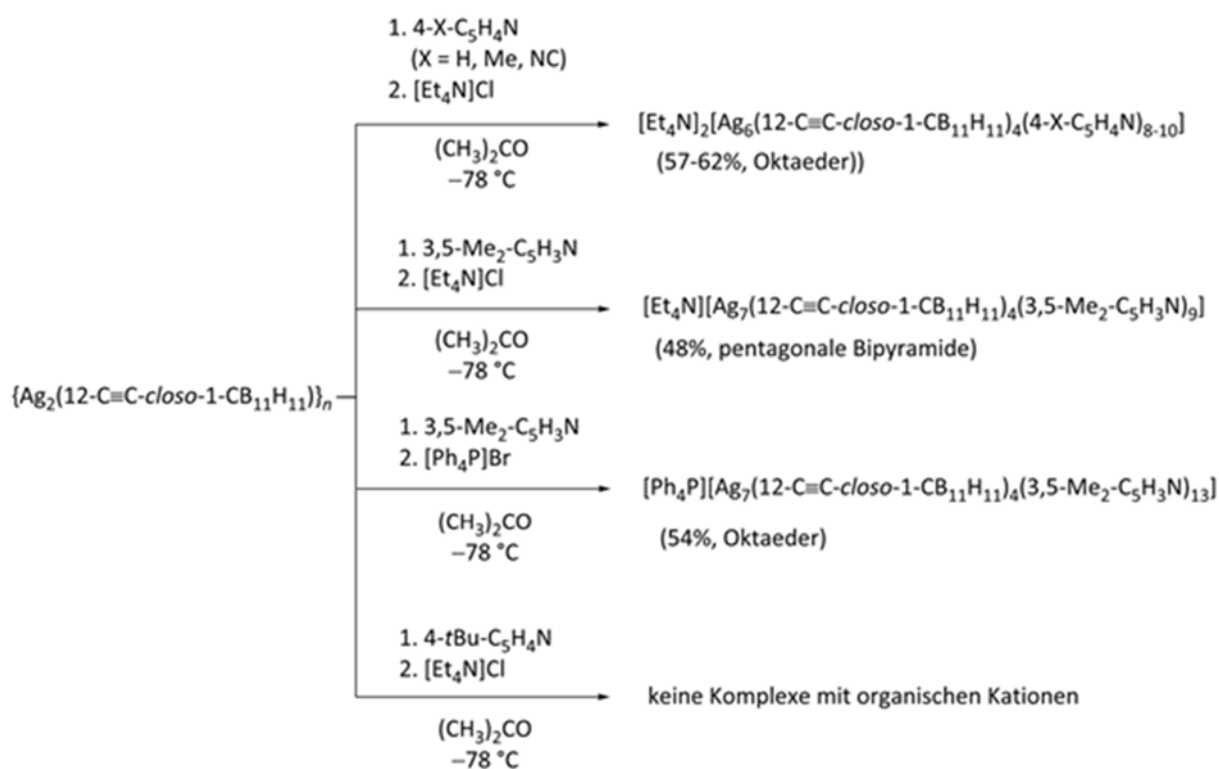
[a] An einer Spitze des Oktaeders ist ein Ag-Atom über zwei Positionen fehlgeordnet, weshalb ein geöffnetes (95%) und ein geschlossenes (5%) Oktaeder im Kristall beobachtet werden. [b] Alle Ag...Ag-Abstände länger als 344 pm werden in eckigen Klammern angegeben.

2.4 Folgechemie von ausgewählten Ag^I-Komplexen mit Pyridinderivaten

2.4.1 Synthesen

Der markanteste Unterschied zwischen $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{12}]^{[165]}$ und dem bereits vorgestellten Derivat $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]$ liegt in dem von vier Liganden umgebenen Silberatom, welches nicht mehr an den Komplex koordiniert. Zwei der acht Silberatome liegen in der Struktur des in Vorarbeiten bereits charakterisierten pyridinstabilisierten Komplexes fehlgeordnet vor. In dem mit einem Überschuss Pyridin hergestellten Komplex $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]$ liegt lediglich ein Silberatom *side-on* koordiniert vor. Da die Reaktionsbedingungen für beide Derivate sehr ähnlich sind, lässt sich schlussfolgern, dass diese Systeme eine gewisse Dynamik aufweisen und somit die *side-on* gebundenen Silberatome nur schwach an den Silber(I)-Cluster gebunden sind und gegebenenfalls auch entfernt werden können. Aufgrund dieser Vermutung wird versucht, zwei Silberatome selektiv aus der Peripherie des Silber(I)-Oktaeders von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]$ zu entfernen. Hierzu wird $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ und das entsprechende Pyridinderivat in Aceton mit verschiedenen halogenidhaltigen Salzen umgesetzt, um eine Metathesereaktion durchzuführen, bei der ein Silberhalogenid entsteht. Die Schwerlöslichkeit von Silberhalogeniden wird als Triebkraft der Reaktion ausgenutzt. So werden bei Umsetzung von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ mit 4-X-C₅H₄N (X = H, Me, CN) und zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumchlorid die Komplexe $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$, $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$ erhalten. Umsetzungen mit anderen halogenidhaltigen Salzen wie CsCl, $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ sind in diesen drei Fällen bislang erfolglos abgelaufen, beziehungsweise es sind keine geeigneten Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten worden. Bei der Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$

$\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ wird als Nebenprodukt auch $[\text{Ag}_{10}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]\text{Br}_2$ erhalten. Bei Umsetzungen von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ wird in geringen Mengen die Verbindung $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}\text{Cl}]$ erhalten. Bei der Umsetzung von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ mit halogenidhaltigen Salzen hingegen werden in Abhängigkeit des eingesetzten Kations unterschiedliche Verbindungen erhalten (Schema 27). Auch bei der Reaktion des Komplexes mit zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumchlorid bleibt die verzerrte Bipyramide erhalten und lediglich das in der Peripherie befindliche Ag-Atom wird abstrahiert. Dieser Befund spricht für eine außerordentliche Stabilität der pentagonalen Bipyramide, da das zweite Äquivalent Tetraethylammoniumchlorid nicht in der Lage ist die Struktur aufzubrechen und das in den vorherigen Fällen beschriebene Oktaeder zu bilden. Bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kations ist die Struktur im Festkörper auf ein Oktaeder zurückzuführen. Auf die Strukturen der Verbindungen im Kristall wird im Kapitel 2.4.2 eingegangen. Auch in diesem Fall wird eine Chlorid-haltige Struktur als Nebenprodukt erhalten.



Schema 27: Umsetzungen von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ mit Derivaten des Pyridins und halogenidhaltigen Salzen.

Eine Verbesserung der Synthese wird erreicht, indem [Et₄N]Cl in wasser- und sauerstofffreiem Aceton vorgelegt wird. In H₂O-freiem Aceton ist [Et₄N]Cl äußerst gering löslich. Die *in situ* erzeugten Komplexe von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ und dem entsprechendem Pyridinderivat werden bei -78 °C unter Rühren langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

2.4.2 Kristallstrukturen

Durch Verdampfen einer Aceton-Lösung von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ an Luft, werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ mit $Z = 2$. Ausschnitte aus der Struktur von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ sind in Abbildung 71 gezeigt. Während die vier Ag^I-Ionen der Ebene des Oktaeders, die von den vier symmetriegenerierten Ag₂-Atomen

aufgespannt wird, jeweils von einem Pyridinmolekül koordiniert werden, befinden sich an den beiden apikalen Ag^I-Ionen jeweils zwei Solvatmoleküle, wobei im Fall von Ag1 ein Winkel zu den Stickstoffatomen der Pyridin-Liganden von 151.6(5)° gemessen wird und im Fall von Ag3 113.4(1)°, wodurch in diesem Fall eine annähernd tetraedrische Koordination zu beobachten ist, wohingegen im Fall von Ag1 ein Winkel gemessen wird, welcher in erster Näherung in Richtung einer linearen Koordination zu verstehen ist. An dieser Stelle ist auch zu erwähnen, dass das zentrale Strukturmotiv zwar zu beobachten ist, allerdings bereits die an Ag1 koordinierenden Pyridin-Liganden fehlgeordnet sind und die Kationen aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes nicht eindeutig lokalisiert werden können, weswegen sie mit Hilfe der *Squeeze*-Routine entfernt werden. Anhand einer Probe des kristallinen Materials werden die Kationen NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Dies wird im Folgenden für alle Strukturverfeinerungen von Kristallen, die bei Umsetzungen mit [Et₄N]Cl erhalten werden, durchgeführt. Das Silberfragment der Strukturen lässt sich im Gegensatz zu den organischen Kationen stets gut identifizieren. Da die Kationen die Möglichkeit haben im Kristall verschiedene Positionen zu besetzen ist eine genaue Identifizierung dieser extrem erschwert.

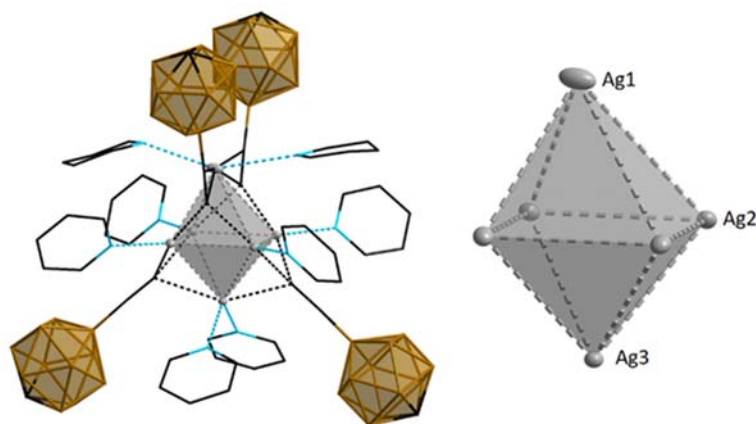


Abbildung 71: Ausschnitte der Struktur von [Et₄N]₂[Ag₆(12-C≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁)₄(C₅H₅N)₈] im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 17 sind Ag...Ag-Abstände für [Et₄N]₂[Ag₆(12-C≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁)₄(C₅H₅N)₈] im Kristall aufgeführt.

Tabelle 17: Ag...Ag-Abstände im Kristall von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$.

| Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] |
|-----------|----------------------|------------|----------------------|-----------|----------------------|
| Ag1...Ag2 | 297.7(2) | Ag2...Ag2' | 288.36(5) | Ag2...Ag3 | 290.67(14) |
| Ag1...Ag3 | 443.8(2) | | | | |

Vergleicht man die Ag...Ag-Abstände des Startmaterials $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ im Kristall mit denen von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$, kann festgestellt werden, dass die zwei Oktaeder sehr ähnlich aufgebaut sind, mit Atomabständen von 280.85(7) pm bis 300.36(9) pm im ersten Fall und im zweiten Fall von 288.36(5) pm bis 297.7(2) pm. Auch die Abstände der apikalen Ag-Atome sind sehr ähnlich (428.81(11) pm für $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ und 443.8(2) pm für $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$).

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ in Aceton bei Raumtemperatur und an Luft werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Auch in diesem Fall wird ein ähnliches Strukturmotiv wie für $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ beobachtet, allerdings koordinieren jeweils zwei Solvatmoleküle an die in der Ebene des Oktaeders liegenden Silberionen und die apikalen Ag-Atome werden nicht von Solvatmolekülen koordiniert, wie es auch schon bei der Struktur von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ beobachtet werden konnte. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ mit $Z = 8$. Ausschnitte aus der Struktur im Kristall werden in Abbildung 72 gezeigt.

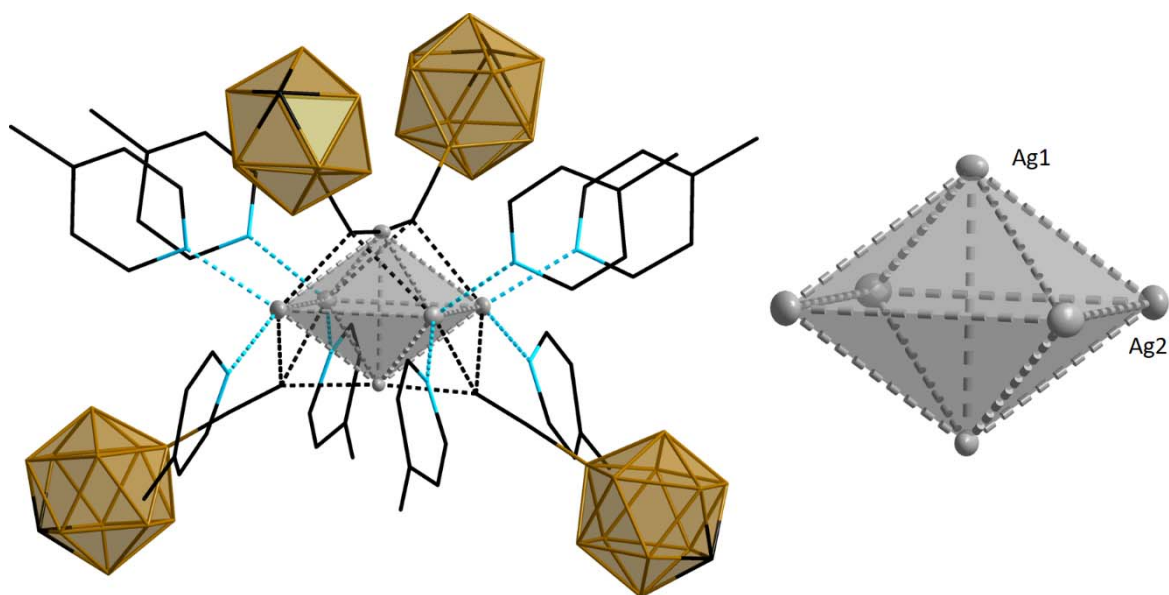


Abbildung 72: Ausschnitte aus der Struktur von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 18 sind die Abstände der zwei unabhängigen Ag^{I} -Atome gezeigt. Hieraus geht hervor, dass es sich in diesem Fall um ein gestauchtes Oktaeder handelt, da die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände innerhalb der Grundfläche mit 333.54(10) pm deutlich länger sind, als die Abstände zu den apikalen Ag-Atomen mit 283.06(7) pm. Auch in diesem Fall weist das geometrische Grundgerüst Ähnlichkeiten zur Struktur des Startmaterials auf. Im Falle von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ beträgt der Abstand der apikalen Ag-Atome 313.04(11) pm und für $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ 317.57(5) pm.

Tabelle 18: $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände im Kristall von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$.

| Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] |
|------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| $\text{Ag1}\cdots\text{Ag2}$ | 283.06(7) | $\text{Ag2}\cdots\text{Ag2}'$ | 333.54(10) | $\text{Ag1}\cdots\text{Ag1}'$ | 313.04(11) |

In Abbildung 73 sind verschiedene Ansichten der Packung der Elementarzelle von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ im Festkörper gezeigt. Um die Packung im Kristall näher zu untersuchen, konnte in einer zweiten Strukturverfeinerung, auf Kosten der Gütefaktoren, ein Tetraethylammoniumkation verfeinert werden. Dieses liegt entlang der c-Achse zwischen zwei

$[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]^{2-}$ -Fragmenten (Abbildung 73 links). Das zweite Kation konnte nicht sinnvoll verfeinert werden. Bei Sicht entlang der c-Achse der Packung (Abbildung 73 rechts) sind große Hohlräume zu erkennen in denen Elektronendichte breit verteilt zu finden ist, weswegen vermutlich das zweite Kation in diesen Hohlräumen liegt.

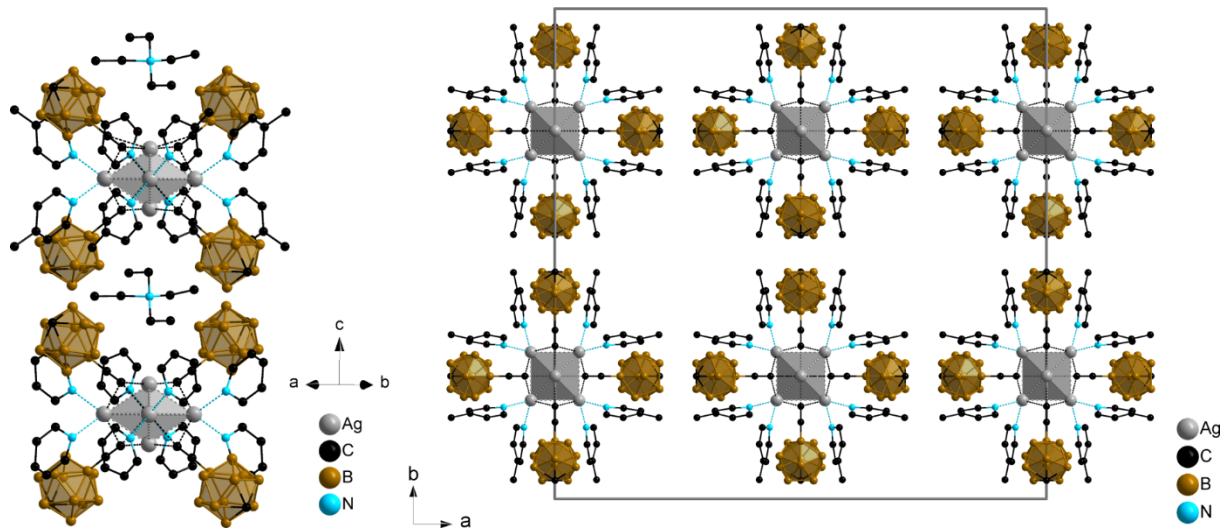


Abbildung 73: Verschiedene Darstellungen der Packung von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ im Festkörper.

Bei der Umsetzung von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ mit Tetraethylammoniumhalogeniden und analogen Kristallisationsbedingungen wie für $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ werden wiederum Kristalle erhalten, welche für eine Strukturanalyse geeignet sind. $[\text{Ag}_{10}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]\text{Br}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$. Die Struktur im Kristall ist in Abbildung 74 gezeigt.

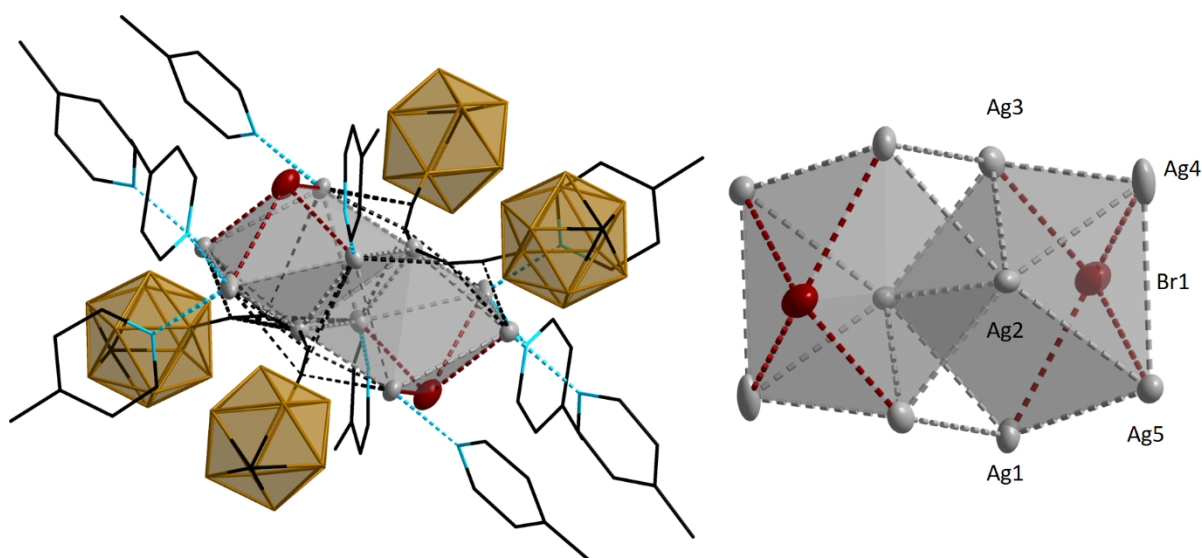


Abbildung 74: Vereinfachte Darstellungen von $[\text{Ag}_{10}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]\text{Br}_2$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass auch halogenidhaltige Ag^{I} -Cluster stabil sind. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände von $[\text{Ag}_{10}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]\text{Br}_2$ liegen in einem Bereich von 290.91(6) pm bis 408.7(6) pm, die $\text{Ag}\cdots\text{Br}$ -Abstände zwischen 299.17(9) pm und 301.0(5) pm. Vergleicht man diese mit ähnlichen Verbindungen, wie zum Beispiel $[\text{Ag}_8(\text{Br})\{\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6](\text{PF}_6)$ so sind die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände im Fall von $[\text{Ag}_{10}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]\text{Br}_2$ über einen breiteren Bereich verteilt und die $\text{Ag}\cdots\text{Br}$ -Abstände stimmen gut überein. Für $[\text{Ag}_8(\text{Br})\{\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6](\text{PF}_6)$ liegen die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände in einem Bereich von 321.90(5) pm bis 341.36(5) pm und die $\text{Ag}\cdots\text{Br}$ -Abstände zwischen 288.3(1) pm und 293.3(1) pm.^[176]

Als kleiner Exkurs sei hier die Umsetzung von 4-NC- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ mit $\{\text{Ag}_2(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ erwähnt. In diesem Fall wird nicht die Bildung eines Oktaeders beobachtet. Trotz zahlreicher Kristallisationsversuche konnte kein geeigneter Kristall für eine Strukturanalyse erhalten werden. Anhand eines Kristalls von schlechter Qualität ist eine Strukturanalyse durchgeführt worden, die lediglich ein deutlich komplexeres Strukturmotiv aufzeigt, was die Bildung eines Oktaeders ausschließt. Allerdings wird bei *in situ* Umsetzung des Komplexes mit zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumchlorid $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$ gebildet. Durch langsames Verdampfen einer Lösung

von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$ in Aceton an Luft und bei Raumtemperatur werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit $Z = 4$. Vereinfachte Darstellungen der Struktur von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$ im Kristall sind in Abbildung 75 gezeigt.

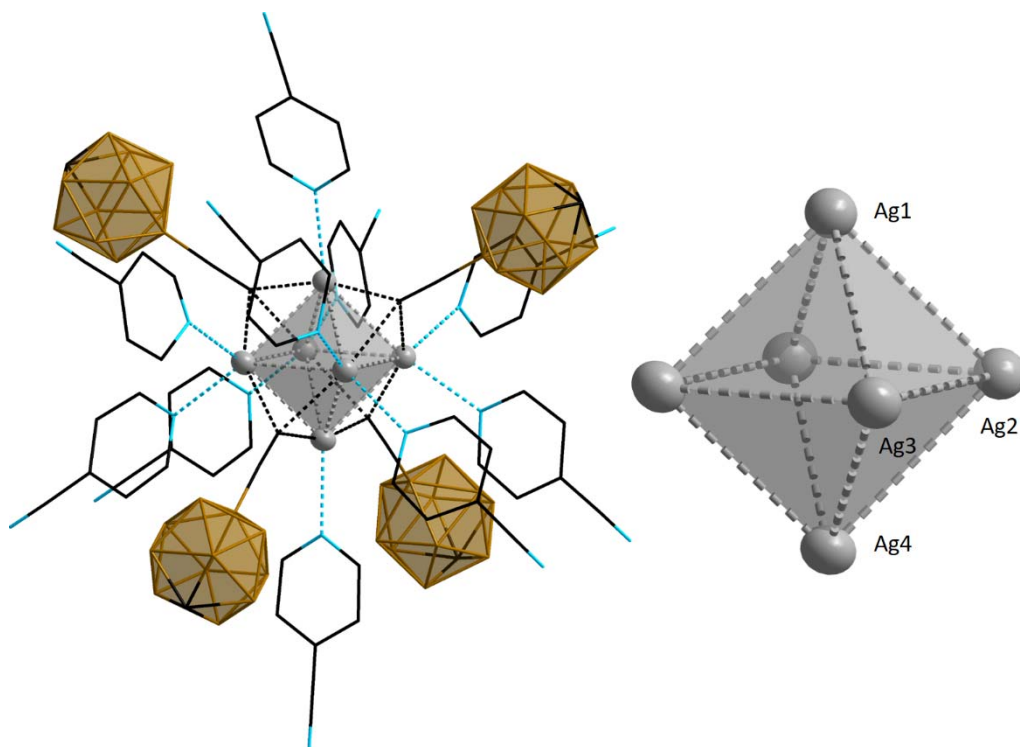


Abbildung 75: Ausschnitte aus der Struktur von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$ im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$ liegen zwischen 284.11(5) und 295.41(7) pm. Es handelt sich somit um $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Interaktionen, da der doppelte van-der-Waal-Radius von 344 pm deutlich unterschritten ist. Sämtliche $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände liegen sehr nahe beieinander, weswegen, wie aus Abbildung 75 deutlich hervorgeht, es sich in diesem Fall um ein annähernd reguläres Oktaeder handelt.

Bei der Umsetzung von $[\text{Ag}_3(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ mit zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumchlorid, analog zu der bereits beschriebenen Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$, werden wenige Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.

$[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}\text{Cl}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$. Die Struktur im Kristall ist in Abbildung 76 gezeigt.

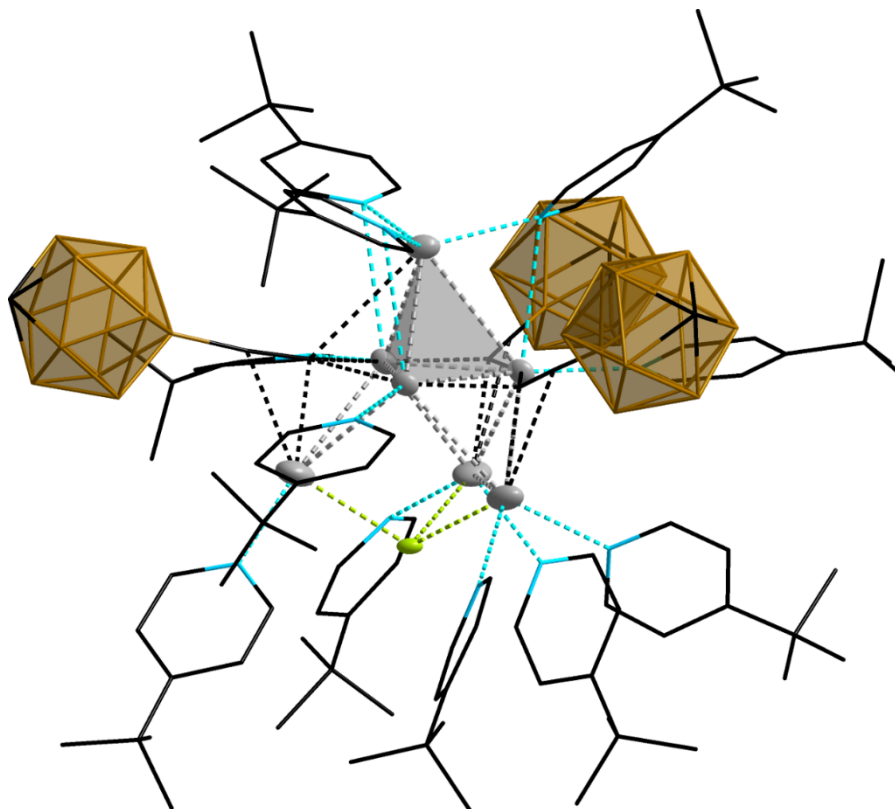


Abbildung 76: $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}\text{Cl}]$ im Kristall
(Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die vereinfachten Darstellungen von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}\text{Cl}]$, die in Abbildung 77 gezeigt sind, machen deutlich, dass eine große Ähnlichkeit zur Struktur im Kristall von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-Et-C}_5\text{H}_4\text{N})_9\text{NO}_3]$ vorhanden ist. Auch in diesem Fall handelt es sich bei dem geometrischen Grundgerüst um eine dreifach seitenüberkappte trigonale Pyramide. Die Atomabstände $\text{Ag}5\cdots\text{Ag}6$, $\text{Ag}5\cdots\text{Ag}7$ und $\text{Ag}6\cdots\text{Ag}7$ sind kleiner als im Fall von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-Et-C}_5\text{H}_4\text{N})_9\text{NO}_3]$, was auf den geringeren sterischen Anspruchs des Chlorid-Ions im Vergleich zum Nitrat-Ion zurückzuführen ist. Diese liegen für $[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}\text{Cl}]$ in einem Bereich zwischen 381.8(2) und 425.1(2) ppm und für $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-Et-C}_5\text{H}_4\text{N})_9\text{NO}_3]$ zwischen 509.9(2) und 528.6(2) pm.

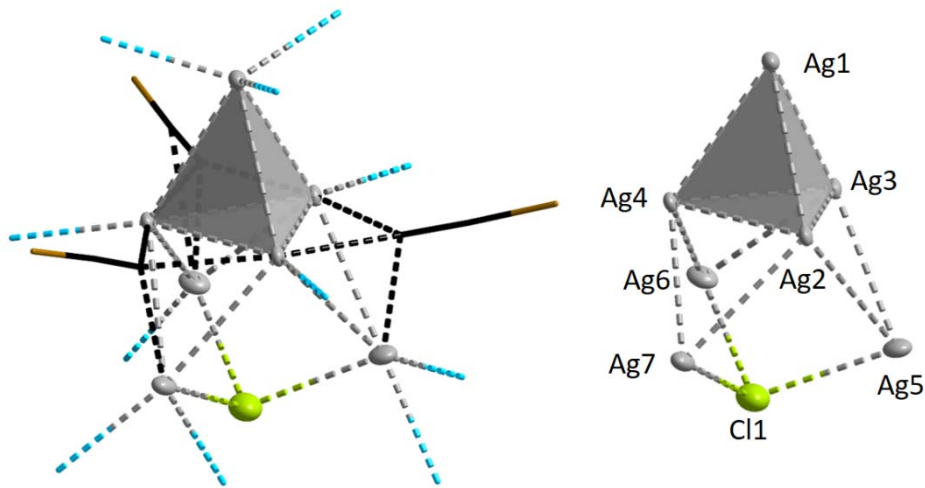


Abbildung 77: Vereinfachte Darstellungen von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}\text{Cl}]$ (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bei $[\text{Ag}_8(\text{Cl})\{\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6](\text{PF}_6)$ werden im Vergleich zu $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}\text{Cl}]$ leicht elongierte $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ - und $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ -Abstände beobachtet. In diesem Fall werden $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände in einem Bereich von 321.90(5) pm bis 341.36(5) pm und $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ -Abstände in einem Bereich von 285.28(5) pm bis 298.96(4) pm beobachtet,^[176] während für $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_3(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}\text{Cl}]$ $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände von 284.77(10) bis 311.98(13) pm und $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ -Abstände von 267.2(3) pm bis 272.4(3) pm beobachtet werden.

Bei der Reaktion des Komplexes $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ mit zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumchlorid bleibt die verzerrte Bipyramide erhalten und lediglich das in der Peripherie befindliche Ag-Atom wird abstrahiert. Dieser Befund ist bei der Struktur im Kristall zu beobachten. Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ in Aceton an Luft und bei Raumtemperatur werden für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}$ mit $Z = 1$. Auf eine Diskussion der Bindungslängen der Kristallstruktur von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ wird an dieser Stelle verzichtet, da wie Abbildung 78 entnommen

werden kann, alle Silberatom, die die pentagonale Ebene bilden stark fehlgeordnet sind.

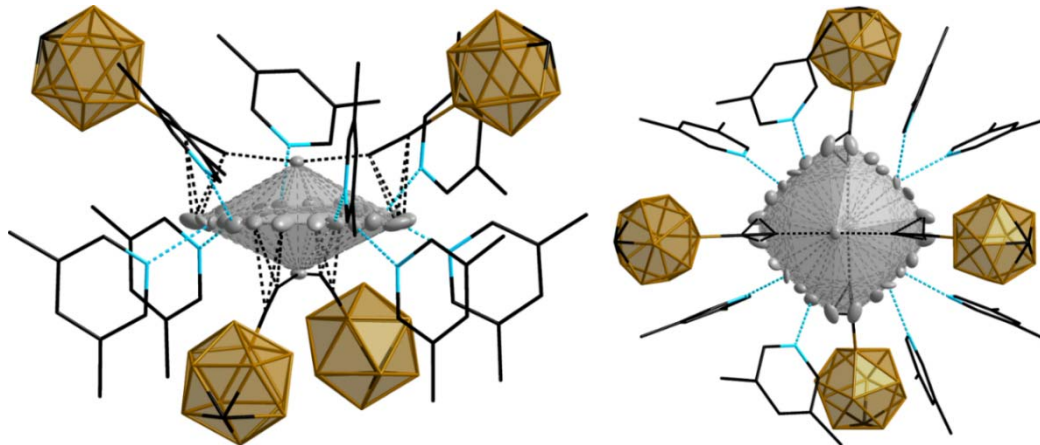


Abbildung 78: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bei Betrachtung der Packung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ im Kristall (Abbildung 79) ist ersichtlich, dass zwischen zwei Ag_7 -Clustern das Kation mit geringem sterischen Anspruch, in diesem Fall Tetraethylammonium, in einem Hohlraum eingelagert ist. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Packung im Festkörper zur Stabilität der pentagonalen Bipyramide beiträgt.

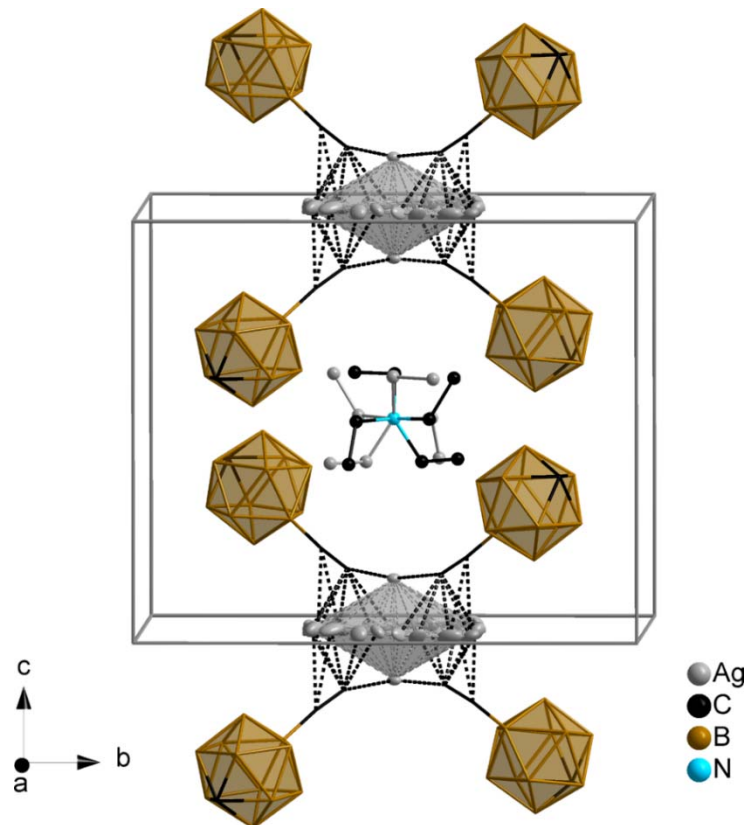


Abbildung 79: Packung der Elementarzellen von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ im Kristall.

Bei Umsetzungen zu $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ mit halogenidhaltigen Salzen werden durch langsames Verdampfen der Reaktionslösung wenige weitere Kristalle erhalten, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. $[\text{Ag}_9(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{11}\text{Cl}]$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ mit $Z = 4$. Das Ag^{I} -Grundgerüst lässt sich als vier verknüpfte trigonale Pyramiden beschreiben, wobei zwei weitere Ag-Atome in der Nähe des Chlorido-Liganden zu finden sind (Abbildung 80). Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände von $[\text{Ag}_9(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{11}\text{Cl}]$ im Kristall liegen zwischen 277.86(9) und 311.08(8) pm und die $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ -Abstände zwischen 261.2(2) und 293.97(9) pm.

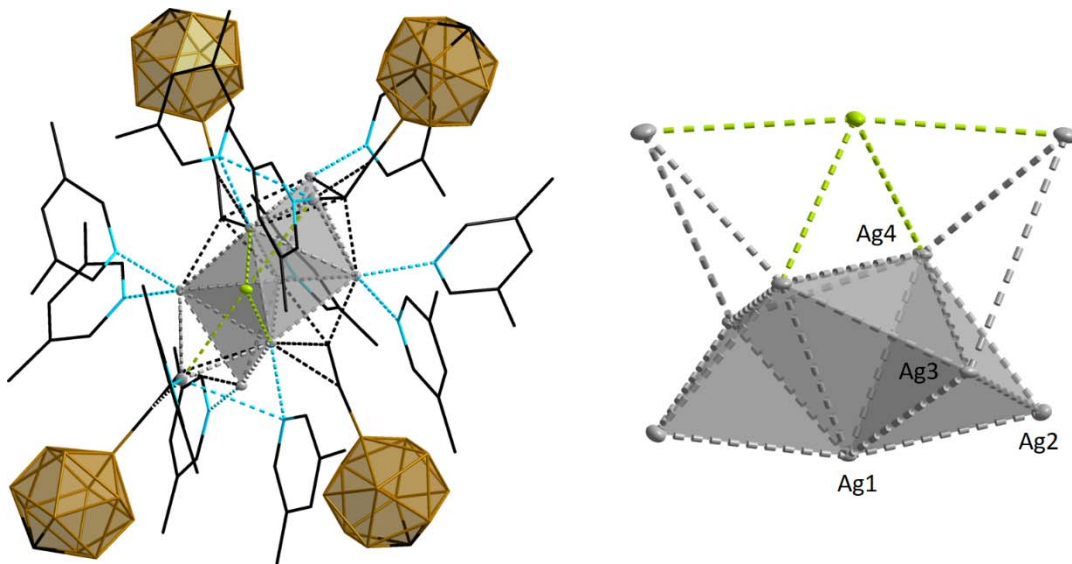


Abbildung 80: Struktur von $[Ag_9(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_4(3,5-Me_2-C_5H_3N)_{11}Cl]$ im Kristall (links) und Ag^I -Grundgerüst (rechts) (Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Tetraphenylphosphoniumbromid (Schema 27) werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $[Ph_4P][Ag_7(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_4(3,5-(Me)_2-C_5H_3N)_{13}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$). Hierbei wird die Bildung eines Oktaeders beobachtet. Das Strukturfragment ähnelt dem der Struktur von $[Ag(C_5H_5N)_4][Ag_7(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_4(C_5H_5N)_{11}]$. In diesem Fall dient ein Tetraphenylphosphoniumkation als Gegenion und das siebte Ag-Atom liegt in der direkten Peripherie des Oktaeders. Ausschnitte aus der Struktur von $[Ph_4P][Ag_7(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_4(3,5-(Me)_2-C_5H_3N)_{13}]$ im Kristall werden in Abbildung 81 gezeigt.

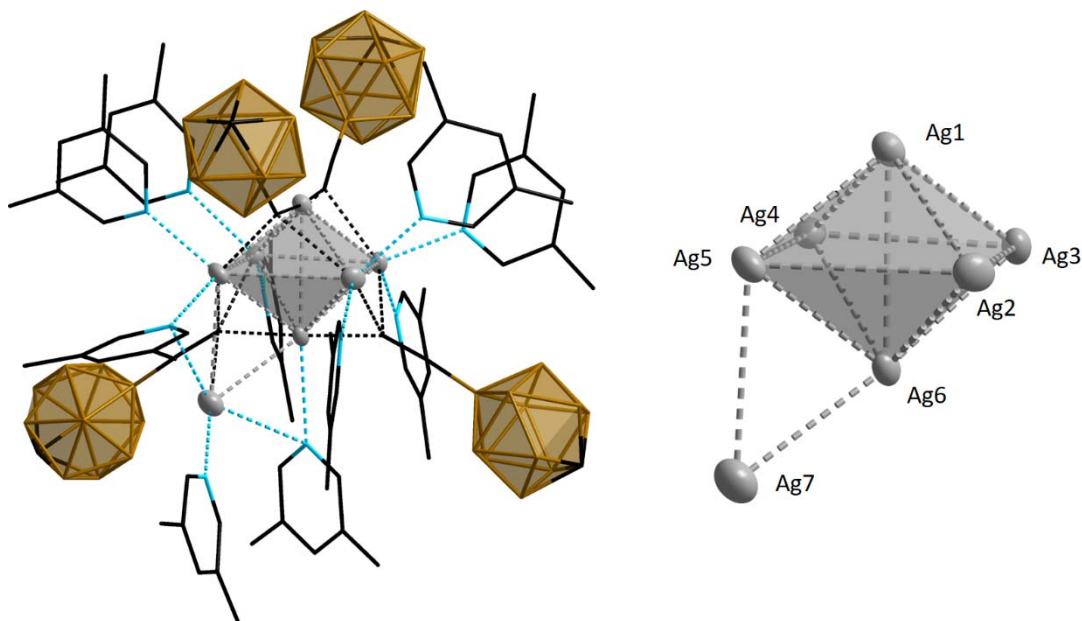


Abbildung 81: Vereinfachte Darstellungen der Struktur von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-(Me)}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ (Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-(Me)}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ im Kristall liegen in einem Bereich von 270.4(4) bis 334.09(9) pm. Interessant ist allerdings an dieser Stelle, dass bei Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Kations, wie Tetraphenylphosphonium das Ag^{I} -Grundgerüst das Oktaeder ist. Die Grundstruktur von $[\text{Ag}(3,5\text{-(Me)}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-(Me)}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ im Kristall ist die pentagonale Bipyramide und auf das Packungsmodell von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-(Me)}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ im Kristall ist bereits eingegangen worden. Durch die Struktur von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-(Me)}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ wird bestätigt, dass der sterische Anspruch des verwendeten organischen Kations starken Einfluss auf das Ag^{I} -Gerüst hat, aufgrund der Packung im Festkörper, die durch das jeweilige Kation ermöglicht wird.

Tabelle 19: Übersicht über hergestellte Ag^I-Cluster mit organischen Kationen.

| zentrales Clustermotiv | Clusterart | $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})$ des zentralen Motivs [pm] | Koordinationsmodi der Carboranylethynylliganden |
|---|------------------------|---|--|
| $\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]^{2-[\text{a}]}$ | Oktaeder | 288.36(5)–297.7(2) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 443.8(2)$ | $2 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $2 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]^{2-[\text{a}]}$ | Oktaeder | 283.06(7)–333.54(10) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 283.06(7)$ | $4 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ |
| $[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]^{2-[\text{a}]}$ | Oktaeder | 284.11(5)–295.41(7) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 397.17(8)$ | $4 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ |
| $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]^{-[\text{a}]}$ | pentagonale Bipyramide | $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 302.58(9)$ | $4 \times \mu_3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ |
| $[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{11}]^{2-[\text{b}]}$ | Oktaeder | 270.4(4)–334.09(9) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 330.09(9)$ | $3 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |

[a] Kation: $[\text{Et}_4\text{N}]^+$. [b] Kation: $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$.

In Tabelle 20 werden die Ag^I-Cluster miteinander verglichen, welche ohne und mit organischem Kation synthetisiert worden sind. Für die Komplexe mit C₅H₅N und 4-Me-C₅H₄N als Liganden bleibt das zentrale Ag^I-Gerüst annähernd unverändert, lediglich die Koordinationsmodi der Carboranylethynylliganden werden im Falle der Komplexe $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ einheitlicher, da die Ag-Atome in der Peripherie des zentralen Motivs nicht mehr vorhanden sind. Anders verhält sich dies im Falle von $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]^-$. Hier werden in Abhängigkeit des verwendeten Kations zwei unterschiedliche Ag^I-Cluster gebildet. Im Falle von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ sind alle anionischen Liganden im gleichen Koordinationsmodus, während für $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ vier und für $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ drei unterschiedliche Koordinationsmodi beobachtet werden.

Tabelle 20: Vergleich der Ag^I-Cluster ohne und mit organischem Kation.

| zentrales Clustermotiv | Clusterart | $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})$ des zentralen Motivs ^[a] [pm] | Koordinationsmodi der Carboranylethynylliganden |
|---|---------------------------|--|--|
| $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]^-$ | Oktaeder | 280.85(7)–300.36(9) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 428.81(11)$ | $3 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]^{2-}$ | Oktaeder | 288.36(5)–297.7(2) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 443.8(2)$ | $2 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $2 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ | Oktaeder | 279.69(7)–317.15(6) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 317.57(5)$ [356.05(7), 348.47(7)] | $2 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $2 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]^{2-}$ | Oktaeder | 283.06(7)–333.54(10) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 283.06(7)$ | $4 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ |
| $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]^{-[\text{b}]}$ | pentagonale Bipyramide | 287.49(8)–310.48(7) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 369.40(7)$ [377.08(7), 382.05(7)] | $2 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |
| $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]^{-[\text{c}]}$ | pentagonale Bipyramide | $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 302.58(9)$ | $4 \times \mu_3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ |
| $[\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{11}]^{-[\text{d}]}$ | Oktaeder | 270.4(4)–334.09(9) $d(\text{Ag}\cdots\text{Ag})_{\text{apikalAg}} = 330.09(9)$ | $3 \times \mu_3\text{-}\eta^1$ $1 \times \mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ |

[a] Alle Ag⁺–Ag⁺-Abstände länger als 344 pm werden in eckigen Klammern angegeben. [b] Kation: [Ag(3,5-Me₂-C₅H₃N)₄]⁺. [c] Kation: [Et₄N]⁺. [d] Kation: [Ph₄P]⁺.

2.4.3 Charakterisierung

Die erhaltenen Feststoffe werden NMR-spektroskopisch in Lösung untersucht. Die ^{11}B - und ^1H -NMR Spektren deuten auf mehr als eine $\{closo-1-\text{CB}_{11}\}$ -Spezies in Lösung hin, was auf die Instabilität der Ag_x -Cluster ($X = 6,7$) im Lösemittel hinweist und in Übereinstimmung zu DOSY-NMR-Untersuchungen von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Ag}_7(12-\text{C}\equiv\text{C}-closo-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]$ ist, da hierbei gezeigt werden konnte, dass die Solvatmoleküle in Lösung nicht an den Komplex koordinieren, was im Gegensatz zu den Strukturen im Festkörper steht. Festzustellen ist aber, dass sich die NMR-Spektren, der aus den Reaktionen mit halodenidhaltigen Salzen erhaltenen komplexen Salze, von denen der Silberkomplexe ohne organische Kationen deutlich unterscheiden. Exemplarisch wird an dieser Stelle das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12-\text{C}\equiv\text{C}-closo-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ gezeigt (Abbildung 82). Das Signal bei -16.3 ppm weist eine deutliche Schulter auf.

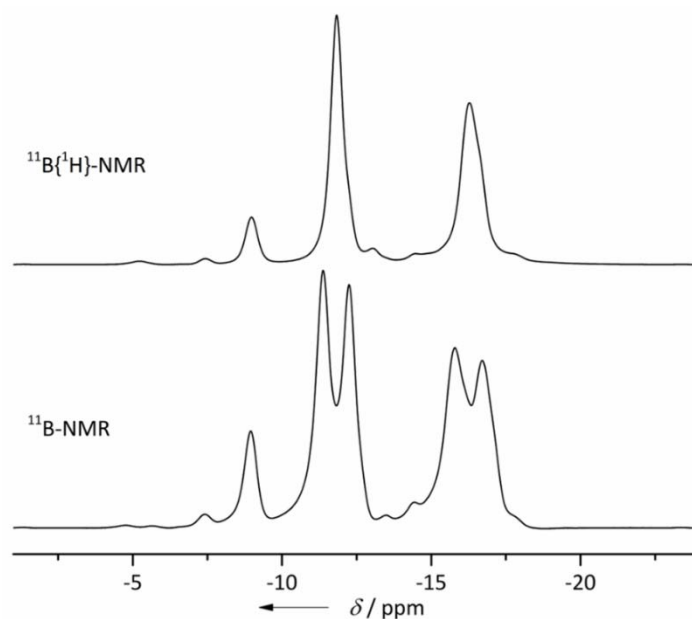


Abbildung 82: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12-\text{C}\equiv\text{C}-closo-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Auch im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ist auf den ersten Blick keine Bildung des freien Alkins zu beobachten, wie Abbildung 83 zu entnehmen ist, allerdings sind auch

hier nicht zuordenbare Signale im Bereich für an Boratome gebundene Wasserstoffatome zu beobachten.

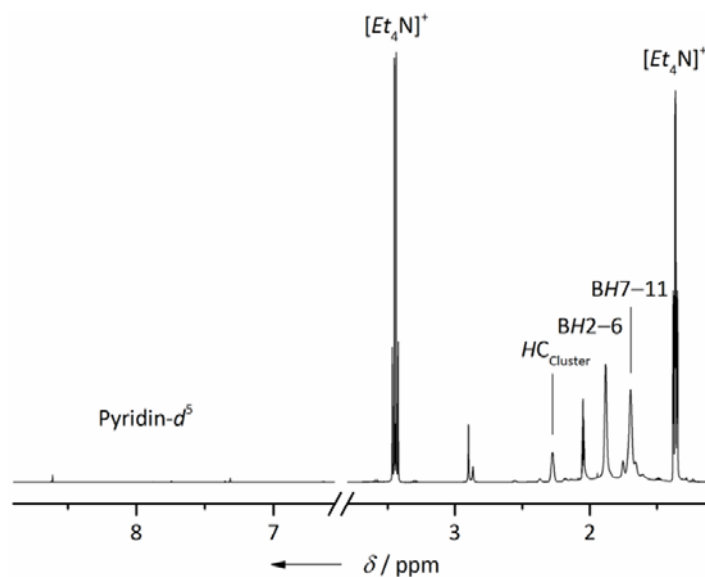


Abbildung 83: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})_8]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal zu beobachten, welches dem terminalen Kohlenstoffatoms des freien Alkins des Anions $[12\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ zugeordnet wird (Abbildung 84).

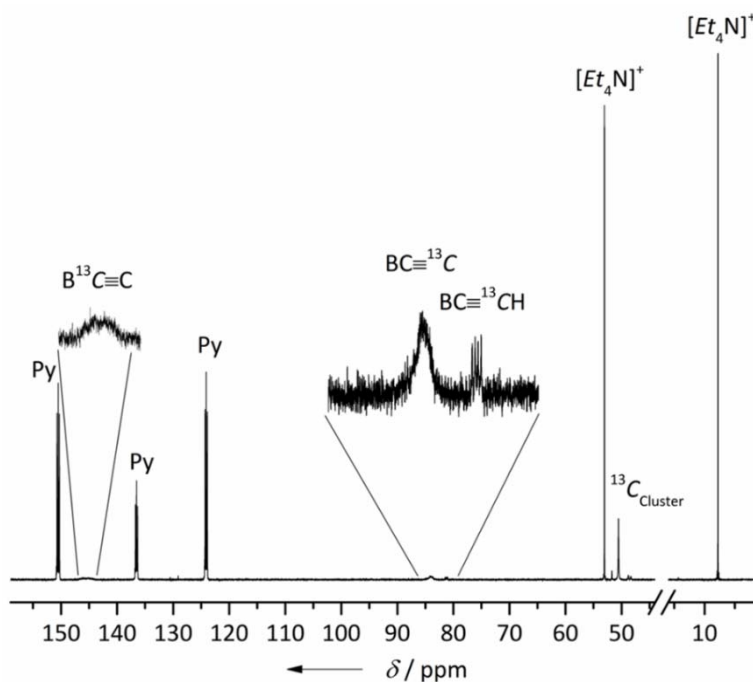


Abbildung 84: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Ein Vergleich der Ramanspektren des Edukts $[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ und der Produkte $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ (Abbildung 85) zeigt, dass im Bereich für $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen für $[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ zwei Banden bei 1992 und 1956 cm^{-1} beobachtet werden, während für $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ eine Bande bei 1956 cm^{-1} beziehungsweise 2006 cm^{-1} beobachtet wird, wobei für die Bande von $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ eine leichte Schulter erkennbar ist.

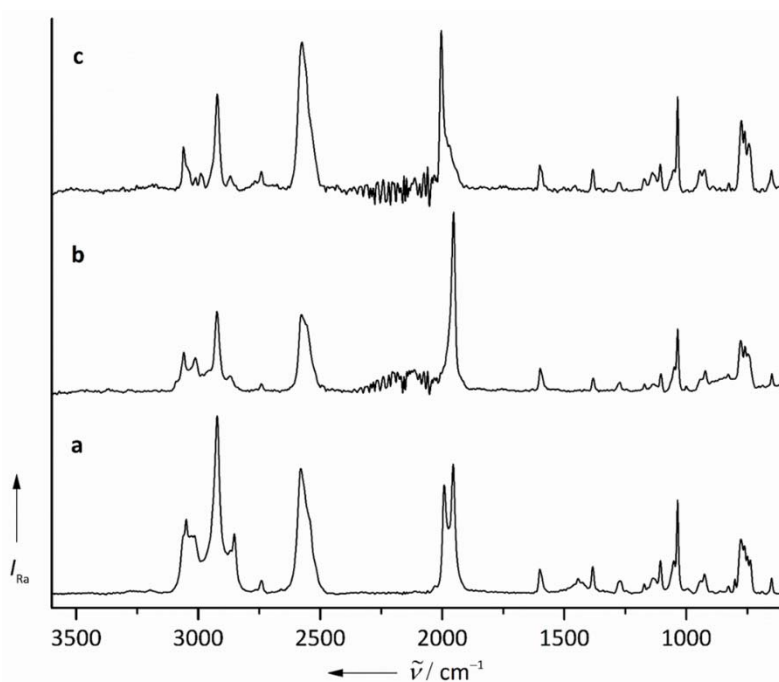


Abbildung 85: Raman-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ (c), $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ (b) und $[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ (a).

2.5 Solvatisierte Derivate von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$

2.5.1 Synthesen

Bei Versuchen Kristalle von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ zu erhalten ist eine Vielzahl an verschiedenen Lösemitteln getestet worden (siehe Abbildung 86). Durch Lösen von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ in Tetrahydrofuran und langsamer Diffusion von Pentan in die gesättigte Lösung unter inerten Bedingungen werden Kristalle erhalten, die der Zusammensetzung $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ entsprechen. Durch Verdampfen einer THF-Lösung von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ an Luft werden wenige Kristalle von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ erhalten. Indem ein Gemisch aus Aceton und Dimethylsulfoxid, in dem $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ gelöst ist, verdampfen gelassen wird, kann $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ erhalten werden. Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss beeinflusst in diesem Fall die Kristallisation nicht. Des Weiteren sind Kristallisationsversuche mit Aceton und Acetonitril unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt worden. In beiden Fällen sind keine Verbindungen erhalten worden, deren Grundgerüst ausschließlich aus Ag-Atomen besteht. Bei der Verwendung von Aceton ist ein Kristall erhalten worden, bei dem ein Chlorid-Anion in der Mitte eines Käfigs aus Ag^{I} -Ionen zu finden ist und im Falle von Acetonitril ein Hydroxid-Ion. Das Chlorid-Ion ist vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen, während die Anwesenheit des Hydroxid-Ions auf die nicht inerten Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist.

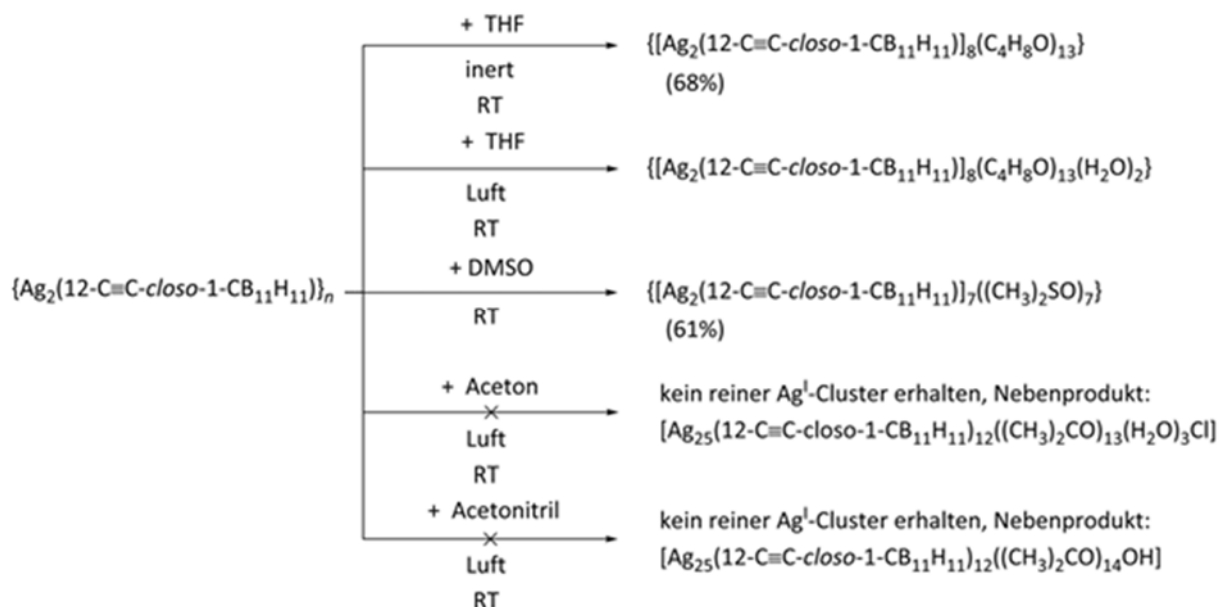


Abbildung 86: Solvatisierte Komplexe von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$.

2.5.2 Kristallstrukturen

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ in Tetrahydrofuran werden unter inerten Bedingungen Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 87 gezeigt, während vereinfachte Darstellungen der Struktur in Abbildung 88 zu finden sind.

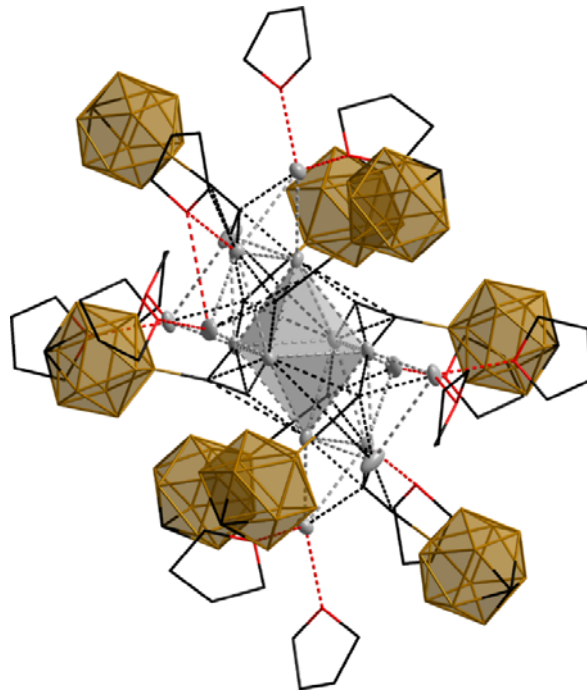


Abbildung 87: Ausschnitt aus der Struktur von $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(C_4H_8O)_{13}\}$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

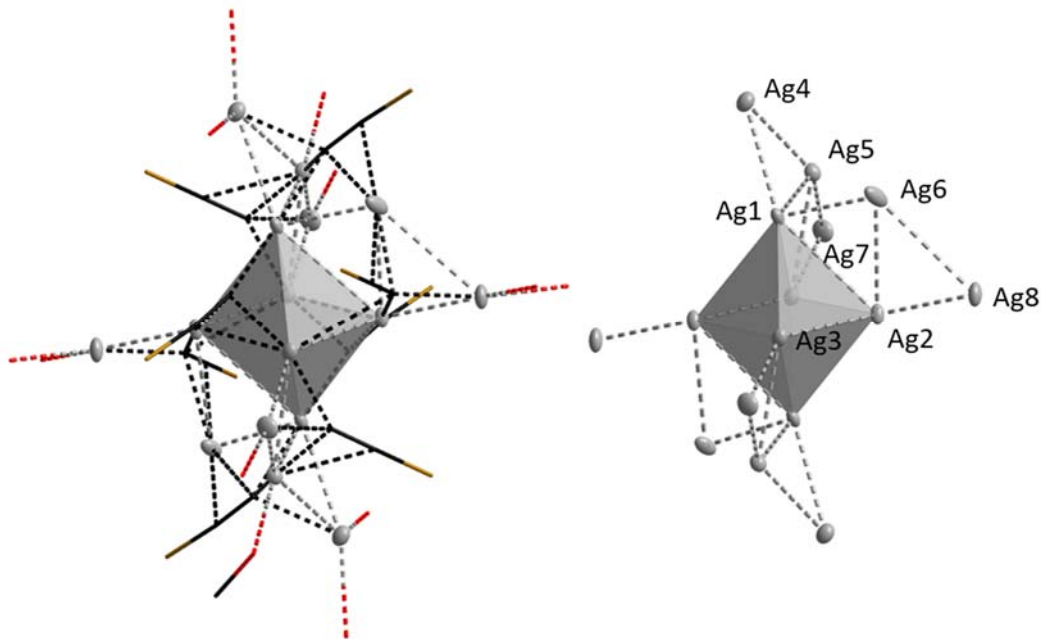


Abbildung 88: Vereinfachte Darstellungen der Struktur von $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(C_4H_8O)_{13}\}$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Atomabstände der Ag-Atome befinden sich in einem Bereich von 280.22(5) pm bis 337.3(6) pm und liegen somit unterhalb des doppelten van-der-

Waals-Radius zweier Ag-Atome. In diesem Fall sind neben dem zentralen Strukturmotiv des Oktaeders zehn weitere Ag-Atome in der Peripherie des Oktaeders zu beobachten. So scheint an dieser Stelle nur die Schlussfolgerung möglich, dass die Bildung dieses höhernuklearen Ag^I-Clusters möglicherweise durch die Sauerstoffatome der koordinierenden Solvatmoleküle begünstigt wird. Eine Lösung von $\{Ag_2[12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]\}_n$ bei der das Lösemittel unter Luftsauerstoffatmosphäre abdampft liefert wenige Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(C_4H_8O)_{13}(H_2O)_2\}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$. Ausschnitte aus der Struktur sind in Abbildung 89 gezeigt. Die Ag...Ag-Abstände der Verbindung im Festkörper variieren in einem Bereich zwischen 280.96(1) und 335.94(15) pm.

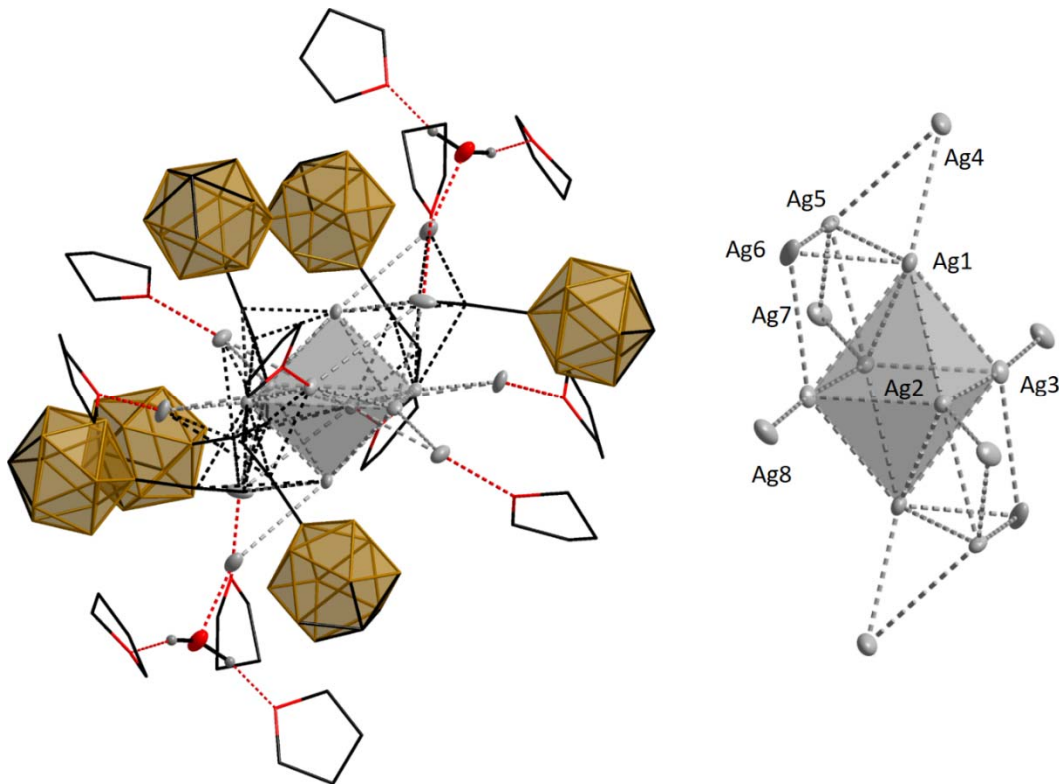


Abbildung 89: Ausschnitte aus der Struktur von $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(C_4H_8O)_{13}(H_2O)_2\}$ im Festkörper. Im linken Bild werden zwei Boranylethynyl-Liganden nicht gezeigt um den zentralen Ag^I-Cluster besser hervorzuheben (Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch langsames Verdampfen einer Lösung von $\{\text{Ag}_2[12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_n$ in einem Gemisch aus Aceton und DMSO werden Kristalle erhalten, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

$\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Das zentrale Strukturmotiv des gebildeten Ag^I -Clusters ist ein dreifach tetragonal-monopyramidal überdachtes verzerrtes trigonales Prisma. Vier weitere Ag^I -Ionen liegen in der Peripherie dieses zentralen Motivs. Die Struktur im Einkristall ist in Abbildung 90 abgebildet, während der Ag^I -Cluster in Abbildung 91 gezeigt wird.

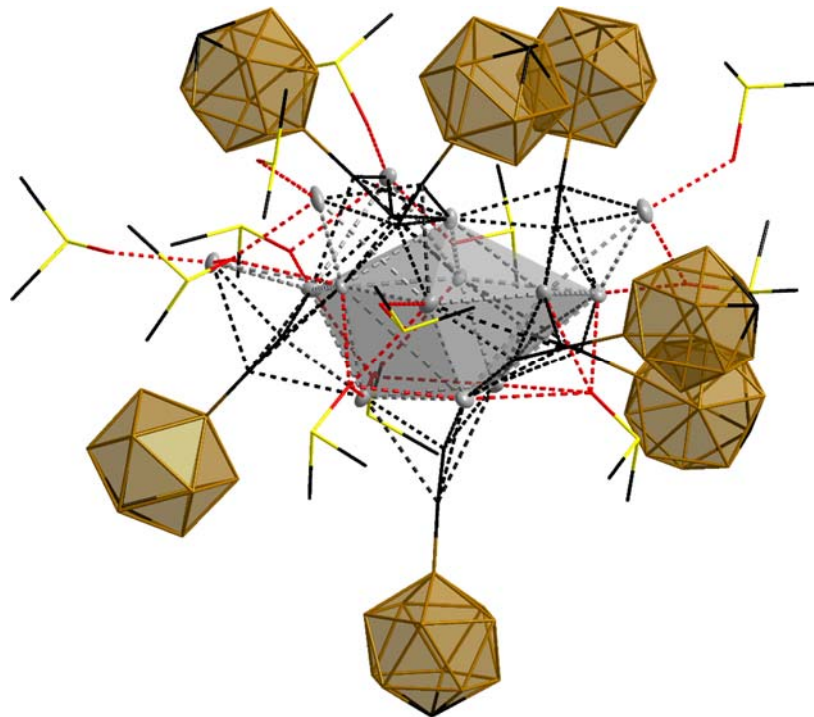


Abbildung 90: $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

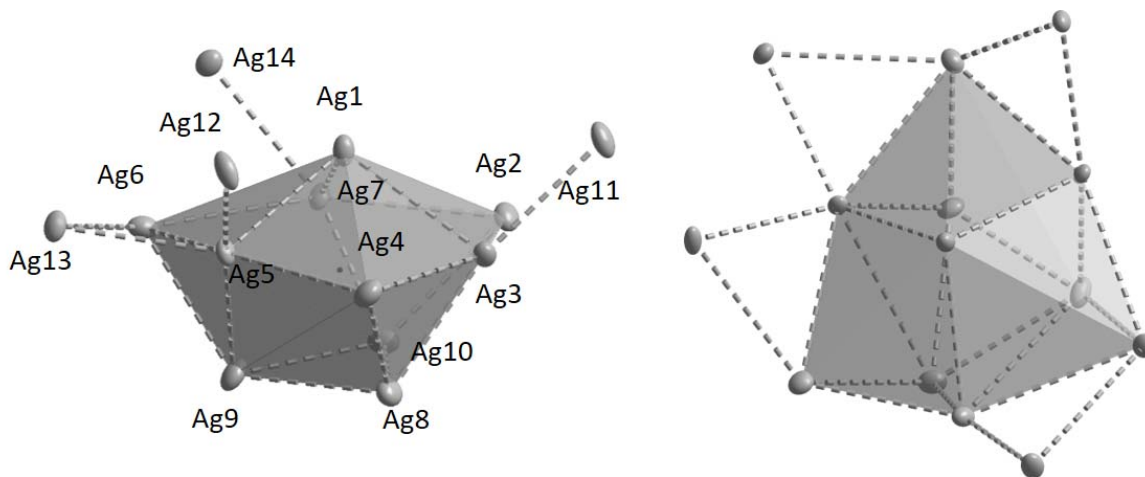


Abbildung 91: Der zentrale Ag^I-Cluster von $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_7((CH_3)_2SO)_7\}$ aus verschiedenen Perspektiven. Das Ag^I-Grundgerüst lässt sich als dreifach tetragonal-monopyramidal überdachtes verzerrtes Prisma auffassen (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Ag^I⋯Ag^I-Abstände sind in einem Bereich von 283.48(8) bis 409.65(8) pm. Wie schon für $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(C_4H_8O)_{13}\}$ beobachtet werden konnte, sind auch in diesem Fall deutlich mehr Ag^I-Atome im Bereich des zentralen Strukturmotivs zu finden. Ein Grund könnten auch in diesem Fall die sauerstoffhaltigen Liganden sein. Als zentrales Strukturmotiv ist hier allerdings kein Oktaeder zu beobachten, es handelt sich um ein dreifach tetragonal-monopyramidal überdachtes verzerrtes Prisma. Über dieses sind in der näheren Peripherie vier weitere Silberatome angeordnet. Teilweise liegen die Werte einiger Ag^I⋯Ag^I-Abstände auch innerhalb des zentralen Strukturmotivs über dem Wert des doppelten van-der-Waals-Radius für zwei Ag-Atome, dies ist allerdings auch für andere Derivate bereits beobachtet worden, welche in Tabelle 16 aufgeführt sind. So liegt der kürzeste Ag^I⋯Ag^I-Abstand (Ag7⋯Ag10) von $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_7((CH_3)_2SO)_7\}$ im Kristall mit 283.48(8) pm in dem Bereich, der auch für bereits vorgestellte Derivate beobachtet worden ist. Der längste Atomabstand Ag1⋯Ag6 liegt allerdings mit 409.65(8) pm deutlich über den längsten Atomabständen, die für andere Derivate im Rahmen dieser Arbeit bis dato beobachtet werden.

Bei Versuchen Kristalle von $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$ zu erhalten sind weitere Lösemittel, wie beispielsweise Aceton, verwendet worden. Indem das Lösemittel einer gesättigten Lösung von $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$ in Aceton unter Luftsauerstoffatmosphäre und Raumdruck entfernt worden ist, konnten wenige Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

$[Ag_{25}(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_{12}((CH_3)_2CO)_{13}(H_2O)_3Cl]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$. Über solche Ag^I -Käfigstrukturen wurde bereits berichtet,^[93] hierbei wurden allerdings die einfach negativ geladenen $tBuC\equiv C$ -Liganden verwendet, weswegen Komplexe wie zum Beispiel $[Ag_{14}(C\equiv CtBu)_{12}Cl]OH$ erhalten wurden. Um im Falle von $[Ag_{25}(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_{12}((CH_3)_2CO)_{13}(H_2O)_3Cl]$ Ladungsneutralität zu gewährleisten, sind, da der zweifach negativ geladene Carboranylethynyl-Ligand verwendet wird, 25 Ag^I -Ionen innerhalb des Strukturmotivs auszumachen im Gegensatz zu 14 im Falle von $[Ag_{14}(C\equiv CtBu)_{12}Cl]OH$.

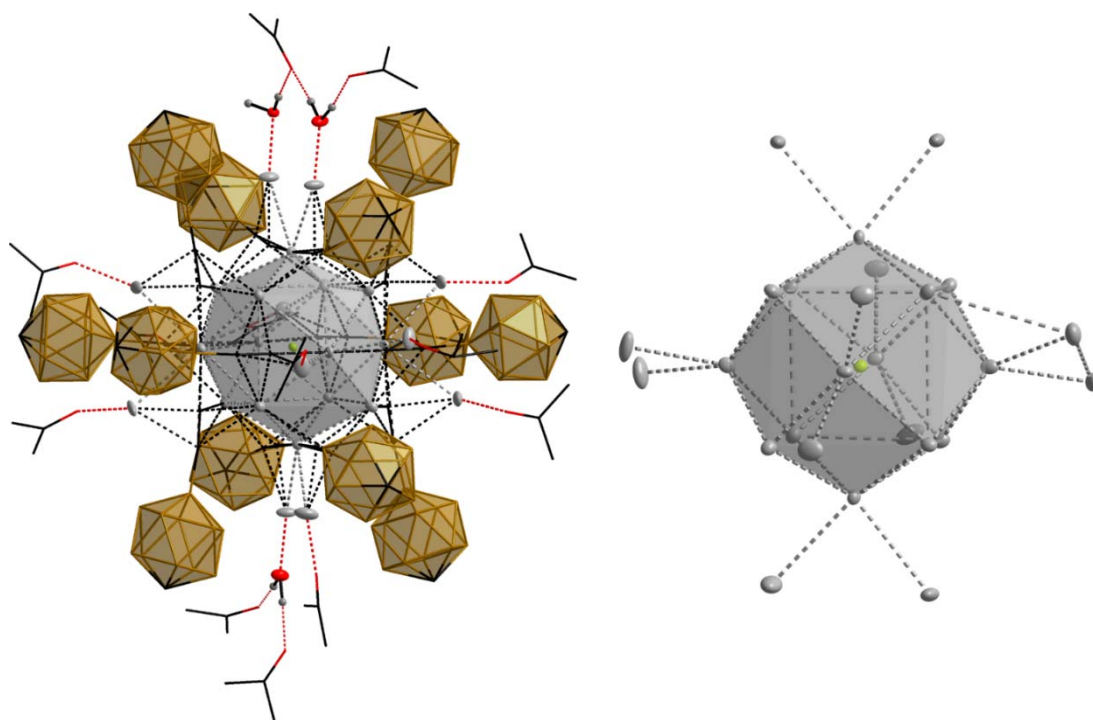


Abbildung 92: Die Struktur von $[Ag_{25}(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_{12}((CH_3)_2CO)_{13}(H_2O)_3Cl]$ im Kristall (links) und Ag^I -Grundgerüst (rechts). Aufgrund von Fehlordnung der Ag -Atome in der Peripherie sind bei dem zentralen Ag^I -Cluster 26 teils nicht voll besetzte Ag -Atome anstatt 25 zu erkennen. (Schwingeellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Unter gleichen Bedingungen konnten bei Verwendung von Acetonitril als Lösemittel ebenfalls wenige Kristalle erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. $[\text{Ag}_{25}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_{12}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_{14}\text{OH}]$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P\bar{a}3$ mit $Z = 4$. Die Struktur von $[\text{Ag}_{25}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_{12}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_{14}\text{OH}]$ im Kristall und das Ag^{I} -Grundgerüst sind in Abbildung 93 gezeigt.

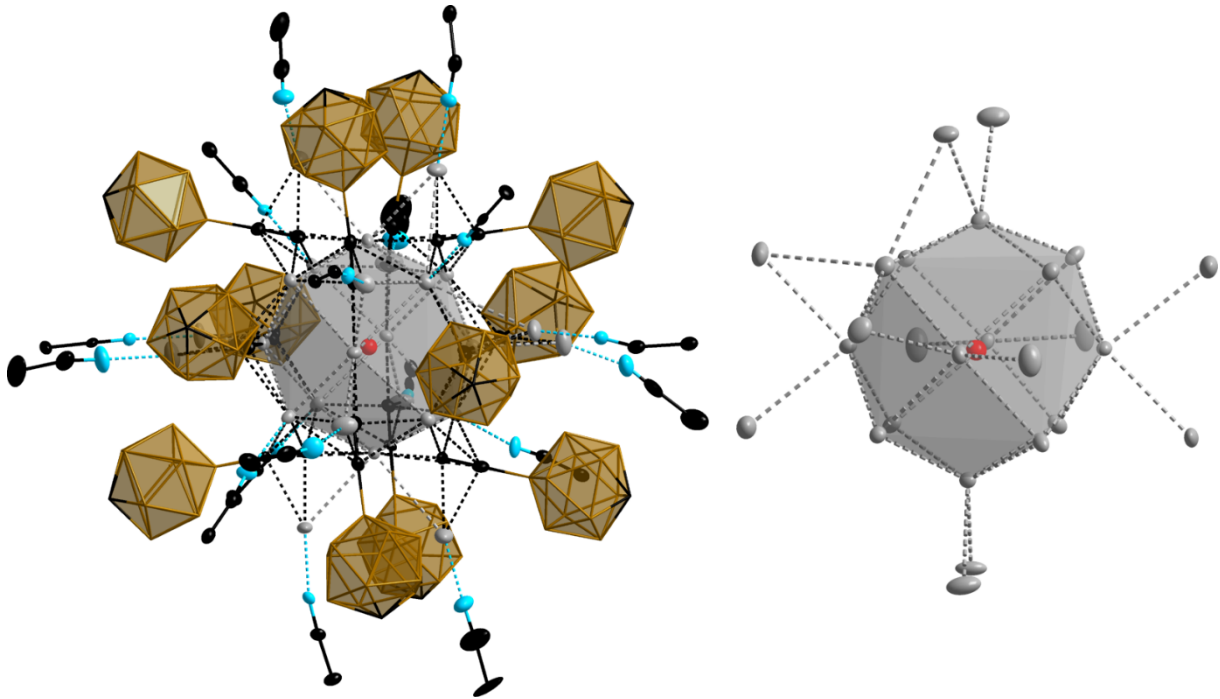


Abbildung 93: Die Struktur von $[\text{Ag}_{25}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_{12}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_{14}\text{OH}]$ im Kristall (links) und das entsprechende Ag^{I} -Grundgerüst (rechts). Aufgrund von Fehlordnung der Ag-Atome in der Peripherie sind bei dem zentralen Ag^{I} -Cluster 26 teils nicht voll besetzte Ag-Atome anstatt 25 zu erkennen. (Schwingungsellipsoide mit 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

2.5.3 Charakterisierung der Komplexe

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ in $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ ist in Abbildung 94 gezeigt. Das mit Asterisk markierte Signal in Abbildung 94 ist auf Spuren von H_2O zurückzuführen.

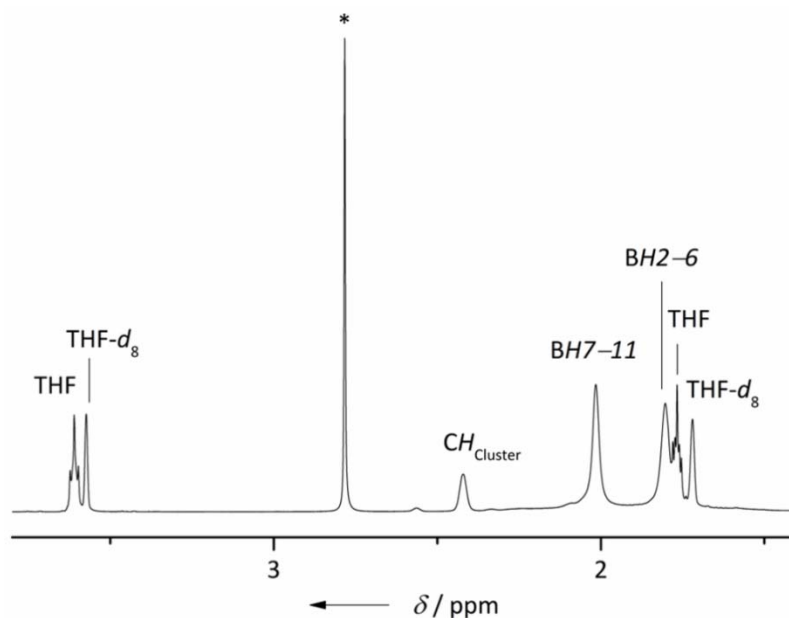


Abbildung 94: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ in $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von 143.6 ppm das Signal des an das antipodale Boratom gebundenen Kohlenstoffatoms der Ethynylfunktion beobachtet. Die $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B})$ -Kopplung beträgt in diesem Fall 81 Hz. Das Signal des terminalen Kohlenstoffatoms wird bei einer chemischen Verschiebung von 79.9 ppm verzeichnet. (Abbildung 95).

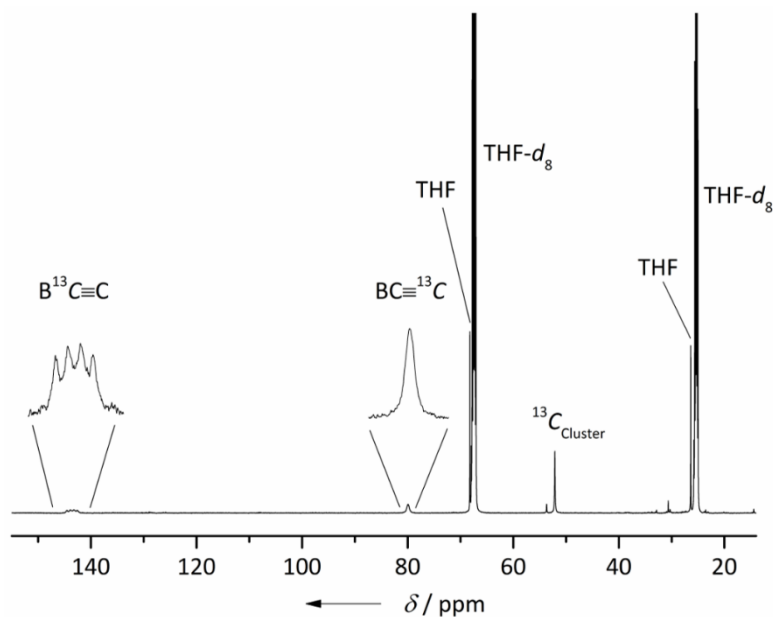


Abbildung 95: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ in $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektrum ist in Abbildung 96 gezeigt.

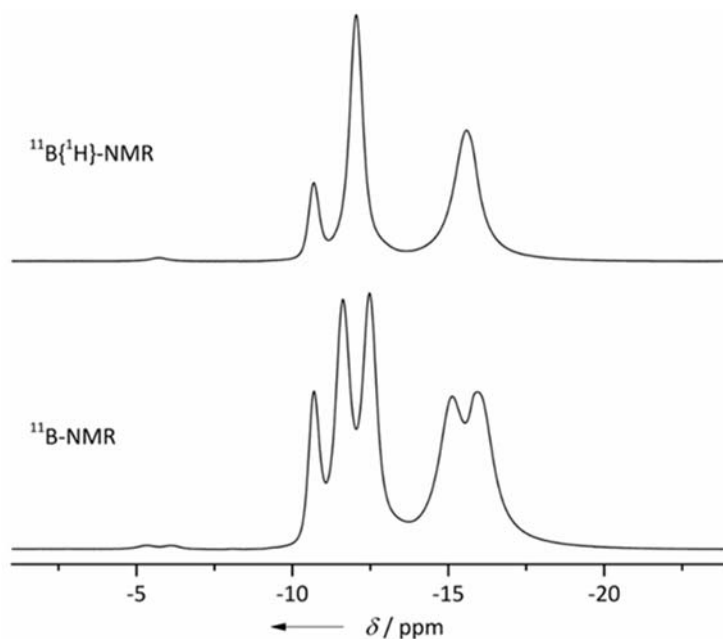


Abbildung 96: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ in $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$.

Der Bereich für B–H-Schwingungen ist im IR-Spektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$, wie schon für andere Ag-Derivate beschrieben, deutlich verbreitert, wodurch eine Koordination der Ag^{I} -Ionen an die hydridischen

Wasserstoffatome der Borcluster anzunehmen ist. Dies geht einher mit den Erkenntnissen aus der Kristallstrukturanalyse, hier sind auch einige Ag^{I} -Atome in direkter Nachbarschaft der Borcluster zu beobachten (siehe Abbildung 87). Da in einem Bereich von 2008 cm^{-1} bis 1890 cm^{-1} die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen beobachtet werden, deckt sich auch dieses Ergebnis ebenfalls mit dem der Einkristallstrukturanalyse, bei der verschiedene Koordinationsmodi der Alkynylliganden beobachtet werden (siehe Abbildung 97 und Abbildung 87).

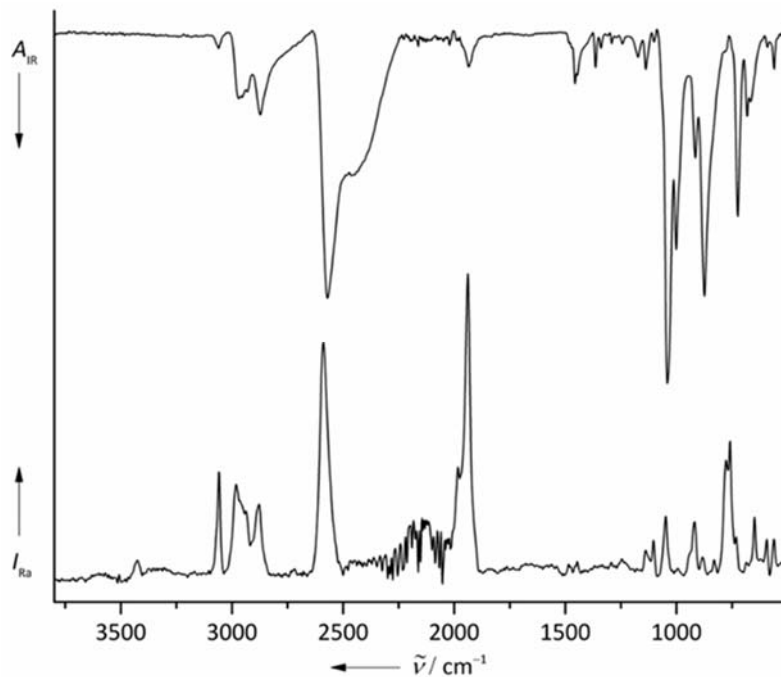


Abbildung 97: IR- und Raman-Spektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$.

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ist in Abbildung 98 abgebildet.

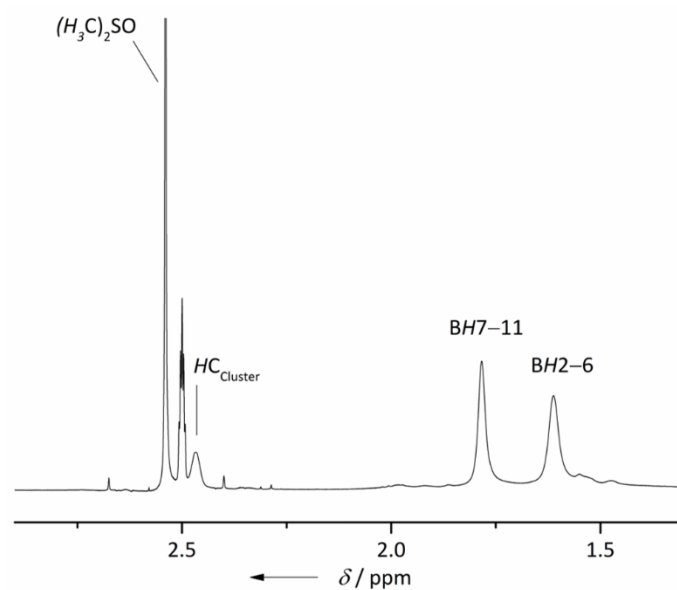


Abbildung 98: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Signale bei 143.5 ppm und 82.7 ppm den Alkynylkohlenstoffatomen zugeordnet. Das mit Asterisk gekennzeichnete Signal konnte nicht eindeutig zugewiesen werden. Aufgrund der geringen Intensität ist es allerdings zu vernachlässigen (Abbildung 99).

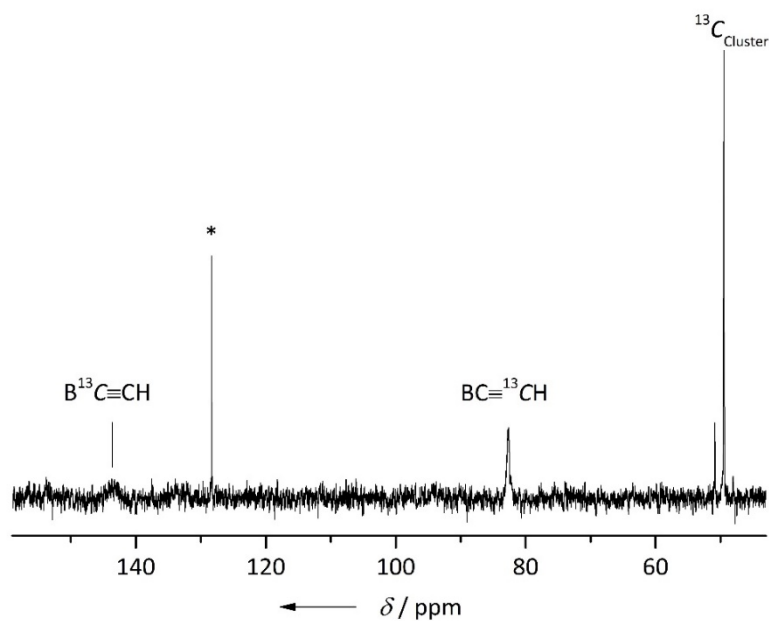


Abbildung 99: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Signal des antipodalen Boratoms bei einer chemischen Verschiebung von -9.4 ppm zu beobachten, während die Boratome sieben bis elf dem Signal bei -12.0 ppm und die Boratome zwei bis sechs dem Signal bei -16.4 ppm zugeordnet werden (Abbildung 100).

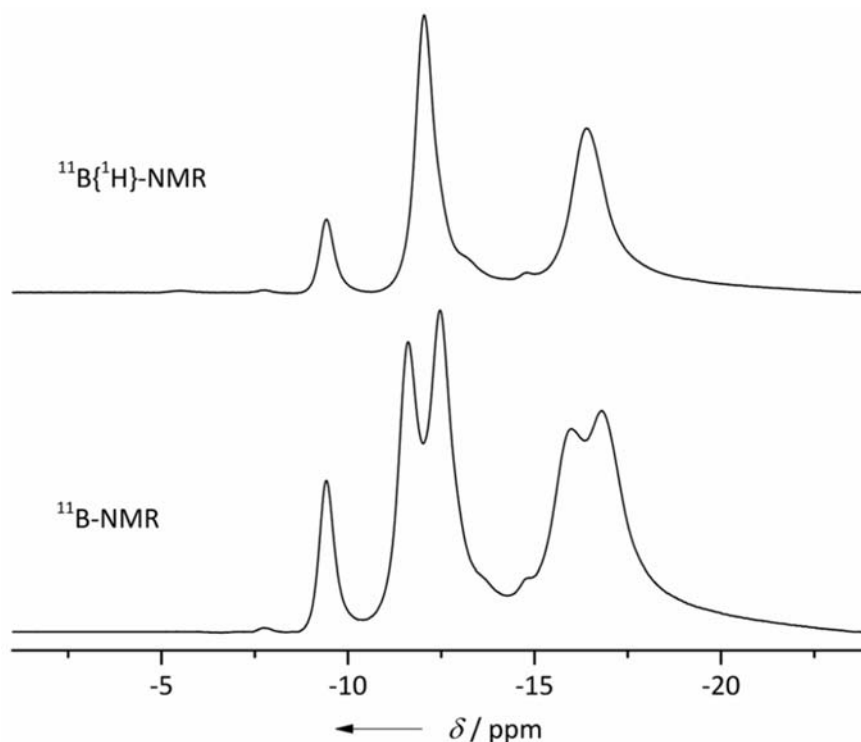


Abbildung 100: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Im IR-Spektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ ist eine Verbreiterung der Signale der B–H-Schwingungsbanden festzustellen. Auch hier ist der Grund die Koordination von Ag^+ -Ionen an die hydridischen Wasserstoffatome des Borclusters. Der Bereich für charakteristische $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen erstreckt sich über 60 cm^{-1} , weshalb von verschiedenartig koordinierten Alkynylsubstituenten ausgegangen werden kann (Abbildung 101).

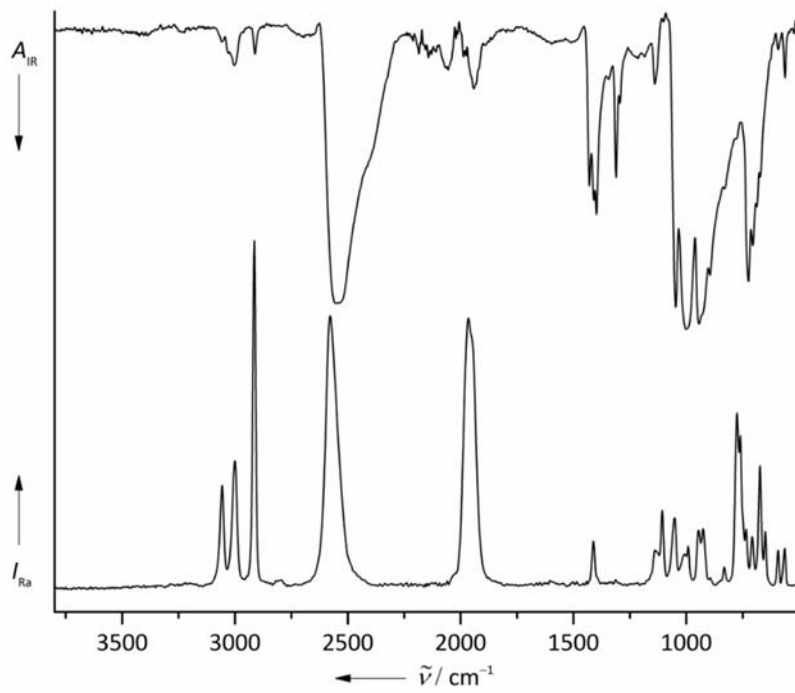


Abbildung 101: IR- und Raman-Spektrum von $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_7((CH_3)_2SO)_7\}$.

2.6 Lumineszenz ausgewählter Silber(I)-Komplexe

Die in Kapitel 2.3 synthetisierten Carba-*closo*-dodecaboranylethynylsilber(I)-Cluster zeigen bei Bestrahlung mit UV-Licht Lumineszenz. Aufgrund der strukturellen Vielfalt der erhaltenen Emittiermaterialien kann der gesamte Bereich des sichtbaren Spektrums abgedeckt werden. Alle Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur Phosphoreszenz, was durch die Lebensdauern im μs -Bereich bestätigt wird. Dies ist für derartige Verbindungen äußerst selten zu beobachten und womöglich auf argentophile Wechselwirkungen zurückzuführen.^[177-180] Eine interessante Ausnahme zeigt sich bei den Emissionseigenschaften von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]\cdot(4\text{-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$. Hier wird in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge bei $\lambda_{\text{Em}} = 521$ nm Fluoreszenz beobachtet. Die Quantenausbeute beträgt 0.09. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Em}} = 579$ nm wird eine schwache Phosphoreszenz beobachtet. Die Identifizierung der niederenergetischen Emission wird durch Lebensdauermessungen bei 77 K bestätigt. Hier werden zwei thermisch nicht äquilibrierte Triplettzustände bei $\lambda_{\text{Em}} = 579$ und 702 nm mit Lebensdauern von 19 beziehungsweise 38 μs beobachtet. Dieses Phänomen ist auf die Fehlordnung des Ag^{I}_6 -Clusters, welcher in Abbildung 45 gezeigt ist, zurückzuführen, da im Festkörper ein geöffnetes und ein geschlossenes Oktaeder beobachtet wird. Die Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen und variabler Temperaturen sind in Abbildung 102 gezeigt.^[181]

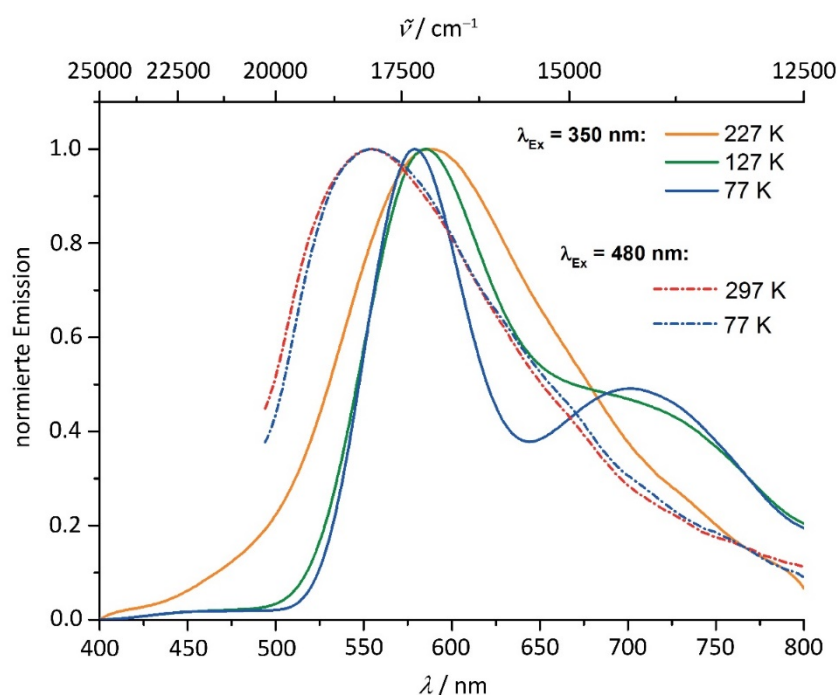


Abbildung 102: Anregungswellenlängen-abhängige Fluoreszenz (---) und Phosphoreszenz (—) von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}] \cdot (4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ bei verschiedenen Temperaturen.^[181]

In Abbildung 103 ist die Emission der in Kapitel 2.3 synthetisierten Ag^{I} -Cluster gezeigt. Diese erstreckt sich von einem Maximum bei 511 nm für $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ bis zu einem Maximum bei 640 nm für $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$. Ursache für die Raumtemperaturphosphoreszenz sind vermutlich argentophilen Wechselwirkungen. Beispiele für solche Phänomene sind äußerst selten.^[177, 179] Für Au^{I} - und Cu^{I} -Komplexe wurde über den positiven Einfluss metallophiler Wechselwirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften bereits berichtet.^[182-190] Es wird angenommen, dass es sich bei dem dominanten Zustand um einen Cluster-zentrierten Triplettzustand (^3CC) als Konsequenz einer $\text{M}_n(\text{d}\sigma^* \rightarrow \sigma\sigma)$ -Anregung handelt. Auch $^3\text{LMMCT}$ - und $^3\text{MMLCT}$ -Übergänge sind möglich. Diese können das geometrische Gerüst verzerren und so eine Verstärkung der intermetallischen Bindung verursachen.^[182, 191, 192] Da mit metallophilen Wechselwirkungen häufig photolytische Instabilität einhergeht, ist dies seltener die Ursache für

Emissionseigenschaften von Ag^I-Komplexen.^[100, 176, 193, 194] Da die untersuchten Komplexe photolytisch stabil sind, wird angenommen, dass der Lumineszenzmechanismus ähnlich der ³CC-Emission von Cu^I-Clustern ist.^[177, 178, 191, 192] Dies wird bekräftigt durch die Tatsache, dass die Emissionseigenschaften mit dem zentralen Ag^I-Cluster korrelieren. Das offene Oktaeder im Falle von [Ag₈(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-*t*Bu-C₅H₄N)₁₂]·(4-*t*Bu-C₅H₄N)₂, welches zu 95% im Festkörper vorliegt führt zu Fluoreszenz, während das geschlossene einen schwach emittierenden Triplettzustand verursacht. Durch den Vergleich der Emissionseigenschaften von [Ag(C₅H₅N)₄][(Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄-(C₅H₅N)₁₁)] und [Ag₈(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-Me-C₅H₄N)₁₁]] stellt sich heraus, dass im ersten Fall die Quantenausbeute von 0.14 deutlich größer ist als die von [Ag₈(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-Me-C₅H₄N)₁₁]] mit 0.02. Diese Tatsache geht einher mit dem geometrischen Grundgerüst, welches im ersten Fall ein annähernd reguläres Oktaeder ist, bei zweitem ein axial gestauchtes. Dies bekräftigt die Annahme einer ³CC-dominierten Emission. Die gemessene Quantenausbeute für [Ag(3,5-Me₂-C₅H₃N)₄][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₁₀]] beträgt 0.76 und hebt sich deutlich von den Quantenausbeuten der anderen Derivate ab. In diesem Fall wird als zentrales Strukturmotiv ein Ag^I₇-Cluster beobachtet. Diese Tatsache lässt schlussfolgern, dass die in der Peripherie der jeweiligen Silber(I)-Cluster befindlichen Ag^I-Atome nur einen geringen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften haben, da die Quantenausbeuten für [Ag₁₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₀]{(CH₃)₂CO}₂]] und [Ag(4-F₃C-C₅H₄N)₂][Ag₁₄(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₂]] im Vergleich zu [Ag(3,5-Me₂-C₅H₃N)₄][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₁₀]] deutlich geringer sind, obwohl deutlich mehr Ag^I-Atome in der Elementarzelle beobachtet werden. Auch der elektronische Einfluss der eingesetzten Pyridin-Liganden scheint aufgrund dieser Tatsache vernachlässigbar zu sein. Eine Übersicht über ausgewählte photophysikalische Daten der Komplexe ist in Tabelle 21 gezeigt.

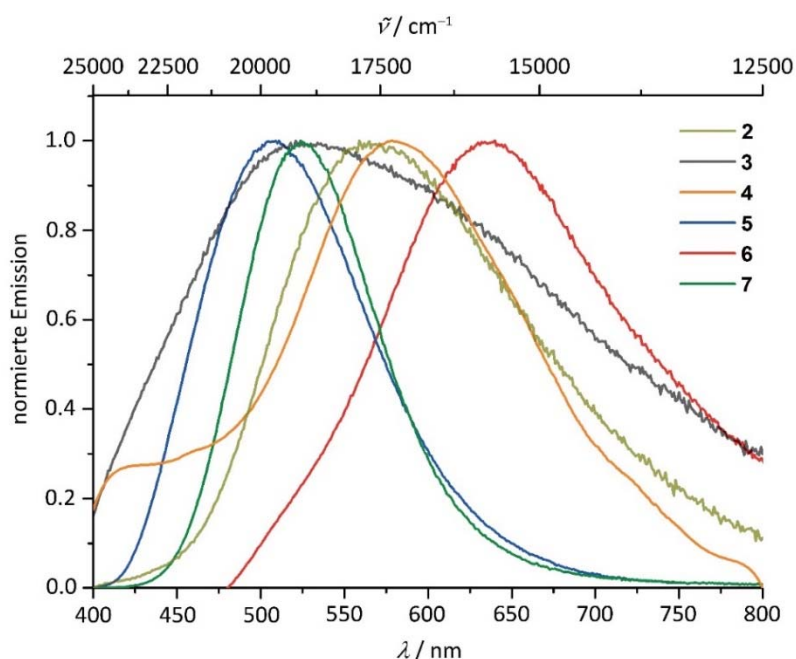


Abbildung 103: Phosphoreszenz von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ (2), $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ (3), $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}] \cdot (4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ (4), $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ (5), $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ (6) und $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2][\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ (7) bei 297 K unter Argon.^[181]

Tabelle 21: Ausgewählte photophysikalische Daten von kristallinen Proben der in Kapitel 2.3 synthetisierten Ag^I -Cluster.

| Verbindung | T [K] | λ_{Em} [nm] | Φ | τ [μs] |
|---|---------|---|---|---|
| $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ | 297 | 559 | 0.14 | 1 |
| | 77 | 544 | n.g. ^[e] | 18 |
| $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ | 297 | 521 | 0.02 | 0.2 (55), 0.8 (35), 4.5 (10) |
| | 77 | 525 | n.g. | 17 (76), 41 (23), 113 (1) |
| $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}] \cdot (4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ | 297 | 521, ^[a] 579 ^[b] | 0.09, ^[a] < 0.01 ^[b] | 0.3 (54), 2.1 (36), 5.1 (10) ns, ^[a] [^[b]] |
| | 77 | 579, 702 | n.g. | 19, ^[c] 38 ^[d] |
| $[\text{Ag}_{16}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ | 297 | 640 | < 0.01 | – |
| $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2][\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ | 297 | 524 | 0.05 | 0.8 (62), 4.5 (38) |
| $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ | 297 | 511 | 0.76 | 1.9 (40), 6.9 (60) |

[a] Fluoreszenz durch Anregung bei $\lambda_{\text{Ex}} = 480$ nm. [b] Phosphoreszenz durch Anregung bei $\lambda_{\text{Ex}} = 350$ nm. [c] $\lambda_{\text{Em}} = 579$ nm. [d] $\lambda_{\text{Em}} = 702$ nm. [e] n.g. = nicht gemessen.

Die Emissionsspektren von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ sind in Abbildung 104 gezeigt. Das Emissionsmaxima von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ weist einen Blaushift von 33 nm im Vergleich zum Maxima von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ auf. Die Geometrie der Grundgerüste ist lediglich minimal verändert, jedoch sind die Koordinationsmodi der Carboranylethynylliganden verändert, wie Tabelle 20 zu entnehmen ist. Des Weiteren ist die Anzahl der koordinierenden Lösemittelmoleküle verschieden und die Ag-Atome in der Peripherie des Oktaeders sind in $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ abstrahiert worden. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels gezeigt werden konnte ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Änderung der Geometrie des Ag^{I} -Clusters, obwohl sehr gering, der Grund für die unterschiedlichen Emissionsmaxima. Die Quantenausbeute ist mit 0.02 für beide Verbindungen sehr klein.

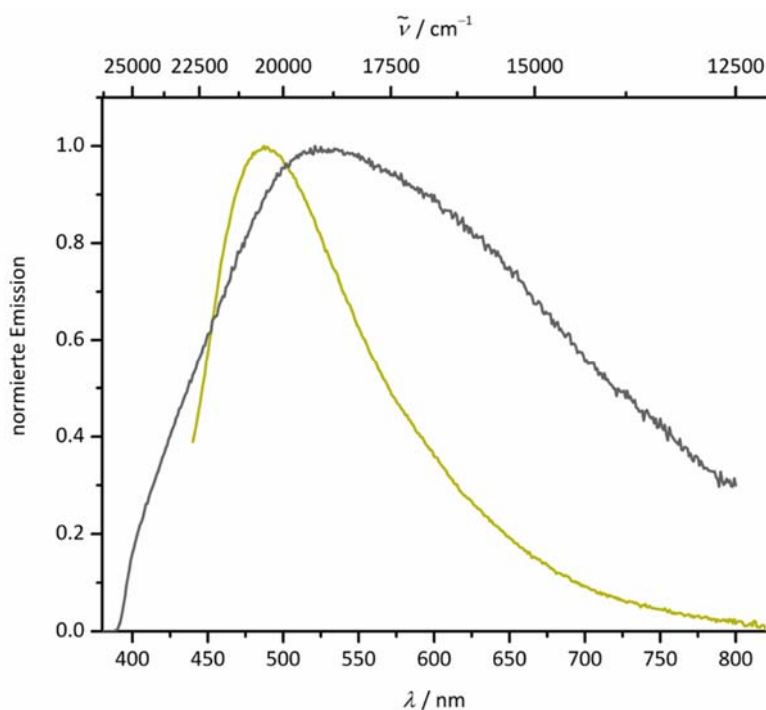


Abbildung 104: Emissionsspektren von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ (grau) und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ (grün) im Festkörper.

Tabelle 22: Ausgewählte photophysikalische Daten von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$.

| Verbindung | T [K] | λ_{Em} [nm] | Φ | τ [μs] |
|---|-------|----------------------------|--------|-----------------------------|
| $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ | 297 | 521 ^[a] | 0.02 | 0.2 (55), 0.8 (35), 4.5(10) |
| $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ | 297 | 488 ^[b] | 0.02 | n.b. ^[c] |

[a] Phosphoreszenz durch Anregung bei $\lambda_{\text{Ex}} = 370$ nm. [b] Phosphoreszenz durch Anregung bei $\lambda_{\text{Ex}} = 425$ nm. [c] n.b. = nicht bestimmt.

Bei der photophysikalischen Untersuchung der Komplexe von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ wird der Einfluss des Ag^{I} -Grundgerüsts auf die Emissionseigenschaften bestätigt. Die Emissionsspektren der drei Verbindungen sind in Abbildung 105 abgebildet. Die Komplexe zeigen drei verschiedene Emissionsmaxima. Deutlich interessanter ist an dieser Stelle allerdings die Korrelation zwischen der Quantenausbeute und der Struktur der jeweiligen Verbindung im Festkörper. Bei den in Kapitel 2.3 aufgeführten Komplexen zeichnete sich $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ mit einer unerwartet hohen Quantenausbeute von 0.76 aus. Die Korrelation mit der in diesem Fall beobachteten Struktur scheint sehr wahrscheinlich, da in diesem Fall das Ag^{I} -Grundgerüst eine pentagonale Bipyramide ist im Gegensatz zu dem häufiger beobachteten Oktaeder oder auch anderen Ag^{I} -Clustern, deren Quantenausbeuten sehr schlecht sind. Um diese Vermutung zweifelsfrei zu beantworten, kann die Quantenausbeute von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ mit der Quantenausbeute von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ verglichen werden. Im ersten Fall beträgt diese 0.23 und im zweiten 0.04, was in direkter Korrelation mit dem geometrischen Grundgerüst im Festkörper steht, da bei Erhalt der pentagonalen Bipyramide im Fall von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ eine moderate Quantenausbeute gemessen wird, während bei der

Bildung des Oktaeders, was für $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ der Fall ist, die Quantenausbeute auf 0.04 fällt (Tabelle 23).

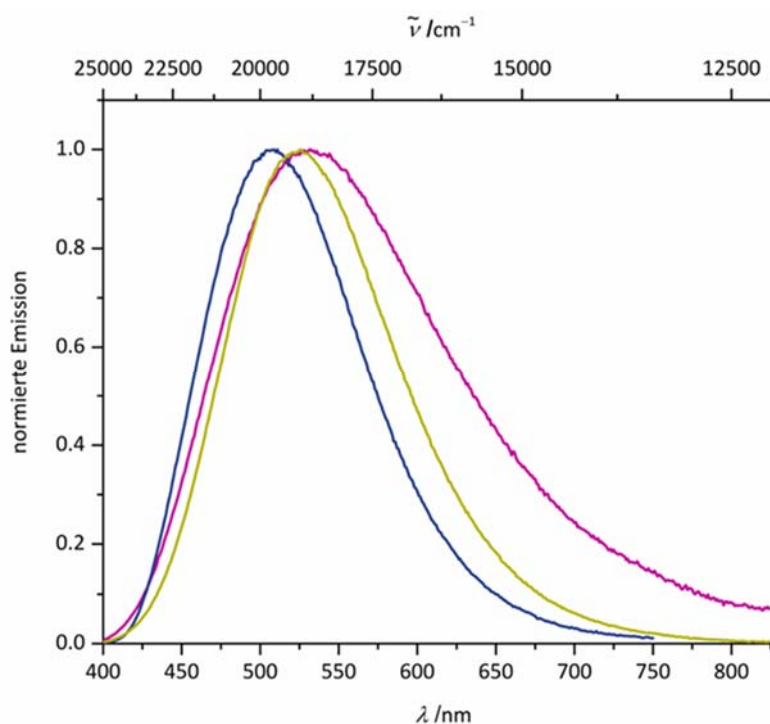


Abbildung 105: Emissionsspektren von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ (blau), $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ (grün) und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ (pink) im Festkörper.

Tabelle 23: Ausgewählte photophysikalische Daten und Ag^{I} -Grundgerüst im Festkörper von $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$.

| Verbindung | T [K] | λ_{Em} [nm] | Φ | τ [μs] | Ag^{I} -Grundgerüst |
|---|-------|----------------------------|--------|--------------------------|-------------------------------------|
| $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ | 297 | 511 ^[a] | 0.76 | 1.9 (40), 6.9 (60) | pentagonale Bipyramide |
| $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ | 297 | 524 ^[b] | 0.23 | 3.0 (46), 7.9 (54) | pentagonale Bipyramide |
| $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ | 297 | 531 ^[c] | 0.04 | 2.4 (80), 8.5 (20) | Oktaeder |

[a] Phosphoreszenz durch Anregung bei $\lambda_{\text{Ex}} = 380$ nm. [b] Phosphoreszenz durch Anregung bei $\lambda_{\text{Ex}} = 340$ nm. [c] Phosphoreszenz durch Anregung bei $\lambda_{\text{Ex}} = 365$ nm.

Die Emissionsspektren der Komplexe $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ und $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ sind in Abbildung 106 gezeigt. Hierbei ist zu erwähnen, dass $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ photolytisch instabil ist und $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ so schwach emittiert, dass keine Quantenausbeute bestimmt werden konnte. Dies zeigt, dass, obwohl die geometrische Grundstruktur des zentralen Ag^{I} -Clusters die Emissionseigenschaften am stärksten beeinträchtigt, die Verwendung von Pyridin-Derivaten als koordinierende Liganden maßgeblich für lumineszierenden Ag^{I} -Komplexe ist.

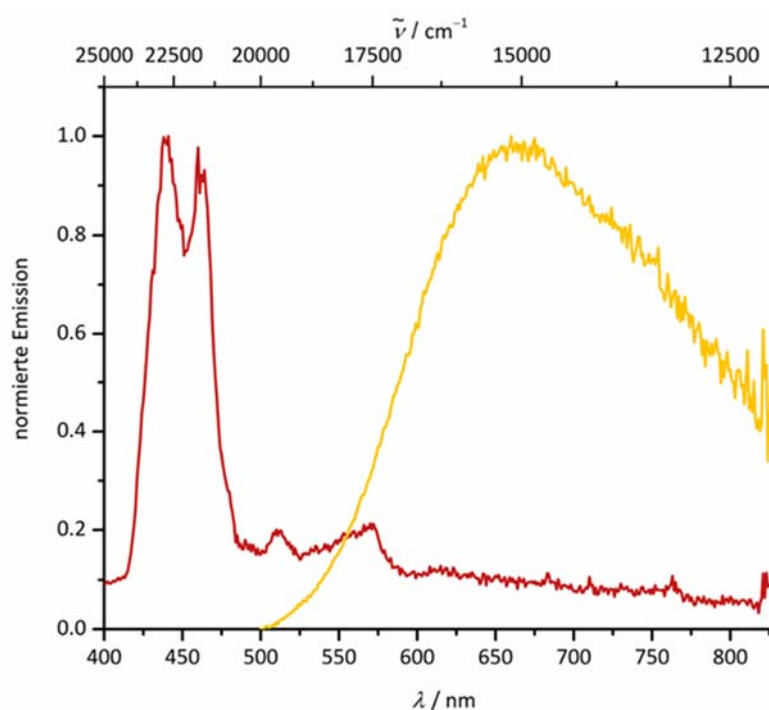
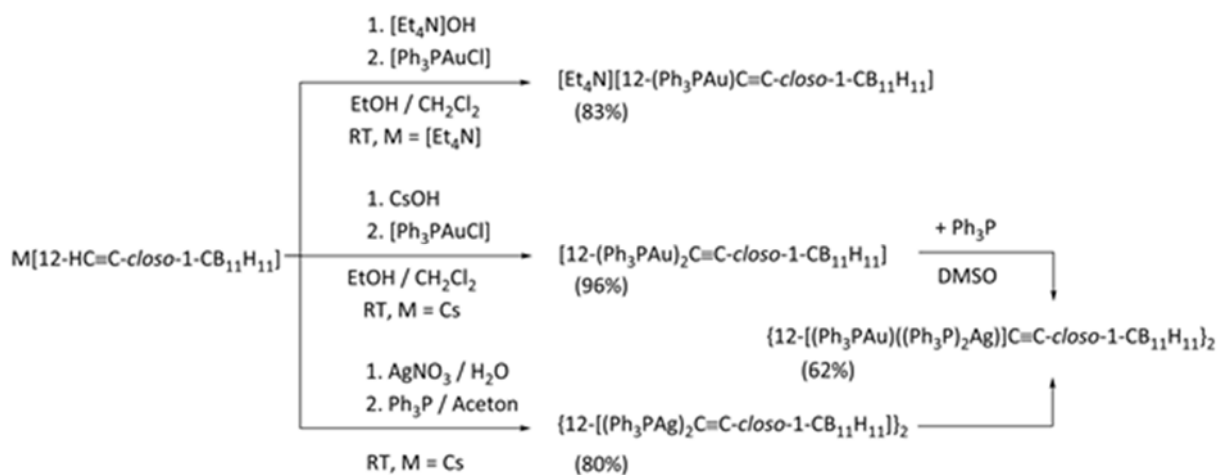


Abbildung 106: Emissionsspektrum von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ (rot) und $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})]_7((\text{CH}_3)_2\text{SO})_7\}$ (gelb) im Festkörper.

2.7 Münzmetall(I)-Komplexe mit ethynylfunktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

2.7.1 Synthesen

Ausgehend von dem $[12\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion können verschiedene Gold(I)- und Silber(I)-Komplexe hergestellt werden. Bei Arbeiten im Arbeitskreis ist bereits von dem Komplex $[n\text{Bu}_4\text{N}][12\text{-(Me}_3\text{PAu)C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{[87]}$ berichtet worden. Von $[12\text{-(Ph}_3\text{PAu)}_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ wurde überdies bereits die Struktur anhand von Kristallen bestimmt, bei denen Acetonbeziehungsweise Diethylethermoleküle eingelagert waren. Bei der Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][12\text{-(Ph}_3\text{PAu)C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ist darauf zu achten, dass nur ein Äquivalent $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ verwendet wird und schwach koordinierende Kationen wie Tetraethylammonium eingesetzt werden. Bei der Synthese des zweikernigen Gold(I)-Komplexes $[12\text{-(Ph}_3\text{PAu)}_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ hat das Kation des Eduktes keinen Einfluss und bei Verwendung von zwei Äquivalenten $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ wird ausschließlich der zweikernige Komplex gebildet. Über die Synthese von $\{\text{Ag}_2[12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_n$ und $\{12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ wurde bereits von N. Wolf im Rahmen ihrer Masterarbeit berichtet.^[165] Werden $[12\text{-(Ph}_3\text{PAu)}_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ und $\{12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ in stöchiometrischen Mengen in einem Lösemittelgemisch aus Dichlormethan und Dimethylsulfoxid vermischt, entsteht $\{12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$. Zwei Äquivalente PPh_3 müssen für einen quantitativen Umsatz zugegeben werden, um die Stöchiometrie auszugleichen (siehe Schema 28).



Schema 28: Übersicht über die im Arbeitskreis synthetisierten Au^I -, Ag^I und gemischten Au^IAg^I -Komplexe.

2.7.2 Charakterisierung

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein integrales Intensitätsmuster von eins zu fünf zu fünf zu beobachten, wobei das Signal bei -7.0 ppm dem antipodalen Boratom zugeordnet wird, das Signal bei -12.2 ppm wird den Boratomen sieben bis elf zugewiesen und das Signal bei -16.7 ppm dementsprechend den Signalen zwei bis sechs (Abbildung 107).

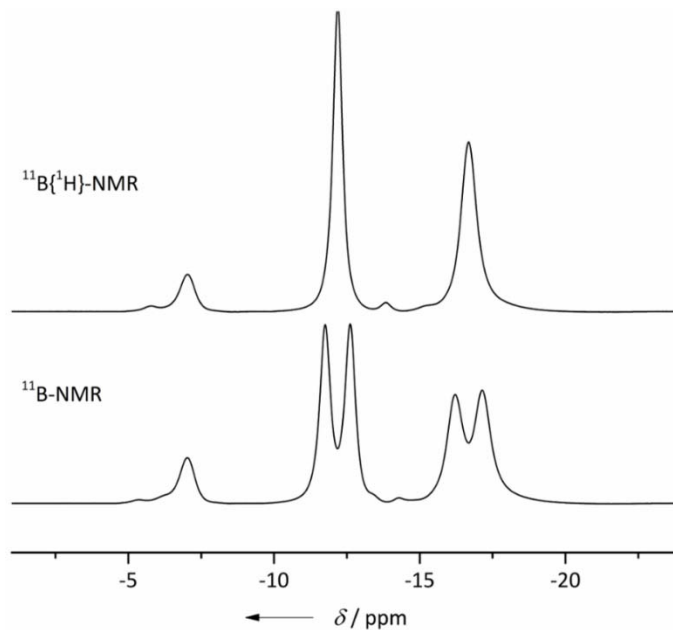


Abbildung 107: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Et}_4\text{N}][12\text{-(Ph}_3\text{PAu)C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CD_2Cl_2 .

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum werden in einem Bereich von 7.56 bis 7.42 ppm die Signale der Protonen der Phenylgruppen beobachtet. Das Signal des am Clusterkohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms wird bei 2.18 ppm detektiert (Abbildung 108).

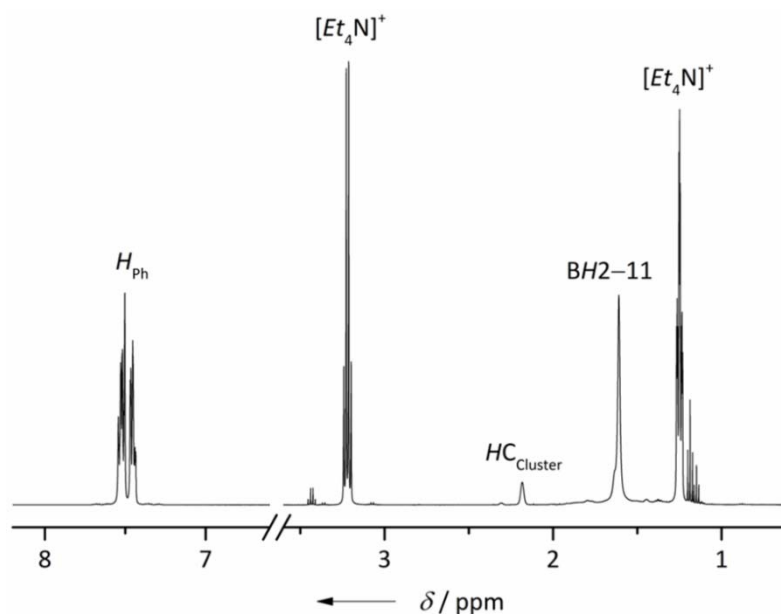


Abbildung 108: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][12\text{-(Ph}_3\text{PAu)C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CD_2Cl_2 .

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal bei 138.4 ppm dem Kohlenstoffatom der Alkinylfunktion, welcher an das antipodale Boratom gebunden ist, zugewiesen. Das Signal des terminalen Kohlenstoffatoms der Alkinylfunktion wird bei 116.6 ppm beobachtet und das Signal des Clusterkohlenstoffatoms bei 47.8 ppm (Abbildung 109).

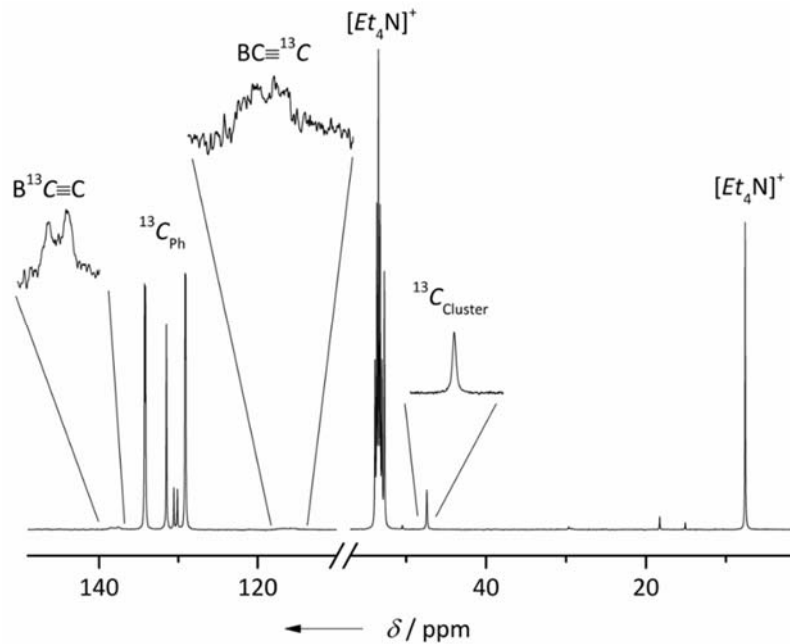


Abbildung 109: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][12\text{-(Ph}_3\text{PAu)C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CD_2Cl_2 .

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei 42.4 ppm beobachtet (Abbildung 110). Dieses Signal ist ein starkes Indiz für die Bildung eines einkernigen Goldkomplexes, bei $[1\text{-H}_2\text{N-2-(Ph}_3\text{PAu)-CC-C}_6\text{H}_4]$, auch einem einkernigen Au^{I} -Komplex, wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Signal des Phosphoratoms bei einer chemischen Verschiebung von 42.9 ppm beobachtet.^[195]

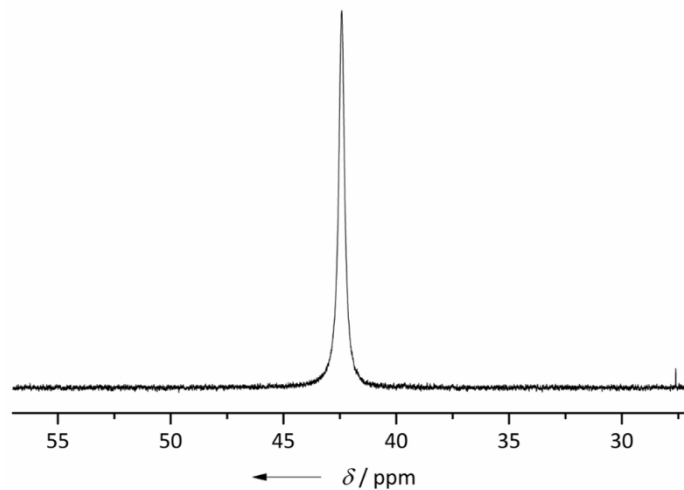


Abbildung 110: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][12-(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

Schwingungsspektroskopisch wird neben den typischen Banden für B–H-Schwingungen von 2628 bis 2458 cm^{-1} auch die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande bei 2082 cm^{-1} beobachtet (Abbildung 111).

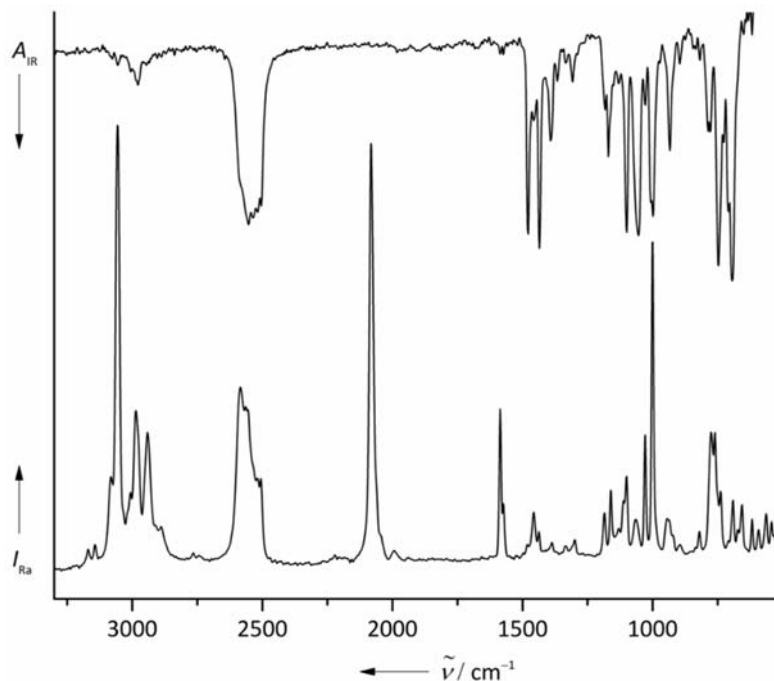


Abbildung 111: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][12-(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des am Clusterkohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von 2.32 ppm detektiert. Die Signale bei 1.83 und 1.71 ppm werden den am Borcluster gebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet (Abbildung 112).

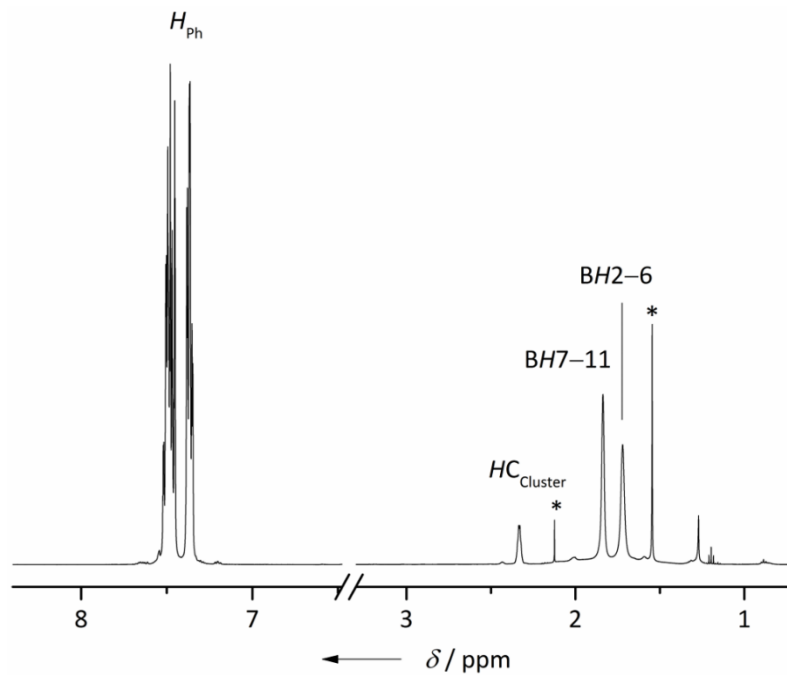


Abbildung 112: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CD_2Cl_2 . Mit Asterisk wird bei 2.12 ppm das Signal von Aceton und bei 1.56 ppm das Signal von H_2O gekennzeichnet.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei 133.0 ppm das Signal des am antipodalen Boratom gebundenen Kohlenstoffatoms der Alkinyleinheit detektiert. Das Signal des terminalen Kohlenstoffatoms der Alkinyleinheit wird bei 132.4 ppm beobachtet. Aufgrund der Überlagerung der Signale der Phenylgruppen mit den Signalen der Alkinyleinheit sind ^{13}C - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente mit sehr hohen Scanzahlen (> 50.000) durchgeführt worden, wodurch die Signale eindeutig identifiziert werden können. Die Zuordnung und das Aufspaltungsmuster der Signale der Alkinylkohlenstoffatome werden in Abbildung 113 gezeigt. Wie aus der Vergrößerung hervorgeht, spaltet das Signal des am Boratom gebundenen Kohlenstoffatoms in ein Quartett auf ($^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 90 - 100$ Hz), welches des Weiteren in ein Triplet aufspaltet ($^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) \sim 10 - 12$ Hz). Das Signal des terminalen Kohlenstoffatoms spaltet aufgrund der $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung von 65 bis 70 Hz in ein Triplet auf, welches wegen der $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung des Weiteren eine Aufspaltung als Quartett mit einer Kopplungskonstanten von 10 bis 13 Hz zeigt. Das Signal des

Clusterkohlenstoffatom wird bei einer chemischen Verschiebung von 51.8 ppm beobachtet.

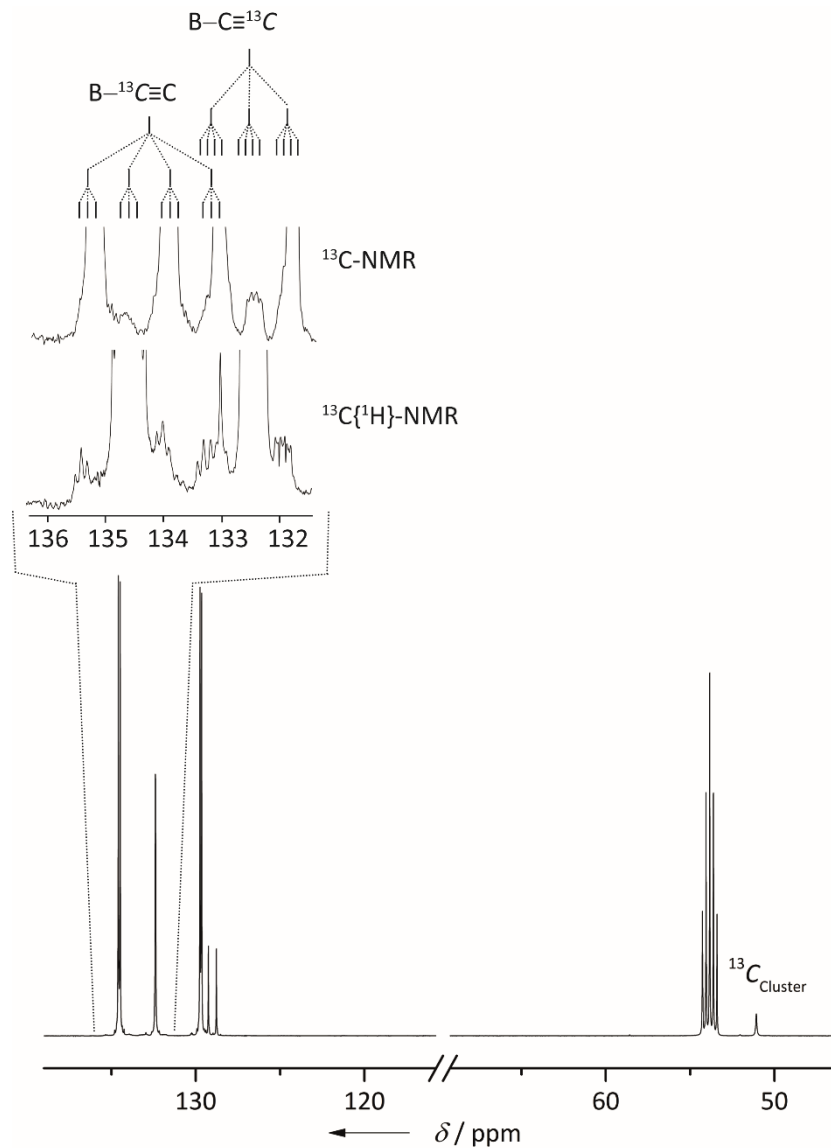


Abbildung 113: Ausschnitte aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und dem ^{13}C -NMR-Spektrum von [12-(Ph_3PAu) $_2\text{C}\equiv\text{C}$ -*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] in CD_2Cl_2 .

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des antipodalen Boratoms bei -9.40 ppm detektiert. Das Signal des unteren Borrings wird bei -12.1 ppm und das des oberen Ringes bei -16.1 ppm beobachtet (Abbildung 114).

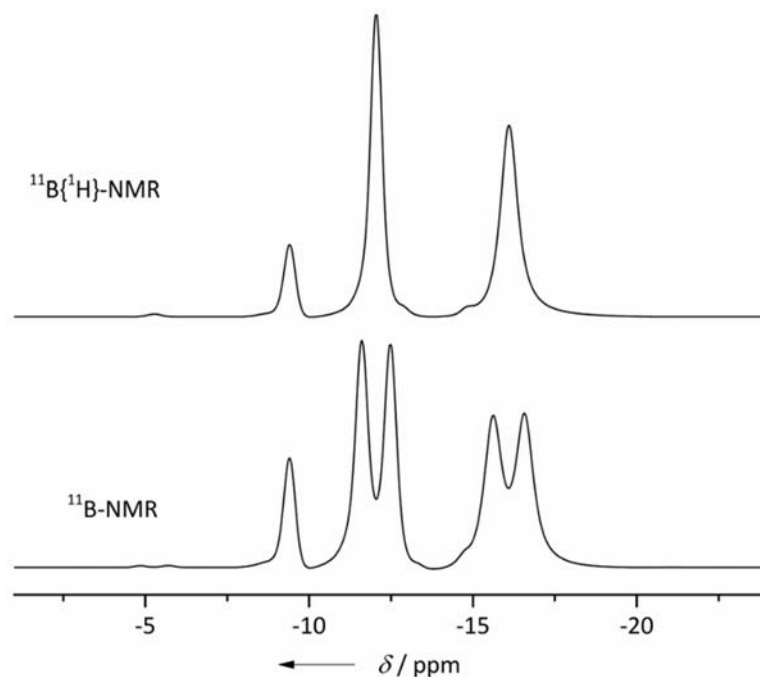


Abbildung 114: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CD_2Cl_2 .

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 36.0 ppm detektiert (Abbildung 115).

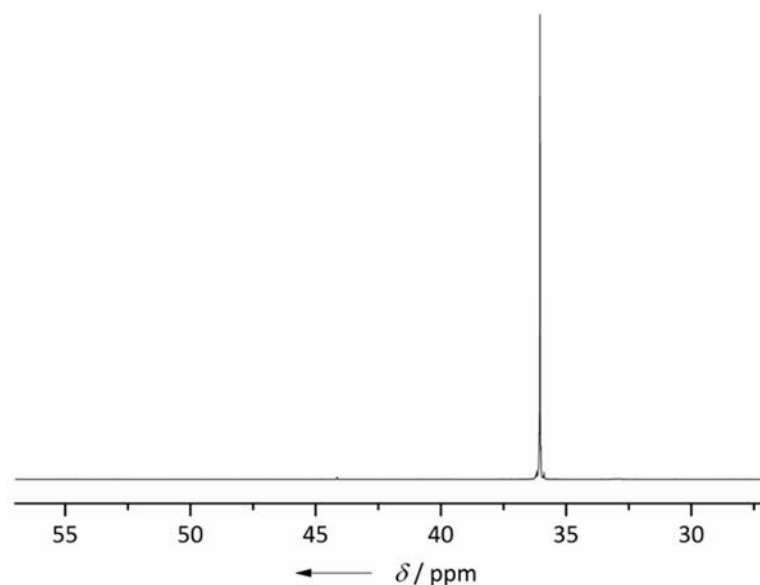


Abbildung 115: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CD_2Cl_2 .

Mittels schwingungsspektroskopischer Analysen werden bei 3056 cm^{-1} Banden der C–H-Schwingungen der Phenylgruppen registriert. In einem Bereich zwischen 2645 bis 2451 cm^{-1} wird eine breite Bande beobachtet, welche im

typischen Bereich für B–H-Schwingungen liegt. Die Bande bei 1999 cm^{-1} wird der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung zugeordnet (Abbildung 116). Die Wellenzahl der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung ist ein Maß für die Bindungsstärke der Alkynleinheit. In diesem Fall stimmt dieser Wert mit verwandten Derivaten sehr gut überein, für $\{12\text{-}[(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}\text{-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ wurde eine Wellenzahl für $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ von 1988 cm^{-1} angegeben, für $\{[12\text{-}(\text{Et}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}\text{-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ von 1985 cm^{-1} und für $[12\text{-}(i\text{Pr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}\text{-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ von 1990 cm^{-1} .^[87]

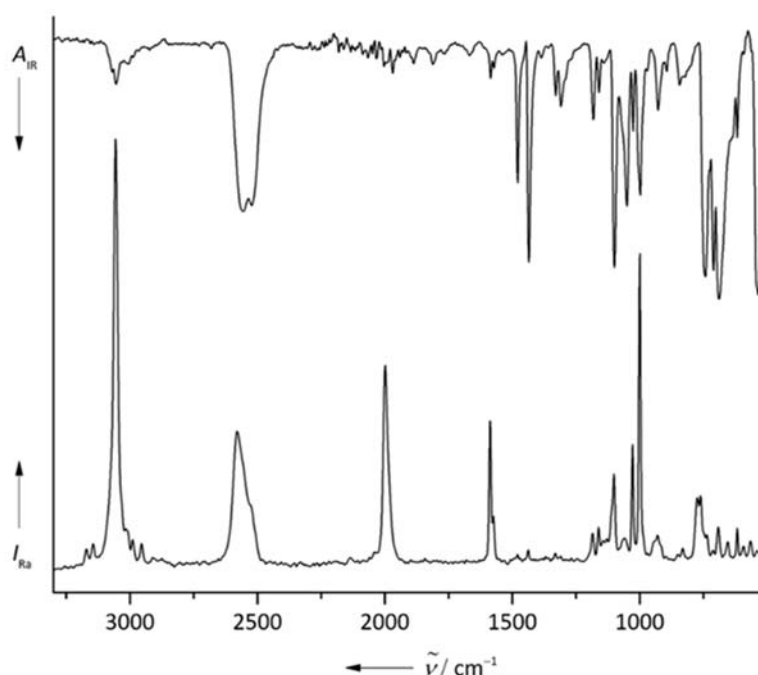


Abbildung 116: IR- und Raman-Spektrum von $[12\text{-}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}\text{-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des antipodalen Boratoms bei einer chemischen Verschiebung von -8.7 ppm beobachtet. Das Signal des oberen Borrings wird bei einer chemischen Verschiebung von -12.2 ppm registriert und das des unteren Borrings bei -16.4 ppm (Abbildung 117).

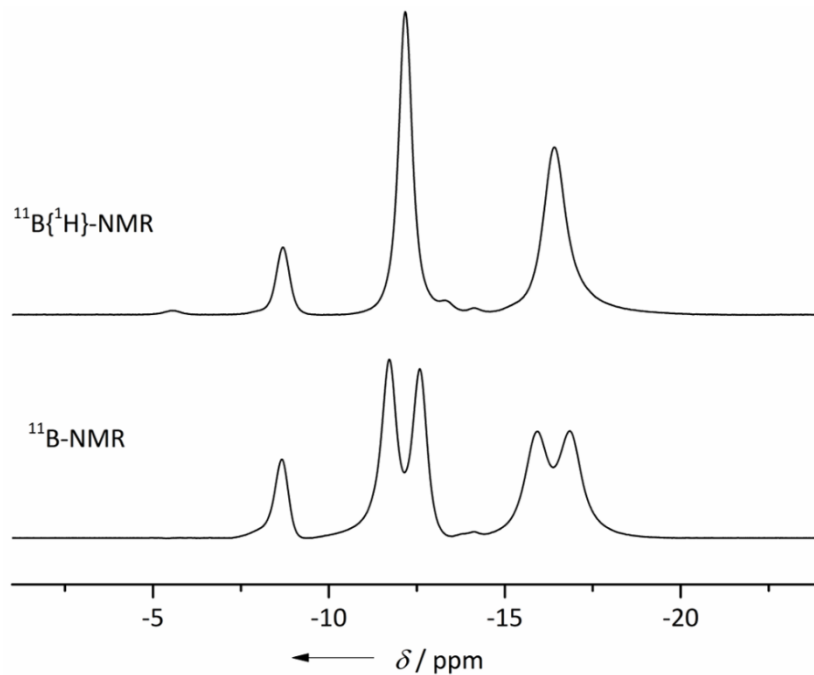


Abbildung 117: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ in CD_2Cl_2 .

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 118) wird das Signal des Wasserstoffatoms, welches an das Clusterkohlenstoffatom gebunden ist, bei 2.20 ppm beobachtet.

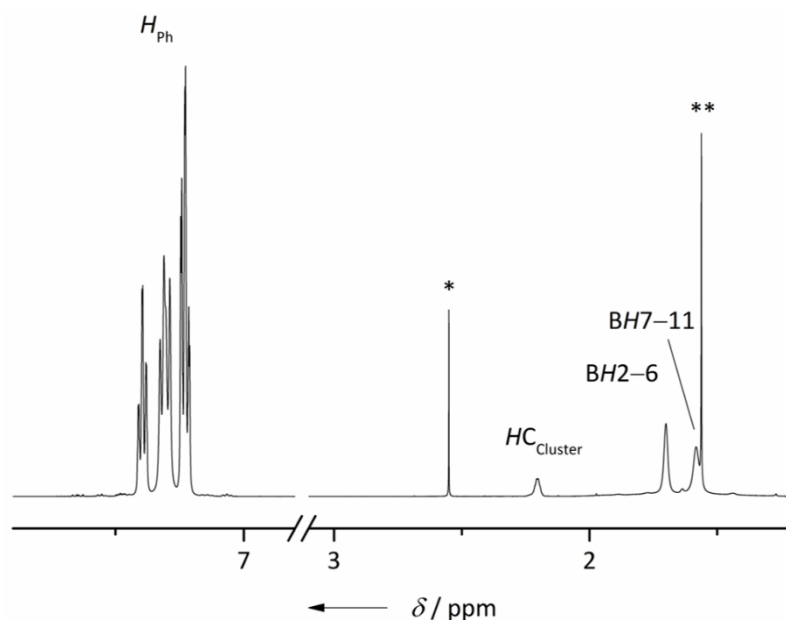


Abbildung 118: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ in CD_2Cl_2 . Mit Asterisk wird das Signal von DMSO und mit zwei Asterisken wird das Signal von H_2O gekennzeichnet.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des terminales Kohlenstoffatoms der Alkinylfunktion bei 126.1 ppm gefunden, während das Signal bei 119.5 ppm dem an das antipodale Boratom gebundenen Kohlenstoffatom der Alkinylfunktion entspricht. Das Signal des Clusterkohlenstoffatoms wird bei einer chemischen Verschiebung von 49.7 ppm beobachtet (Abbildung 119).

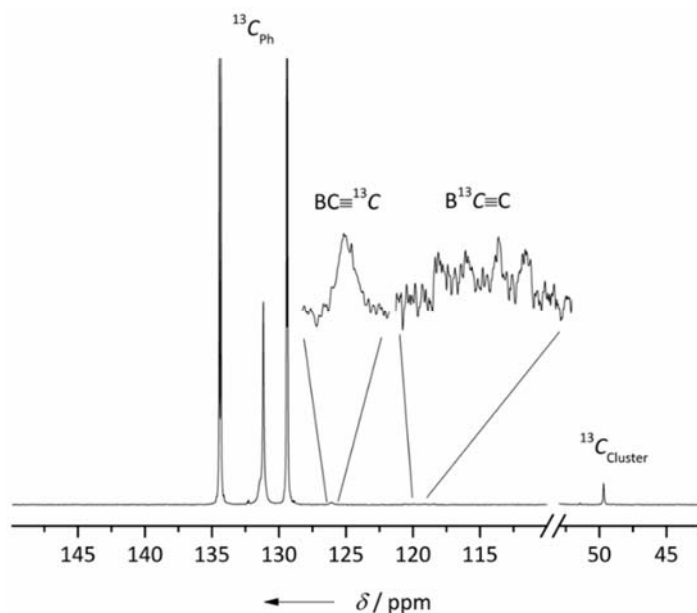


Abbildung 119: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\{12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ in CD_2Cl_2 .

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden bei Raumtemperatur zwei breite Signale bei 38.5 ppm und 7.9 ppm beobachtet (Abbildung 120).

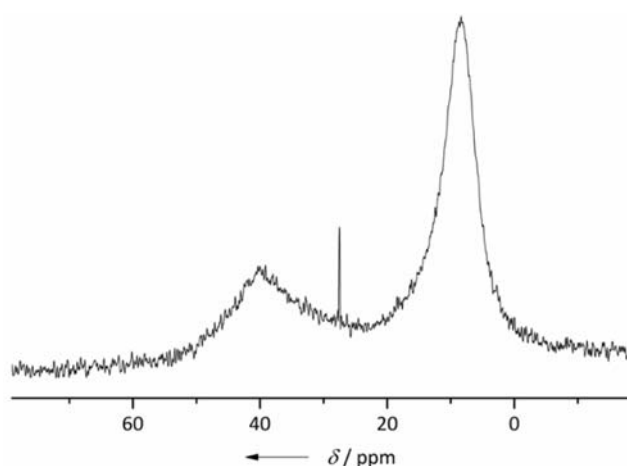


Abbildung 120: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\{12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ in CD_2Cl_2 (Spektrometerfrequenz: 202.5 MHz).

Da die sehr breiten Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ bei Raumtemperatur einen Austausch der Phosphanliganden in Lösung bedeuten können, wurden weitere NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen gemessen (Abbildung 121).

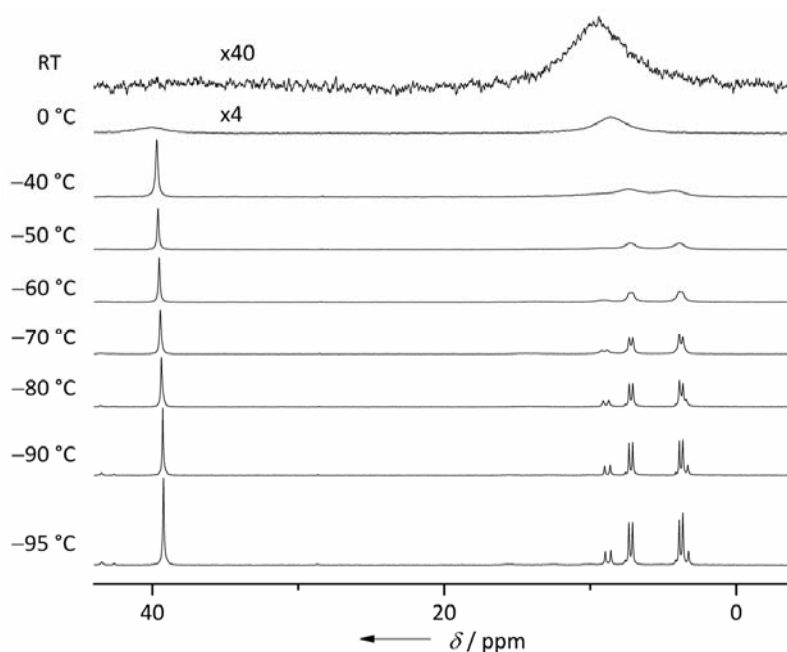


Abbildung 121: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ bei verschiedenen Temperaturen in CD_2Cl_2 (Spektrometerfrequenz: 121.5 MHz).

Die breiten Signale separieren bei tieferen Temperaturen, wobei das Signal bei etwa 40 ppm dem Phosphoratom entspricht, welches an das Goldatom koordiniert. Die Signale zwischen 0 und 10 ppm entsprechen den Phosphoratomen, die an das Silberatom koordinieren. Bei -90 °C sind drei Signalsätze für die PPh_3 -Liganden am Silber(I) zu beobachten. Diese zeigen die jeweiligen Kopplungen zu ^{109}Ag und ^{107}Ag (Abbildung 122). Die Hauptkomponente ist vermutlich $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ mit $\delta(^{31}\text{P}) = 5.5\text{ ppm}$ und $^1J(^{107}\text{Ag}, ^{31}\text{P}) = 388\text{ Hz}$ und $^1J(^{109}\text{Ag}, ^{31}\text{P}) = 447\text{ Hz}$. Die Nebenkomponekte mit der größeren Intensität bei $\delta(^{31}\text{P}) = 6.2\text{ ppm}$ weist deutlich größere Kopplungen von $^1J(^{107}\text{Ag}, ^{31}\text{P}) = 600\text{ Hz}$ und $^1J(^{109}\text{Ag}, ^{31}\text{P}) = 692\text{ Hz}$ auf. Vermutlich handelt es sich dabei um $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$, da mit zunehmender Zahl an Phosphan-Liganden $^1J(^{31}\text{P}, ^{107}\text{Ag})$ sinkt. Beispielsweise wird für den Komplex $[\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ eine Kopplung des ^{31}P -

Atoms zu ^{107}Ag von 482 Hz beobachtet und für $[\text{Ag}(\text{BF}_4)(\text{PEt}_3)]$ von 712 Hz.^[196] Im Falle von $[\text{HB}(4\text{-Br-Pyrazolyl})_3][\text{AgPPh}_3]$ beträgt die $^1J(^{31}\text{P}, ^{107}\text{Ag})$ -Kopplung 613 Hz und die $^1J(^{31}\text{P}, ^{109}\text{Ag})$ -Kopplung 707 Hz,^[197] was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Kopplungskonstanten von $\{12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{PAu})(\text{Ph}_3\text{PAG})]\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ ist. Das Signal der zweiten Nebenkomponekte ist ebenfalls in ein Dublett aufgespalten. Dieses ist aber sehr breit und eine Zuordnung ist kaum möglich.

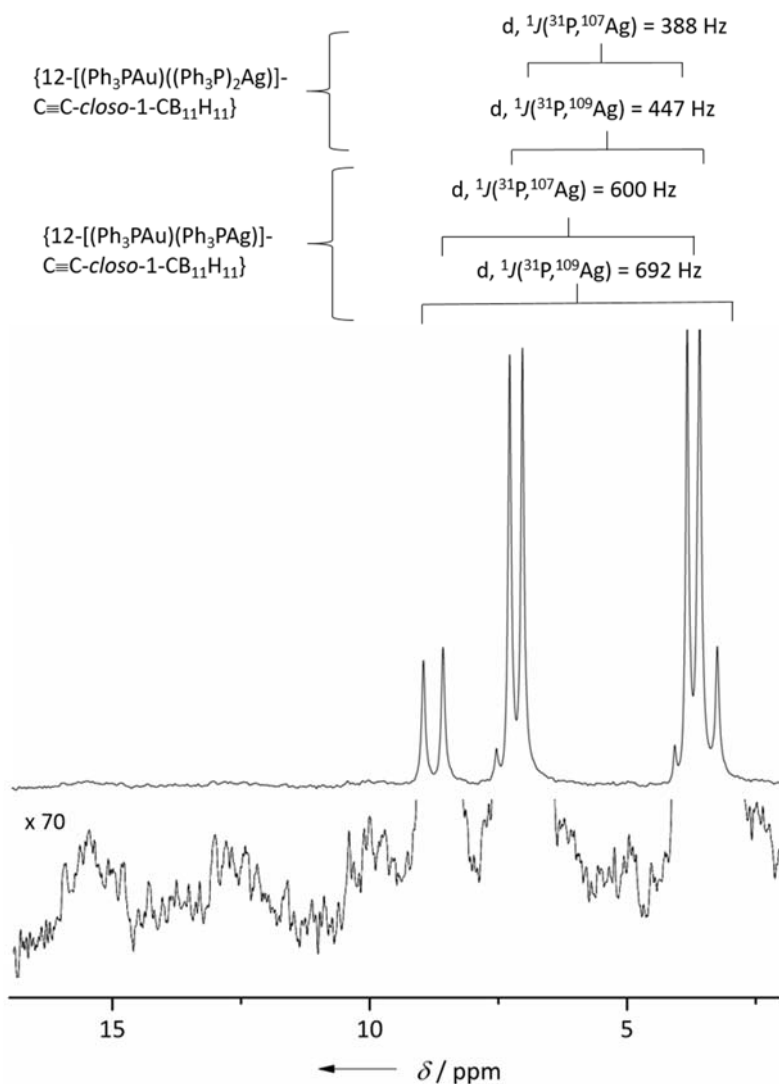


Abbildung 122: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 .

Anhand von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EXSY-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen wird die Instabilität des Komplexes in Lösung bekräftigt. Während bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Austausch im Bereich der Signale für die an Ag-Atome gebundenen Phosphoratome zu beobachten ist, ist bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ auch ein Austausch zu dem

Signal des am Gold-Atom gebundenen Phosphoratoms zu beobachten (Abbildung 123).

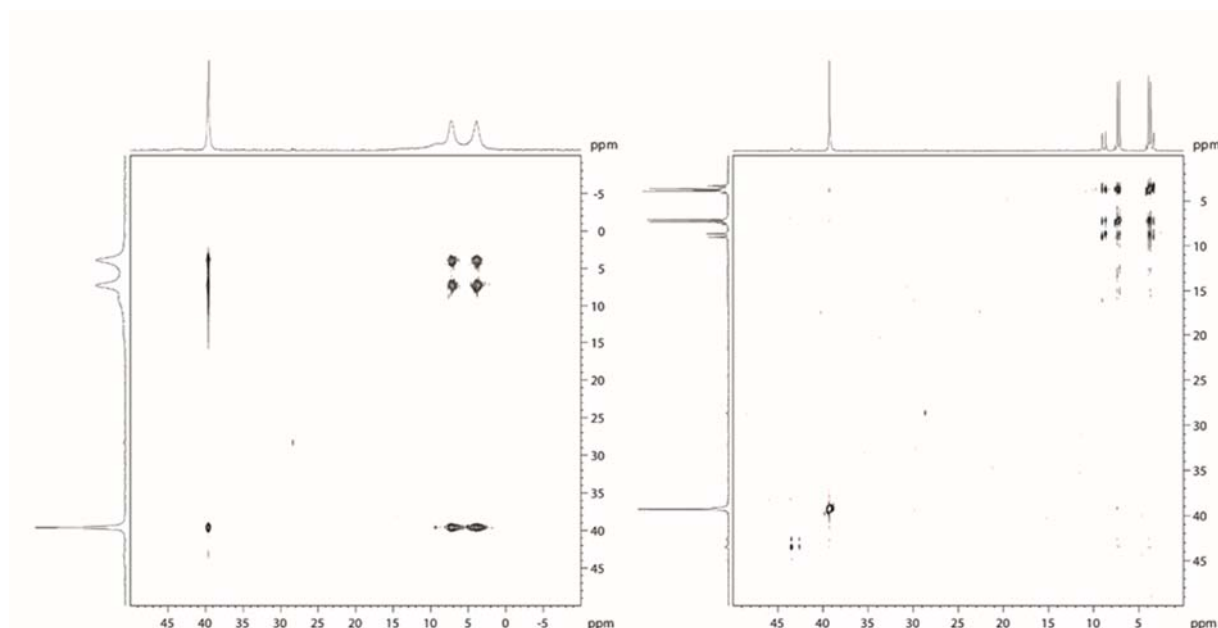


Abbildung 123: ^{31}P - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -EXSY-NMR-Spektren von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (links) und $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (rechts).

Die B–H-Schwingungsbanden sind in einem Bereich von 2637 cm^{-1} bis 2322 cm^{-1} zu finden. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande wird bei 2043 cm^{-1} beobachtet (Abbildung 124).

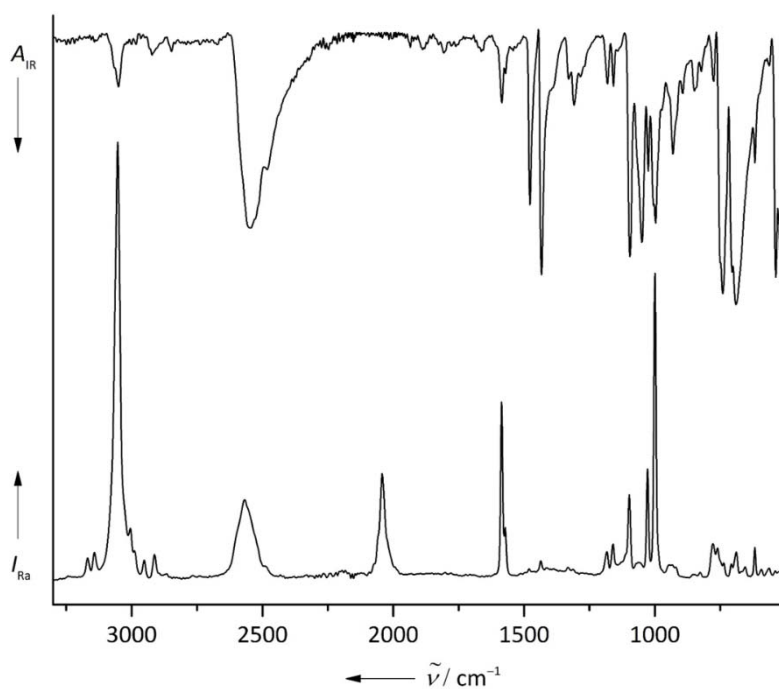


Abbildung 124: IR- und Raman-Spektrum von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$.

2.7.3 Kristallstrukturen

Durch Verdampfen einer Lösung von $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in CH_2Cl_2 an Luft werden für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Im Kristall ist pro Elementarzelle ein Lösemittelmolekül enthalten. $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$) und die Struktur im Einkristall wird in Abbildung 125 gezeigt.

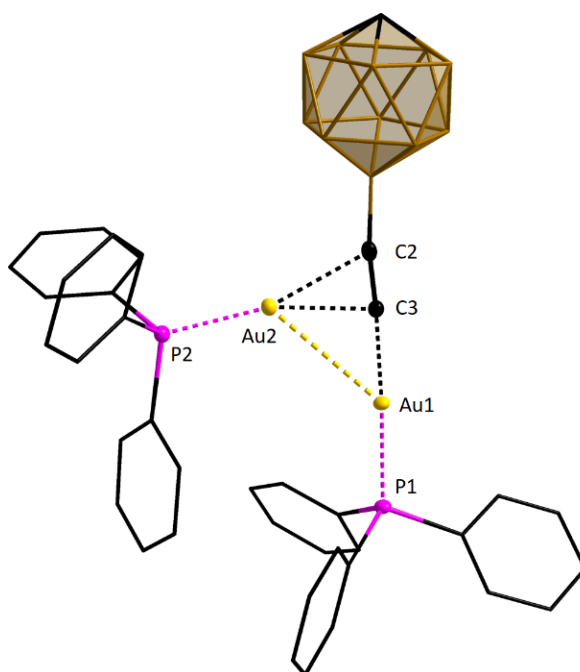


Abbildung 125: Struktur von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\cdot(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\}$ ohne Solvatmolekül im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 24 sind ausgewählte Bindungsparameter und spektroskopische Daten von $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ aufgelistet und werden mit bekannten Verbindungen verglichen, wobei eine sehr gute Übereinstimmung mit diesen festzustellen ist.

Tabelle 24: Ausgewählte spektroskopische Daten und Bindungsparameter von [12-(Ph₃PAu)₂C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und verwandten Derivaten.^[87]

| | [12-(Ph ₃ PAu) ₂ C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] | {12-[(Me ₃ PAu) ₂ C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]} ₂ | {12-[(Et ₃ PAu) ₂ C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]} ₂ | [12-(iPr ₃ PAu) ₂ C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] |
|--|--|---|---|---|
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})^{[a]}$ | 1999 | 1988 | 1985 | 1990 |
| $d(\text{C}\equiv\text{C})^{[b]}$ | 122.5(3) | 122.6(7) | 123(2) | 120.2(11) |
| $d(\text{B}-\text{C})$ | 155.1(4) | 156.0(8) | 154(2) | 154.8(11) |
| $d(\text{Au}_{\sigma}-\text{C})$ | 201.2(2) | 202.6(5) | 203.7(12) | 204.3(8) |
| $d(\text{Au}_{\pi}-\text{C}\equiv\text{C})$ | 218.41(3) | 218.6(6) | 219(2) | 218.4(8) |
| $d(\text{BC}-\text{Au}_{\pi})$ | 234.6(2) | 229.0(6) | 231.3(15) | 230.8(7) |
| $d(\text{AuC}-\text{Au}_{\pi})$ | 218.7(2) | 225.1(6) | 224(2) | 222.2(8) |
| $d(\text{Au}_{\sigma}-\text{P})$ | 226.85(7) | 228.2(2) | 228.1(4) | 229.2(2) |
| $d(\text{Au}_{\pi}-\text{P})$ | 224.81(6) | 225.9(2) | 226.5(6) | 226.6(2) |
| $d(\text{Au}_{\sigma}-\text{Au}_{\pi})_{\text{intra}}$ | 310.25(5) | 341.20(4)/341.77(4) | 356.50(7)/359.86(9) | 328.80(5) |
| $\delta(^{11}\text{B})\text{B}12^{[c]}$ | -9.4 | -8.7 | -8.9 | -8.9 |
| $\delta(\text{B}-^{13}\text{C}\equiv\text{C})$ | 133.0 | 130.2 | n.o. | n.o. |
| $\delta(\text{B}-\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ | 132.4 | 128.8 | n.o. | n.o. |
| $\delta(^{31}\text{P})$ | 36.0 | -10.36 | 34.5 | 66.6 |
| $\Delta[\delta(\text{B}7-11)-\delta(\text{B}2-6)]$ | 4.5 | 4.2 | 4.0 | 4.2 |

[a] ν in cm^{-1} [b] d in pm [c] δ in ppm.

Aus einer Lösung von {12-[(Ph₃PAu)((Ph₃P)₂Ag)]C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁} in Dimethylsulfoxid werden Kristalle erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. {12-[(Ph₃PAu)((Ph₃P)₂Ag)]C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁} kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pca*2₁ mit *Z* = 8. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 25 aufgeführt. Die Struktur im Kristall ist in Abbildung 126 gezeigt.

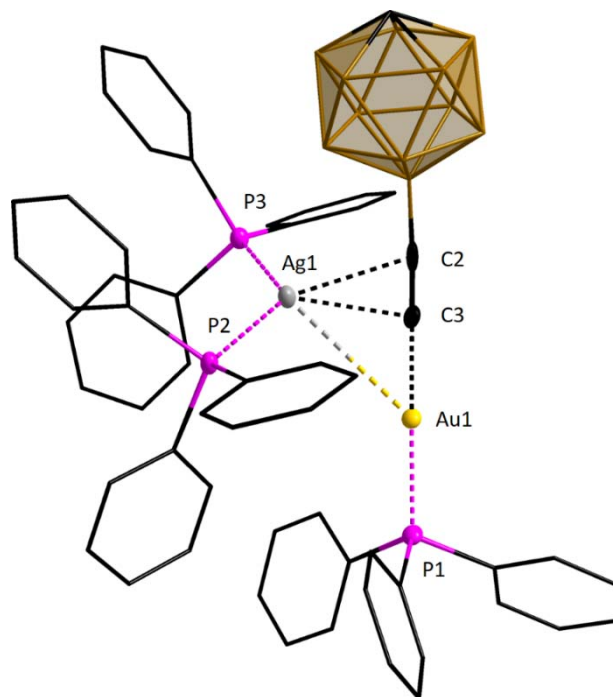


Abbildung 126: $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ im Kristall
(Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

2.7.4 Vergleich der Strukturen von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$

Bereits in einer im Arbeitskreis durchgeführten Masterarbeit konnte die Struktur von $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ ermittelt werden.^[165] Hierbei ist im Kristall ein Benzolmolekül pro Elementarzelle in der Struktur eingelagert. Im Rahmen dieser Arbeit konnten weitere Kristalle von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, wobei in einem Fall Dimethylsulfoxid in der Elementarzelle eingelagert ist, im anderen Fall ein Benzolmolekül und ein Acetonitrilmolekül. $\{[12-[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2 \cdot ((\text{CH}_3)_2\text{SO})\}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$ und $\{[12-[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})\}$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Strukturen der Verbindungen im Kristall sind in Abbildung 127 gezeigt. Die Ag...Ag-Abstände von $\{[12-[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\}$ liegen in einem Bereich von 333.35(2) pm bis 374.46(6) pm, die von $\{[12-[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2 \cdot ((\text{CH}_3)_2\text{SO})\}$ in einem Bereich von 323.68(4) pm bis 378.96(5) pm und die Mittelwerte der Ag...Ag-Abstände von $\{[12-[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-$

$\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6) \{12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{P}\text{Ag})_2\text{C}\equiv\text{C}\text{-}closo\text{-}1\text{-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]]_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})\}$ erstrecken sich von 331.91(3) bis 368.84(3) pm. Die Atomabstände weichen nur unwesentlich voneinander ab.

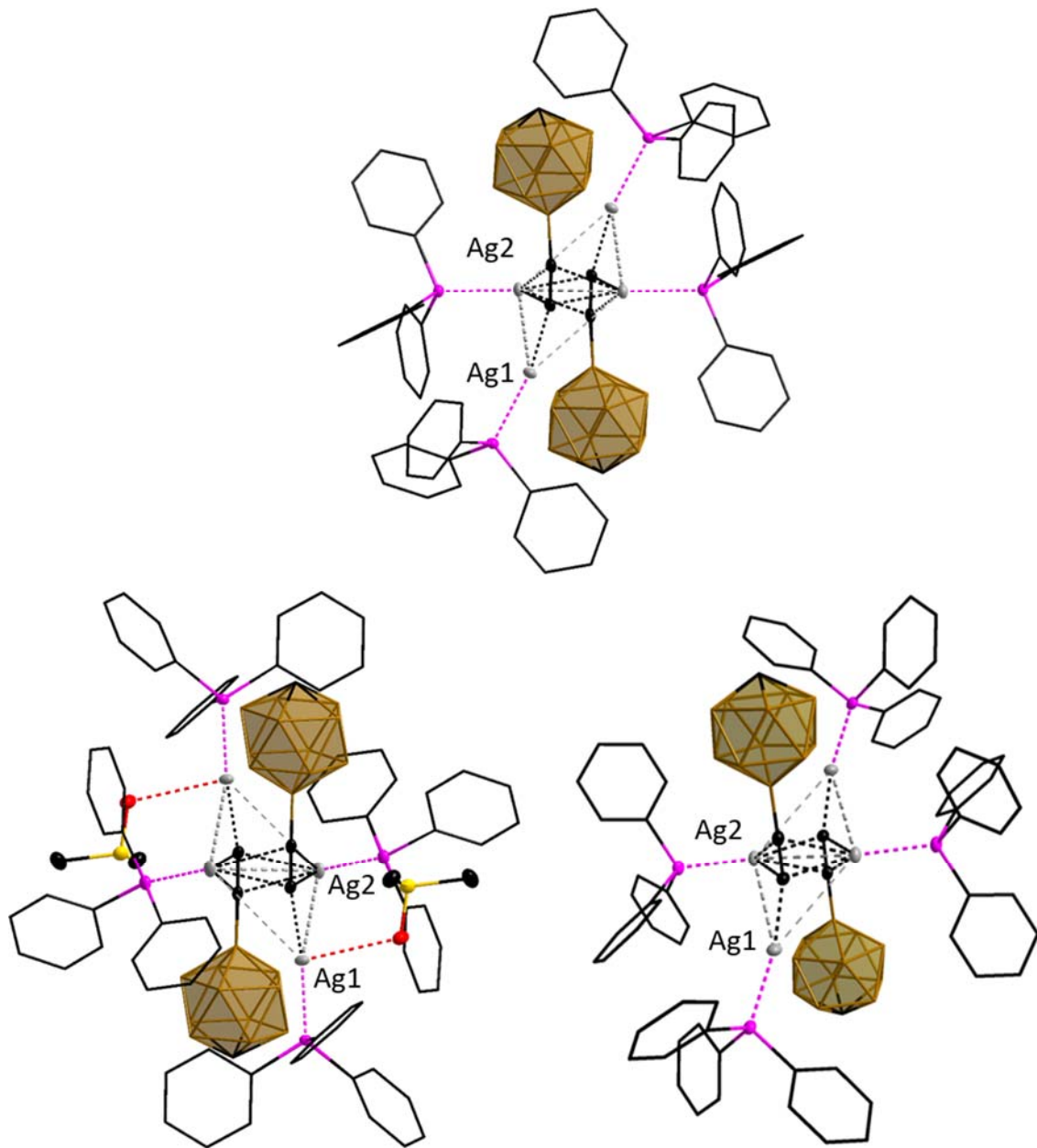


Abbildung 127: $[[12\text{-}(\text{Ph}_3\text{P}\text{Ag})_2\text{C}\equiv\text{C}\text{-}closo\text{-}1\text{-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)^{[165]}$, $[[12\text{-}(\text{Ph}_3\text{P}\text{Ag})_2\text{C}\equiv\text{C}\text{-}closo\text{-}1\text{-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]]_2 \cdot ((\text{CH}_3)_2\text{SO})$ und $[[12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{P}\text{Ag})_2\text{C}\equiv\text{C}\text{-}closo\text{-}1\text{-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]]_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

2.7.5 Vergleich der verschiedenen Gold(I)- und Silber(I)-Komplexe

In diesem Kapitel werden die vier Komplexe, die ausgehend von Carboranylethynyl-Liganden und den entsprechenden Ag^{I} - und Au^{I} -Triphenylphosphanfragmenten, die bis dato synthetisiert worden sind, verglichen. In Anbetracht der einzelnen Atomabstände, die in Tabelle 25 aufgeführt sind, sind keine signifikanten Unterschiede der Derivate untereinander auszumachen. Deutlich markanter ist die jeweils beobachtete Lage von $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$. Für den einkernigen Goldkomplex $[\text{Et}_4\text{N}][12-(\text{Ph}_3\text{PAu})-\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ wird eine Bande bei 2082 cm^{-1} beobachtet. Dies bedeutet, dass die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in diesem Fall die größte Kraftkonstante und so, im Vergleich zu den anderen Derivaten, die stärkste Bindung aufweist. Die Komplexe $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ und $\{[12-(\text{AgPPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ markieren mit der Lage von $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ bei etwa 2000 cm^{-1} die schwächsten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen. $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ liegt mit 2043 cm^{-1} zwischen den Werten von $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ für den einkernigen Au^{I} -Komplex und dem dinuklearen Au^{I} - sowie Ag^{I} -Komplex.

Tabelle 25: Übersicht über ausgewählte Bindungsparameter und spektroskopische Daten der verschiedenen Gold(I)- und Silber(I)-Komplexe.

| | [Et ₄ N][12-(Ph ₃ PAu)C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] | [12-(Ph ₃ PAu) ₂ C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] | {12-[(Ph ₃ P)Ag] ₂ C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ₂ } ^[165] | {12-[(Ph ₃ PAu)-(Ph ₃ P) ₂ Ag]-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ } |
|---|---|--|--|---|
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ^[a] | 2082 | 1999 | 2003 | 2043 |
| $d(\text{C}\equiv\text{C})$ ^[b] | – | 1.225(3) | 1.220(3) | 1.217(10) |
| $d(\text{B}-\text{C})$ | – | 1.551(4) | 1.553(3) | 1.554(10) |
| $d(\text{Au}\sigma-\text{C})$ | – | 2.012(2) | – | 1.999(7) |
| $d(\text{Ag}\sigma-\text{C})$ | – | – | 2.084(2) | – |
| $d(\text{Au}\pi-\text{C}\equiv\text{C})$ | – | 2.1841(3) | – | – |
| $d(\text{Ag}\pi-\text{C}\equiv\text{C})$ | – | – | 2.3624(3) | 2.3734(4) |
| $d(\text{Au}\sigma-\text{P})$ | – | 2.2685(7) | – | 2.280(2) |
| $d(\text{Au}\pi-\text{P})$ | – | 2.2481(6) | – | – |
| $d(\text{Ag}\sigma-\text{P})$ | – | – | 2.3774(6) | – |
| $d(\text{Ag}\pi-\text{P})$ | – | – | 2.3941(6) | 2.450(2)/2.478(2) |
| $d(\text{Au}\sigma-\text{Au}\pi)$ _{intra} | – | 3.1025(5) | – | – |
| $d(\text{Au}\sigma-\text{Ag}\pi)$ _{intra} | – | – | – | 3.3720(6) |
| $d(\text{Ag}\sigma-\text{Ag}\pi)$ _{intra} | – | – | 3.3335(6) | – |
| $d(\text{Ag}\sigma-\text{Ag}\sigma)$ _{inter} | – | – | 6.2326(6) | – |
| $d(\text{Ag}\pi-\text{Ag}\pi)$ _{inter} | – | – | 3.3800(5) | – |
| $d(\text{Ag}\sigma-\text{Ag}\pi)$ _{inter} | – | – | 3.7447(6) | – |
| $\delta(^{11}\text{B})\text{B}12$ ^[c] | –7.0 | –9.4 | –8.1 | –8.7 |
| $\delta(\text{B}-^{13}\text{C}\equiv\text{C})$ | 138.4 | 133.0 | 110.1 | 119.5 |
| $\delta(\text{B}-\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ | 116.6 | 132.4 | 100.5 | 126.1 |
| $\delta(^{31}\text{P})$ | 42.4 | 36.0 | 10.1 | 38.5/7.9 |
| $\Delta[\delta(\text{B}7-11)-\delta(\text{B}2-6)]$ | 4.5 | 4.0 | 4.5 | 4.2 |

[a] ν in cm⁻¹ [b] d in pm [c] δ in ppm.

In Abbildung 128 wird ein Überblick über die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der einzelnen Gold(I)- und Silber(I)-Derivate bei Raumtemperatur in Lösung gegeben. Das Signal des Phosphoratoms des einkernigen Gold(I)-Komplexes [Et₄N][12-(Ph₃PAu)C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] wird bei einer chemischen Verschiebung von 42.4 ppm beobachtet, während sich die chemische Verschiebung ändert, sobald die Alkynylgruppe mit einem zweiten [(Ph₃P)Au]⁺-Fragment versehen wird. Daher wird für [12-(Ph₃PAu)₂C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] das Signal des Phosphoratoms bei einer chemischen Verschiebung von 36.0 ppm beobachtet. Das Signal der Phosphoratome des Ag^I-Komplexes {[12-(Ph₃P)Ag]₂C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]₂} wird wiederum bei einer chemischen Verschiebung von 10.1 ppm verzeichnet. Die breiten Signale der Phosphoratome von {12-[(Ph₃PAu)((Ph₃P)₂Ag)]-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁} sind mit den jeweiligen Lagen der Signale für [12-(Ph₃PAu)₂C≡C-*closo*-

1-CB₁₁H₁₁] und {[12-(Ph₃PAg)₂C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]}₂ mit 38.5 und 7.9 ppm vergleichbar. Im ³¹P-VACP/MAS-NMR-Spektrum von [Et₄N][12-(Ph₃PAu)C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] wird eine Kopplung des Signals des Phosphoratoms zu ¹⁹⁷Au beobachtet. Das dazugehörige Signal spaltet nicht wie erwartet in ein Quartett auf, sondern es werden drei Linien mit unterschiedlicher Intensität beobachtet, was an der Quadrupolwechselwirkung und der langsameren Relaxation von ¹⁹⁷Au im Vergleich zu ³¹P liegt.^[198, 199] Für [12-(Ph₃PAu)₂C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] werden fünf Linien beobachtet, wobei die Signale möglicherweise überlagern und deshalb, genauso wie für [Et₄N][12-(Ph₃PAu)C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁], je drei Linien pro Signal des jeweiligen Phosphoratoms beobachtet werden. Im ³¹P-VACP/MAS-NMR-Spektrum von {12-[(Ph₃PAu)((Ph₃P)₂Ag)]-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁}} werden bei etwa 40 ppm zwei Signale beobachtet, die den an Gold gebundenen Phosphoratomen zuzuordnen sind. Die zwei Signale sind der Packung im Einkristall geschuldet, da in der Elementarzelle zwei unabhängige Formeleinheiten zu beobachten sind. Diese Tatsache erklärt auch das komplexe Signal im Bereich für die an Silber gebundenen Phosphoratome. Hier ist zum einen eine Kopplung zu ¹⁰⁷Ag und ¹⁰⁹Ag zu erwarten und wie eben erwähnt je zwei Signalsätze pro Phosphoratom, was in einem komplexen Signal resultiert. Auch die Ausrichtung des mikrokristallinen Materials kann dieses komplexe Signal beeinträchtigen.^[200] Im ³¹P-VACP/MAS-NMR-Spektrum von {12-[(Ph₃PAg)₂C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]}₂ sind zwei Signale zu beobachten, die den jeweiligen Phosphoratomen, die *end-on* und *side-on* an die Alkinyleinheit gebunden sind, entsprechen. Diese spalten jeweils in ein Dublett auf und die ¹J(³¹P, ¹⁰⁹Ag)-Kopplung von 536 Hz ist vergleichbar mit verwandten Derivaten wie Ag[P(*m*-Tolyl)₃]₂ (¹J(³¹P, ¹⁰⁹Ag) = 517 Hz).^[201]

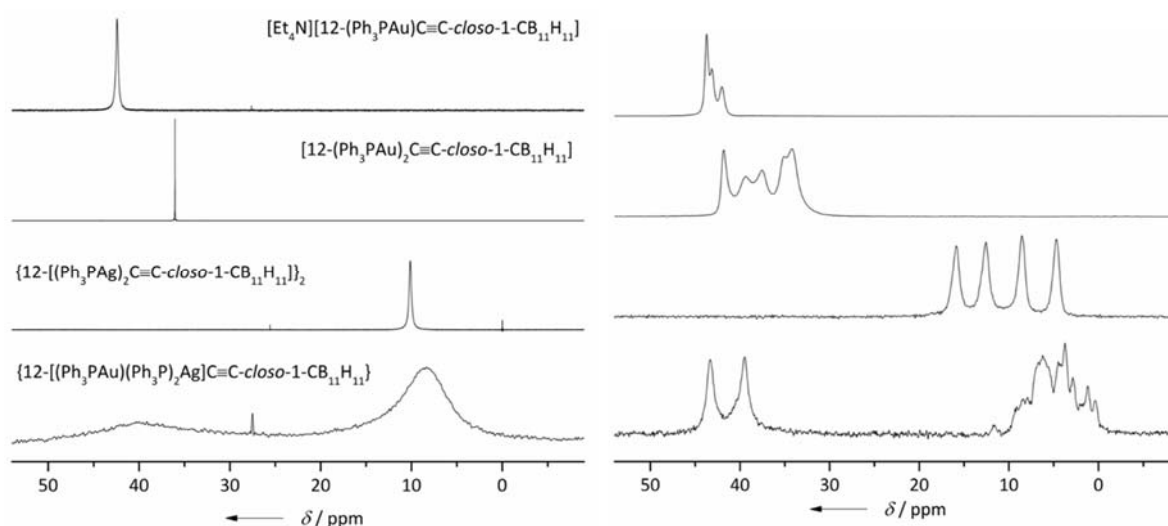


Abbildung 128: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Et}_4\text{N}][12-(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$, $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$, $\{12-[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}]_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2$ ^[165] und $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ in Lösung (links) und im Festkörper (rechts).

2.7.6 ^1H -DOSY-NMR-Messungen ausgewählter Münzmetall(I)-Komplexe

In Tabelle 26 sind Daten von ^1H -DOSY-NMR-Messungen der Verbindungen $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$, $\{12-[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}]_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2$, $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ und dem Anion $[12-\text{HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ aufgelistet. Im Falle der homonuklearen Münzmetallkomplexe werden die Strukturen je zweier unterschiedlicher Festkörperstrukturen mit verschiedenen Lösemittelmolekülen im Kristall herangezogen. Im Falle des Anions $[12-\text{HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ist das Verhältnis der Radien aus der Struktur im Festkörper und dem hydrodynamischen Radius 0.89. Dies liegt vermutlich daran, dass die Volumina der Moleküle mit Solvathülle in Lösung größer sind als im Festkörper. Die Verhältnisse für die dinuklearen Goldkomplexe liegen alle in einem ähnlichen Bereich und in der Größenordnung, wie es auch für das Anion $[12-\text{HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ beobachtet wird. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass diese Komplexe in Lösung als Dimere, ähnlich der Struktur im Festkörper, vorliegen. Anders verhält es sich für den Ag^I-Komplex. Dieser liegt im Festkörper als tetranuklearer Ag^I-Cluster vor, allerdings sind die Verhältnisse der Radien bei etwa 1.13. Für den dimeren Komplex liegen sie hingegen bei circa

0.85, was dafür spricht, dass der Ag^{I}_4 -Cluster in Lösung zumindest teilweise aufgebrochen, eventuell als $[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ vorliegt.

Bei $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ weichen die Diffusionskonstanten für die PPh_3 -Liganden und den Borcluster deutlich voneinander ab (Tabelle 26). Ferner sind die hydrodynamischen Radien von 6.32 Å für die PPh_3 -Liganden und 6.73 Å für den Cluster deutlich kleiner als der aus den Strukturdaten abgeschätzte Radius von 6.85 Å. Die entsprechenden Radienverhältnisse von 1.08 und 1.02 deuten auf dynamisches Verhalten, analog zu den temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Spektren in Abbildung 121 hin. $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ ist in Lösung nicht stabil sondern ist in kleinere Fragmente, z.B. $[\text{12-Ph}_3\text{PAu-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ und $\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}^+$, aufgebrochen.

Tabelle 26: ^1H -DOSY-NMR-Daten ausgewählter Münzmetall(I)-Komplexe und $[\text{12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$.

| Verbindung | Diffusionskonstante [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] | Hydrodynamischer Radius [Å] | Radius aus Struktur [Å] | Radienverhältnisse |
|--|--|-----------------------------|--|---|
| $[\text{12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ | 3.24247×10^{-10} | 4.01 | 3.56 | 0.89 |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}] \cdot (\text{Et}_2\text{O})\}^{\text{[a]}}$ | 1.60717×10^{-10} | 6.82 | 6.09 | 0.89 |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}] \cdot (\text{Et}_2\text{O})\}^{\text{[b]}}$ | 1.62124×10^{-10} | 6.77 | 6.09 | 0.90 |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)\}^{\text{[a]}}$ | 1.60717×10^{-10} | 6.82 | 6.13 | 0.90 |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)\}^{\text{[b]}}$ | 1.62124×10^{-10} | 6.77 | 6.13 | 0.91 |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}] \cdot ((\text{CD}_3)_2\text{SO})_2\}^{\text{[a]}}$ | 1.59885×10^{-10} | 6.85 | 7.68 ^[c] /5.79 ^[d] | 1.12 ^[c] / 0.85 ^[d] |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}] \cdot ((\text{CD}_3)_2\text{SO})_2\}^{\text{[b]}}$ | 1.62124×10^{-10} | 6.77 | 7.68 ^[c] /5.79 ^[d] | 1.13 ^[c] / 0.86 ^[d] |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2\}^{\text{[a]}}$ | 1.59885×10^{-10} | 6.85 | 7.69 ^[c] /5.79 ^[d] | 1.12 ^[c] / 0.85 ^[d] |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2\}^{\text{[b]}}$ | 1.62124×10^{-10} | 6.77 | 7.69 ^[c] /5.79 ^[d] | 1.14 ^[c] / 0.86 ^[d] |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}^{\text{[a]}}$ | 1.76064×10^{-10} | 6.32 | 6.85 | 1.08 |
| $\{[\text{12}-(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}^{\text{[b]}}$ | 1.63268×10^{-10} | 6.73 | 6.85 | 1.02 |

[a] Diffusionskonstante wird im Bereich für die Signale der aromatischen Protonen bestimmt.

[b] Diffusionskonstante wird im Bereich für die Signale der Protonen des Borclusters bestimmt.

[c] Dimer. [d] Monomer.

2.7.7 Lumineszenz der Münzmetallkomplexe

Die dinuklearen Münzmetallkomplexe lumineszieren bei Bestrahlung mit UV-Licht. Das Emissionsmaximum der Verbindung $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ liegt bei 381 nm, das von $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ zeigt im Vergleich dazu eine bathochrome Verschiebung von 46 nm und liegt bei 427 nm. Das Maximum von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ ist hingegen zu dem von $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ um 169 nm und im Vergleich zu dem Maximum von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ um 123 nm in Richtung des roten Bereichs des sichtbaren Spektrums verschoben, welches bei 550 nm liegt (Abbildung 129). Die Quantenausbeuten der homonuklearen Münzmetall(I)-Komplexe sind mit zwei und einem Prozent sehr schlecht, im Falle von $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ wird die Quantenausbeute deutlich auf 0.39 gesteigert (Tabelle 27). Dies ist wohl auf den zusätzlichen Phosphanliganden des *side-on*-gebundenen Ag-Atoms zurückzuführen. Sinha *et al.* berichten von der Steigerung der Quantenausbeute im Falle von Triphenylphosphangold(I)-Chloriden durch Einführung zusätzlicher Phosphanliganden.^[202] Die Lebensdauern der angeregten Zustände der Verbindungen liegen im μs -Bereich, weshalb es sich bei allen Komplexen um Phosphoreszenz handelt.

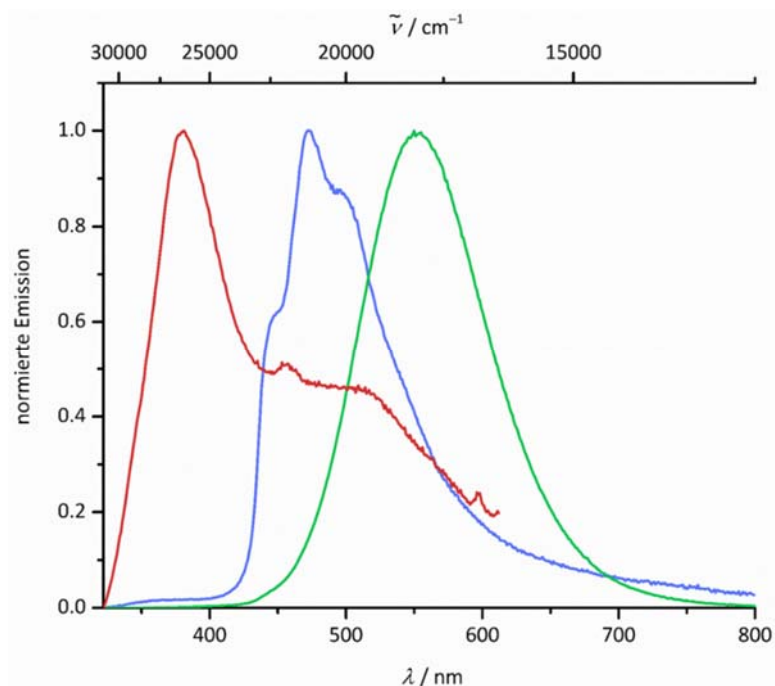


Abbildung 129: Emissionsspektrum von $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (rot), $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ (blau) und $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ (grün) im Festkörper.

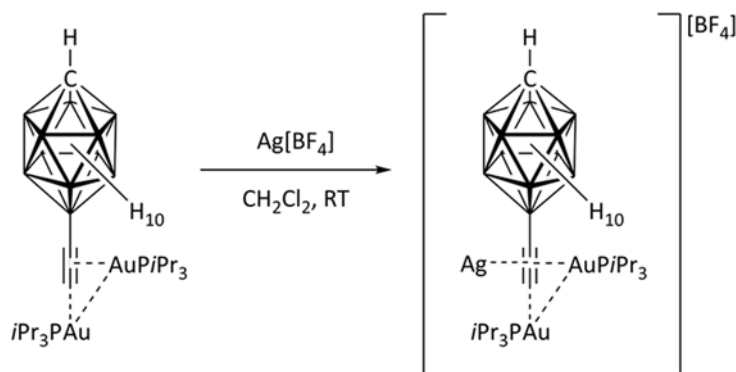
Tabelle 27: Photophysikalische Eigenschaften der untersuchten Münzmetallkomplexe.

| Verbindung | T [K] | λ_{Em} [nm] | Φ | τ [μs] |
|--|-------|---------------------|--------|--------------------------|
| $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ | 297 | 381 ^[a] | 0.02 | 1.5 |
| $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ | 297 | 427 ^[b] | 0.01 | 22.3(96), 2.95 ms (4) |
| $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ | 297 | 550 ^[c] | 0.39 | 13.6(99), 39.8(1) |

[a] Phosphoreszenz durch Anregung bei $\lambda_{Ex} = 360$ nm. [b] Phosphoreszenz durch Anregung bei $\lambda_{Ex} = 300$ nm. [c] $\lambda_{Em} = 366$ nm.

2.8 Synthese und Charakterisierung von $[12\text{-Ag}(\text{iPr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$

Ein weiterer gemischter Münzmetallkomplex wird hergestellt, indem der dinukleare Gold(I)-Komplex $[12\text{-}(\text{iPr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{[87]}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ umgesetzt wird (Schema 29).



Schema 29: Synthese von $[12\text{-Ag}(\text{iPr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$

Der so erhaltene Komplex $[12\text{-Ag}(\text{iPr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$ stellt eine interessante Ausgangsverbindung dar, da durch Umsetzungen mit halogenidhaltigen Salzen weitere Strukturen mit ungewöhnlichen Koordinationsmodi erhältlich sein könnten. Um die Verbindung strukturell zu charakterisieren, ist versucht worden, geeignete Kristalle zu erhalten. Die erhaltenen Kristalle sind allerdings von schlechter Qualität gewesen, sodass zwar keine aussagekräftigen Daten erhalten werden konnten, die grundlegende Struktur konnte aber ermittelt werden. Die Kombination mit anderen spektroskopischen Methoden bekräftigt, dass es sich um den postulierten Komplex handelt. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des Tetrafluoroborat-Anions bei einer chemischen Verschiebung von -1.1 ppm beobachtet. Die Resonanz des antipodalen Boratoms wird bei -11.1 ppm detektiert. Das Signal bei -12.5 ppm entspricht den Boratomen B7 bis B11, während das Signal bei -15.2 ppm den Boratomen B2 bis B6 entspricht (Abbildung 130).

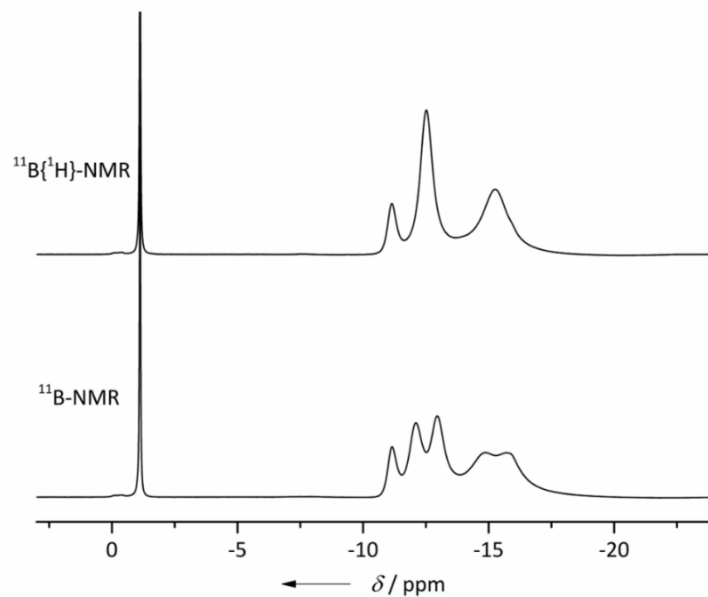


Abbildung 130: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $[12\text{-Ag}(i\text{Pr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$ in CD_2Cl_2 .

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des an das Clusterkohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 2.53 ppm beobachtet. Das Signal der Wasserstoffatome, die an die Boratome B2 bis B6 gebunden sind, wird bei einer chemischen Verschiebung von 2.16 ppm detektiert und das Signal der Wasserstoffatome, die an die Boratome B7 bis B11 gebunden sind, bei 1.89 ppm (Abbildung 131).

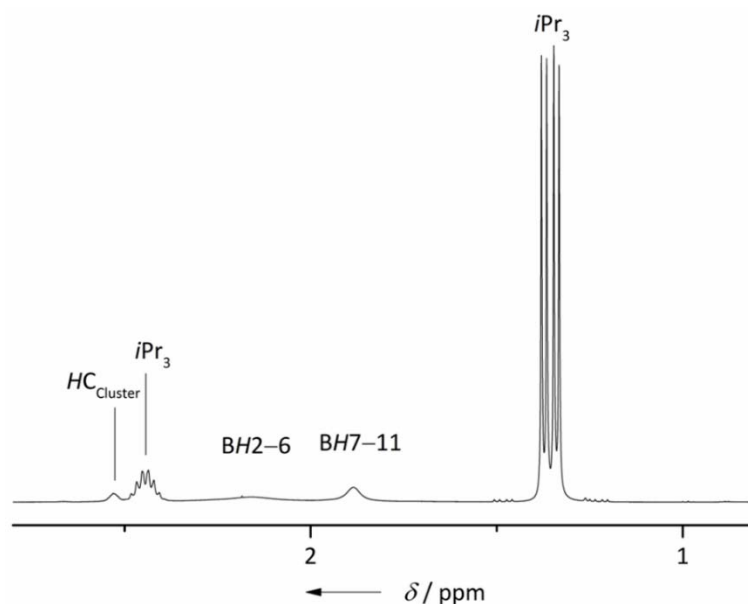


Abbildung 131: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[12\text{-Ag}(i\text{Pr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$ in CD_2Cl_2 .

Trotz enorm großer Scanzahlen (> 50.000) werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weder die Signale der Alkynylkohlenstoffatome, noch das des Clusterkohlenstoffatoms beobachtet. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 132) sind zwei Signale zu beobachten, wobei das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 75.7 ppm einem freien $[\text{iPr}_3\text{PAu}]^+$ -Fragment entspricht. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 68.1 ppm wird den Phosphoratomen von $[\text{12-Ag}(\text{iPr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$ zugeordnet. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum unterscheiden sich die Signale des Startmaterials $[\text{12-(iPr}_3\text{PAu)}_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ und des Produkts $[\text{12-Ag}(\text{iPr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$ nur unwesentlich, weshalb ein struktureller Nachweis mittels Einkristallstrukturanalyse unbedingt erforderlich ist.

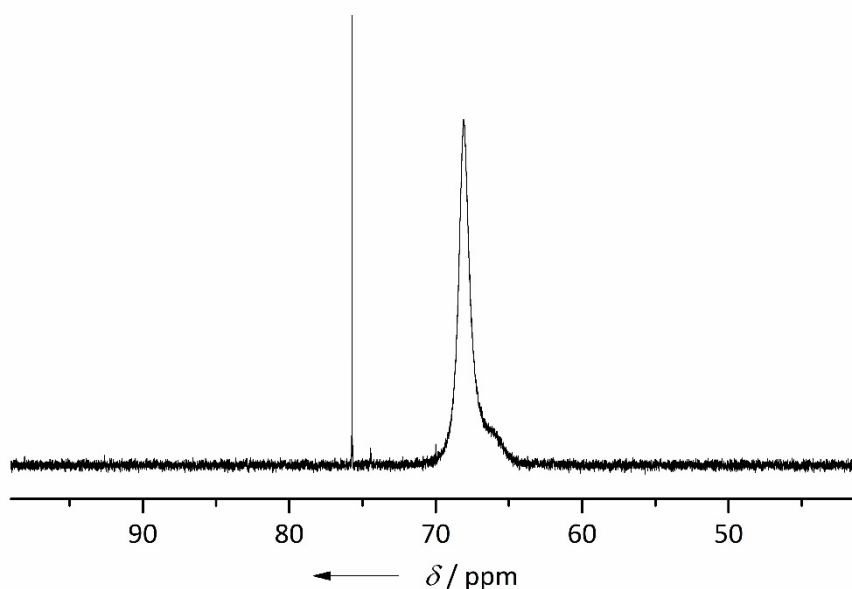


Abbildung 132: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{12-Ag}(\text{iPr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$ in CD_2Cl_2 .

Es konnte lediglich ein IR-Spektrum der Verbindung aufgenommen werden (Abbildung 133), da thermische Absorption auch bei geringen Leistungen des verwendeten Lasers im Raman-Spektrum sämtliche Signale überlagert. Im IR-Spektrum werden in einem Bereich von 3064 bis 2871 cm^{-1} Banden für C–H-Streckschwingungen beobachtet, während die Banden in einem Bereich von 2645 bis 2199 cm^{-1} B–H-Streckschwingungen zugeordnet werden. Die Verbreiterung dieser Bande deutet auf $\text{Ag}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ -Wechselwirkungen hin.

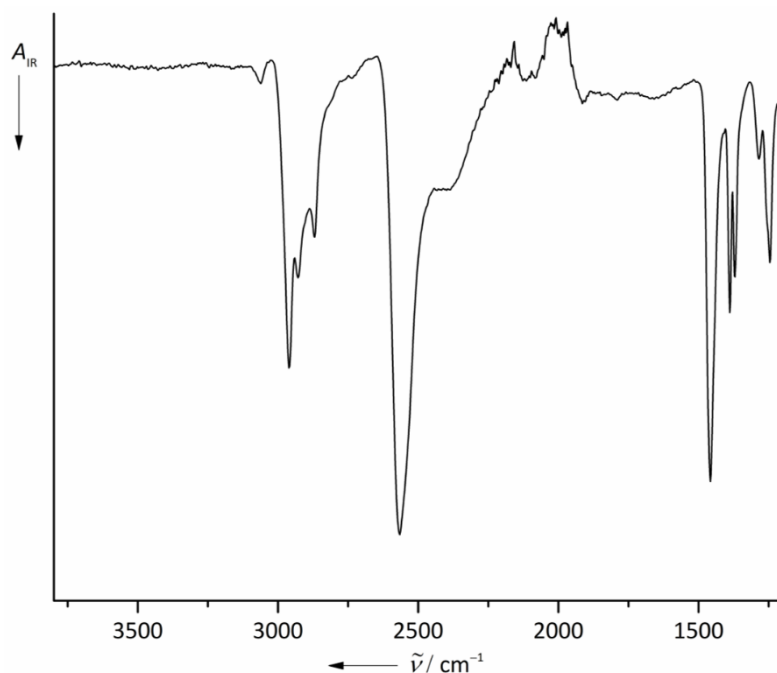
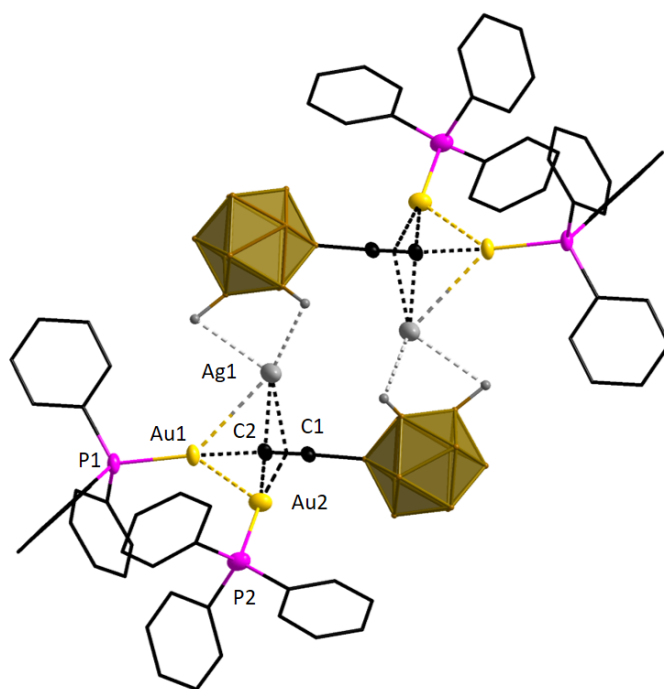


Abbildung 133: IR-Spektrum von $[12\text{-Ag}(\text{iPr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$.

Anhand eines geeigneten Kristalls ist eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt worden, allerdings waren sowohl die *iso*-Propylgruppen als auch das $[\text{BF}_4]$ -Anion so stark fehlgeordnet, dass die Strukturverfeinerung keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern konnte.

Allerdings sind bei der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ wenige Kristalle von $[1\text{-Ag}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ erhalten worden, die kristallstrukturanalytisch untersucht worden sind. Die in Abbildung 134 gezeigte Struktur macht deutlich, dass ein gemischtes Gold-Silber-Derivat gebildet wird. Zudem bekräftigt die Struktur die Koordination des Silberatoms an die Ethynylfunktion. $[1\text{-Ag}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$. In Tabelle 28 sind ausgewählte Bindungslängen von $[1\text{-Ag}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ im Festkörper aufgeführt.



**Abbildung 134: Struktur von $[1\text{-Ag}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ im Kristall
(Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).**

Die Bindung von Ag^{I} -Ionen an hydridische Wasserstoffatome des Borclusters ist bekannt und im Rahmen dieser Arbeit bereits hinreichend diskutiert worden.^[21, 22, 167, 168, 170-172] Diese Koordination wird sowohl durch die Struktur von $[1\text{-Ag}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ im Festkörper, als auch durch das IR-Spektrum von $[12\text{-Ag}(i\text{Pr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}][\text{BF}_4]$ bestätigt. Dies zeigt sich durch die Verbreiterung der Bande der B–H-Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen. Ein weiteres Indiz wäre die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ im Raman-Spektrum, allerdings liefert dieses aufgrund von thermischer Anregung keine verwertbaren Ergebnisse.

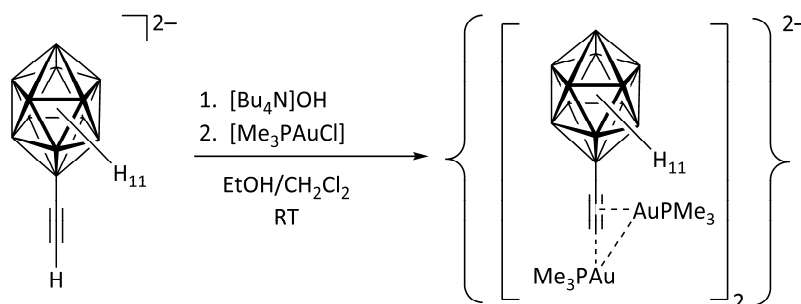
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen von $[1\text{-Ag}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ im Kristall.

| Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] | Atome | Atomabstände [pm] |
|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| Au1...Au2 | 309.29(12) | C1–C2 | 121(2) | Au1...C2 | 204.0(14) |
| Au1...Ag1 | 320.47(13) | C1...Ag1 | 248.7(8) | Au2...C1 | 243.9(8) |
| Au1–P1 | 227.2(4) | Ag1...C≡C | 227.36(7) | Au2...C2 | 218.4(9) |
| Ag2–P2 | 225.3(2) | C2...Ag1 | 221.0(8) | Au2...C≡C | 223.49(4) |

Beim Vergleich der Bindungslängen (Tabelle 28) mit verwandten Derivaten, wie zum Beispiel $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\}$, zeigen sich wenige Unterschiede. Der intramolekulare Abstand $\text{Au}1\cdots\text{Ag}1$ beträgt bei $[1-\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo}-\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ 320.47(13) pm und bei $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ 337.20(6) pm und ist somit leicht verlängert. Die Gründe hierfür sind nicht eindeutig. In diesem Fall spielt die unterschiedliche Koordination der Phosphanliganden eine entscheidende Rolle, wobei allerdings durch die elektronenschiebende Eigenschaft der Triphenylphosphanliganden eine kürzere Bindung für $\{12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ resultieren sollte. Allerdings ist der Einfluss der hydridischen Wasserstoffatome nicht eindeutig abzuschätzen. Der Vergleich der $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Abstände mit denen in verwandten Derivaten zeigt ebenfalls kaum Abweichungen auf. Für $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2-\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo}-1-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$ wird in diesem Fall ein Abstand von 310.25(5) pm beobachtet, während dieser für $[1-\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\textit{closo}-\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ 309.29(12) pm beträgt.

2.9 Synthese und Charakterisierung von $\{M[1-(Me_3PAu)_2C\equiv C-closo-1-B_{12}H_{11}]\}_2$ ($M = [Bu_4N]^+, Cs^+$)

Analog zur Synthese von $\{[12-(Me_3PAu)_2-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]\}_2$ ^[87] wird ausgehend von $[Bu_4N]_2[1-HC\equiv C-closo-B_{12}H_{11}]$ auch $\{[Bu_4N][1-(Me_3PAu)_2-C\equiv C-closo-B_{12}H_{11}]\}_2$ synthetisiert (Schema 30).



Schema 30: Synthese von $\{[Bu_4N][1-(Me_3PAu)_2-C\equiv C-closo-B_{12}H_{11}]\}_2$.

Im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -13.8 ppm beobachtet, welches den Boratomen der oberen Borringe entspricht. Das Signal des antipodalen Boratoms fällt mit dem Signal der Boratome des unteren Borrings zusammen und wird bei -15.1 ppm detektiert. Das Signal bei -17.7 ppm wird dem Boratom B1, welches an die Alkinylfunktion gebunden ist, zugeordnet (Abbildung 135).

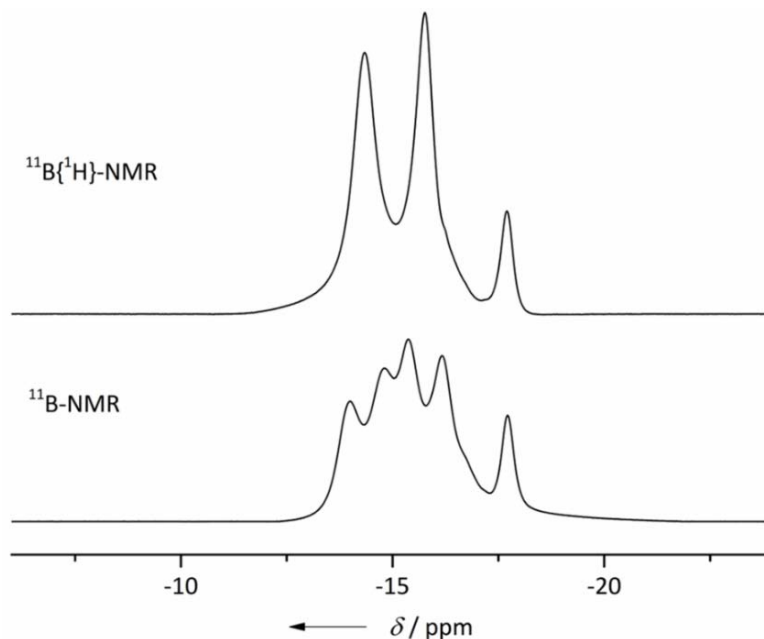


Abbildung 135: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektrum (unten) von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ in CD_2Cl_2 .

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Signale bei 138.4 und 121.7 ppm den Kohlenstoffatomen der Alkynylfunktion zugeordnet. Das Signal der Kohlenstoffatome der Phosphanliganden wird bei einer chemischen Verschiebung von 17.0 ppm beobachtet, welche in ein Dublett mit einer $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 38 Hz aufspalten (Abbildung 136).

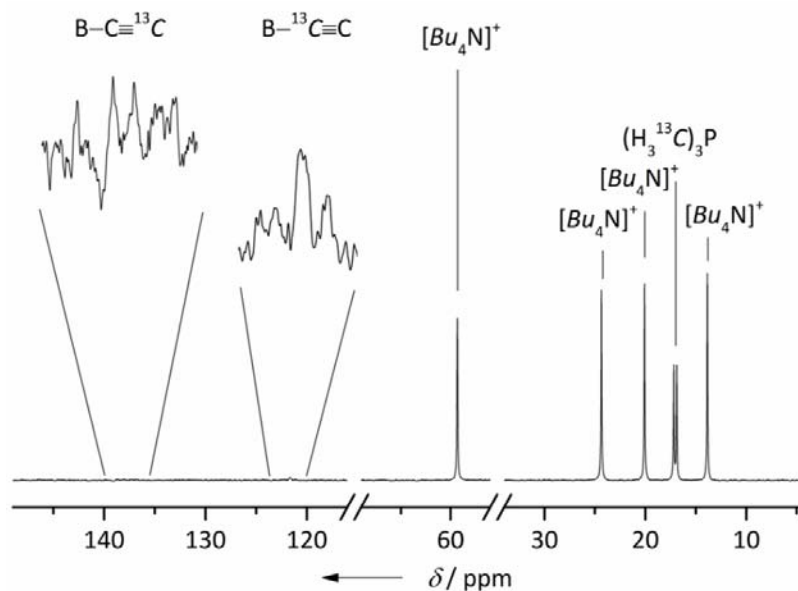


Abbildung 136: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ in CD_2Cl_2 .

Die Signale der an die Boratome gebundenen Wasserstoffatome werden bei chemischen Verschiebungen von 1.38, 1.12 und 1.08 ppm detektiert (Abbildung 137).

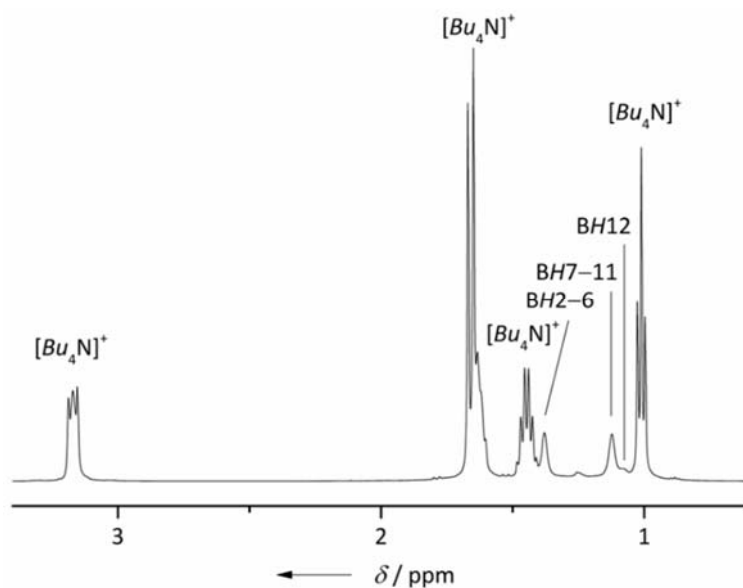


Abbildung 137: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ in CD_2Cl_2 .

Sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum wird eine Bande bei 1967 cm^{-1} beobachtet, welche der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung entspricht (Abbildung 138).

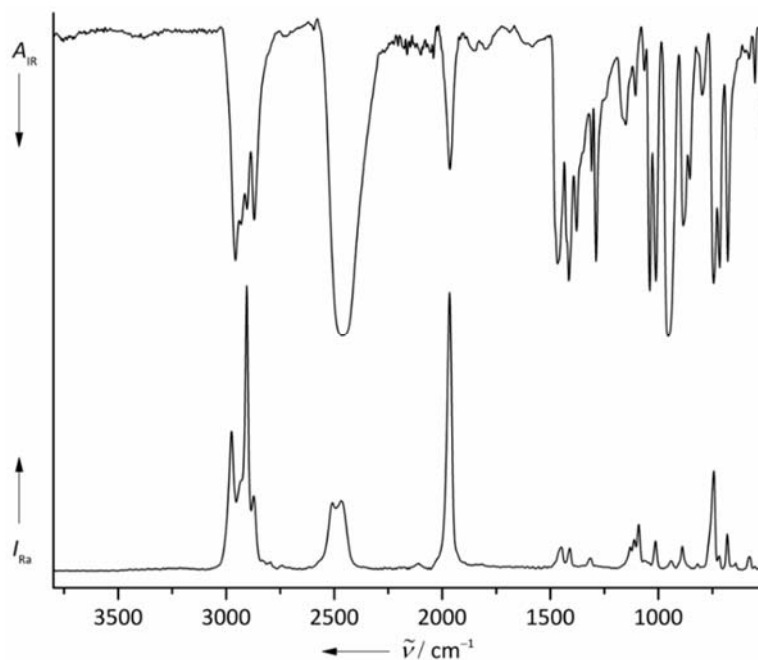


Abbildung 138: IR- und Raman-Spektrum von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$.

Sowohl von dem Tetrabutylammoniumsalz als auch von dem Cäsiumsalz von $\{[1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2^{2-}$ sind für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten worden. Im Fall von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ durch Diffusion von Et_2O in eine gesättigte Acetonlösung und im Fall von $\{\text{Cs}[1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ durch Diffusion von Et_2O in eine gesättigte Acetonitril-Lösung. Ein Ausschnitt der Struktur von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ ist in Abbildung 139 gezeigt.

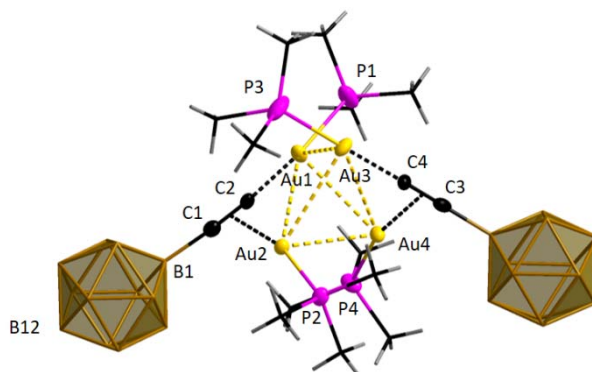


Abbildung 139: Ausschnitt der Struktur von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2 \cdot \{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen: $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 123.2(1)$ pm, $d(\text{Au}_\sigma\text{-Au}_\pi)_{\text{intra}} = 338.48(5)$ pm / $336.61(5)$ pm, $d(\text{Au}_\sigma\text{-Au}_\sigma)_{\text{inter}} = 305.72(6)$ pm, $d(\text{Au}_\sigma\text{-Au}_\pi)_{\text{inter}} = 322.62(5)$ pm / $309.62(7)$ pm, $d(\text{Au}_\pi\text{-Au}_\pi)_{\text{inter}} = 307.72(4)$ pm (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bei der Verfeinerung der Struktur ist festgestellt worden, dass ein über zwei Positionen fehlgeordnetes Acetonmolekül in der Struktur eingelagert ist. Dieses ist mit Hilfe der *Squeeze*-Routine entfernt worden. $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2 \cdot \{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$. Ausgewählte spektroskopische Daten und Bindungslängen der Struktur im Kristall von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ und von $\{[12-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ ^[87] sind in Tabelle 29 aufgelistet. Der Vergleich der Daten der zwei tetranuklearen Gold(I)-Cluster zeigt, dass es keine markanten Unterschiede der Derivate gibt. $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ ist im Fall des $\{closo\text{-B}_{12}\}$ -Derivats mit 1967 cm^{-1} im Vergleich zu 1988 cm^{-1} für das $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Derivat leicht geschwächt. Lediglich der Atomabstand $\text{Au}2\cdots\text{Au}3$ weicht mit $322.63(3)$ pm von dem für $\{[12-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ beobachteten von $312.40(4)$ pm

leicht ab. $\Delta(\delta^{13}\text{C})_{\text{B}\equiv\text{C}} - \delta^{13}\text{C})_{\text{B}\equiv\text{C}}$ beträgt für $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ 16.7 ppm und für $\{[12-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ 1.4 ppm. Diese Tatsache resultiert aus den unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Borcluster.

Tabelle 29: Ausgewählte spektroskopische Daten und Bindungslängen von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ und $\{12-[(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$.^[87]

| | $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ | $\{12-[(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2$ |
|--|---|--|
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})^{[a]}$ | 1967 | 1988 |
| $d(\text{C}1-\text{C}2)^{[b]}$ | 123.5(7) | 122.6(7) |
| $d(\text{C}3-\text{C}4)$ | 122.7(10) | – |
| $d(\text{B}1-\text{C}1)$ | 155.4(7) | – |
| $d(\text{B}12-\text{C}1)$ | – | 156.0(8) |
| $d(\text{B}13-\text{C}3)$ | 155.5(10) | – |
| $d(\text{Au}1-\text{C}2)$ | 201.2(5) | 202.6(5) |
| $d(\text{Au}3-\text{C}4)$ | 201.3(7) | – |
| $d(\text{Au}2-\text{C}1)$ | 234.8(7) | 229.0(6) |
| $d(\text{Au}2-\text{C}2)$ | 219.4(7) | 225.1(6) |
| $d(\text{Au}4-\text{C}3)$ | 230.7(6) | – |
| $d(\text{Au}4-\text{C}4)$ | 222.4(5) | – |
| $d(\text{Au}2-\text{C}\equiv\text{C})$ | 218.7(3) | 218.6(6) |
| $d(\text{Au}4-\text{C}\equiv\text{C})$ | 218.14(2) | – |
| $d(\text{Au}1-\text{P}1)$ | 227.0(2) | 228.2(2) |
| $d(\text{Au}2-\text{P}2)$ | 225.7(2) | 225.9(2) |
| $d(\text{Au}3-\text{P}3)$ | 226.5(2) | – |
| $d(\text{Au}4-\text{P}4)$ | 225.1(2) | – |
| $d(\text{Au}1\cdots\text{Au}2)_{\text{intra}}$ | 338.48(3) | 341.20(4) |
| $d(\text{Au}3\cdots\text{Au}4)_{\text{intra}}$ | 336.59(4) | 341.77(4) |
| $d(\text{Au}1\cdots\text{Au}3)_{\text{inter}}$ | 305.73(4) | 304.37(4) |
| $d(\text{Au}1\cdots\text{Au}4)_{\text{inter}}$ | 309.61(4) | 309.13(4) |
| $d(\text{Au}2\cdots\text{Au}3)_{\text{inter}}$ | 322.63(3) | 312.40(4) |
| $d(\text{Au}2\cdots\text{Au}4)_{\text{inter}}$ | 307.70(4) | 307.82(5) |
| $\delta^{11}\text{B})\text{B}1^{[c]}$ | –17.7 | – |
| $\delta^{11}\text{B})\text{B}12$ | – | –8.7 |
| $\delta(\text{B}-^{13}\text{C}\equiv\text{C})$ | 138.4 | 130.2 |
| $\delta(\text{B}-\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ | 121.7 | 128.8 |
| $\Delta(\delta^{13}\text{C})_{\text{B}\equiv\text{C}}$ | 16.7 | 1.4 |
| $\delta^{13}\text{C})_{\text{B}\equiv\text{C}}$ | | |
| $\delta^{31}\text{P})$ | –9.2 | –10.4 |
| $\Delta[\delta(\text{B}7-11)$ | 1.3 | 4.1 |
| $\delta(\text{B}2-6)]$ | | |

[a] ν in cm^{-1} [b] d in pm [c] δ in ppm.

Aufgrund einer nicht eindeutig zuzuordnenden Elektronendichte, die bei der Strukturverfeinerung der Daten von $\{\text{Cs}[1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ aufgetreten ist, ist auf eine Diskussion der Parameter dieses Datensatzes

verzichtet worden, unter anderem da die erhaltenen Gütefaktoren für die Daten aus der Einkristallstrukturanalyse von $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ deutlich besser sind, als die Daten der Strukturanalyse von $\{\text{Cs}[1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$. In Abbildung 140 ist ein Ausschnitt aus der Struktur von $\{\text{Cs}[1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ gezeigt.

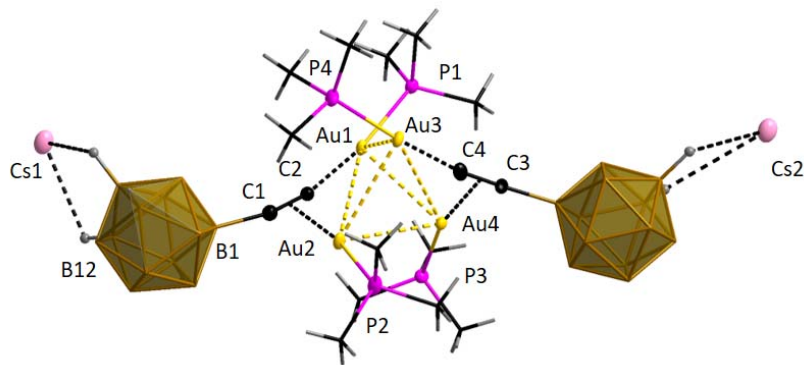


Abbildung 140: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\{\text{Cs}[1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

3 Zusammenfassung und Ausblick

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Synthese von mehrfach funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen, um lineare Bausteine für höhermolekulare Netzwerke zu generieren. Speziell funktionelle Gruppen, die entweder zwei Koordinationstellen aufweisen oder weitere Funktionalisierungen ermöglichen, stehen im Fokus. Des Weiteren soll die Koordinationschemie von Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen mit Ethinylgruppen am antipodalen Boratom, besonders in Hinsicht auf die Bildung von Münzmetall(I)-Komplexen untersucht werden.

Im Rahmen dieser Themengebiete wurden zahlreiche zweifach funktionalisierte Derivate des Carba-*closo*-dodecaboratanions synthetisiert. Drei ausgewählte Anionen sind in Abbildung 141 gezeigt. Überdies wurde mit der Synthese von $[1\text{-H}_2\text{CHCC(O)NH-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ gezeigt, dass die Aminofunktion derivatisiert werden kann. Diese Resultate ermöglichen die Synthese einer breiten Palette an linearen Bausteinen, beispielsweise für die Verwendung als Linker in höhermolekularen Netzwerken.

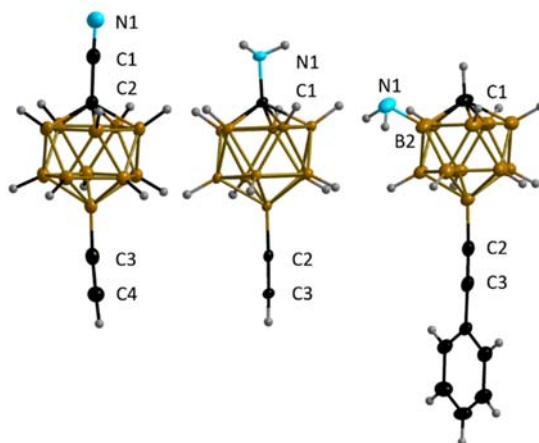


Abbildung 141: Übersicht über ausgewählte zweifach funktionalisierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen: $[1\text{-[NC-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (links), $[1\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (Mitte) und $[2\text{-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (rechts).

Zudem wurden Bausteine synthetisiert, welche über Wasserstoffbrückenbindungen lineare Stränge bilden (siehe Abbildung 142). Aufgrund des, für

Carboxylgruppen selten beobachteten Motivs von tetrameren Einheiten mit dem Graph-Set-Deskriptor $[R^4_4(16)]$ sticht die Struktur von $[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ besonders hervor, da normalerweise für Carbonsäuren die Bildung von Dimeren bevorzugt ist.^[129-131] Die maximale Länge des tetrameren, cyclischen Bausteins beträgt 2.24 nm. Das Anion $[1\text{-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ bildet einen linearen Strang mit einer Länge von 2.10 nm, welcher an beiden Enden funktionelle Gruppen trägt. Ein interessantes Einsatzgebiet von derartigen Verbindungen ist wiederum die Verwendung als Liganden im Bereich von Münzmetall(I)-Komplexen, wie sie beispielsweise von Himmelspach *et al.*^[87] synthetisiert wurden, wobei in diesem Fall über das Wasserstoffbrückenbindungsmotiv ein Verknüpfungspunkt vorhanden wäre, um höhermolekulare Netzwerke zu bilden.

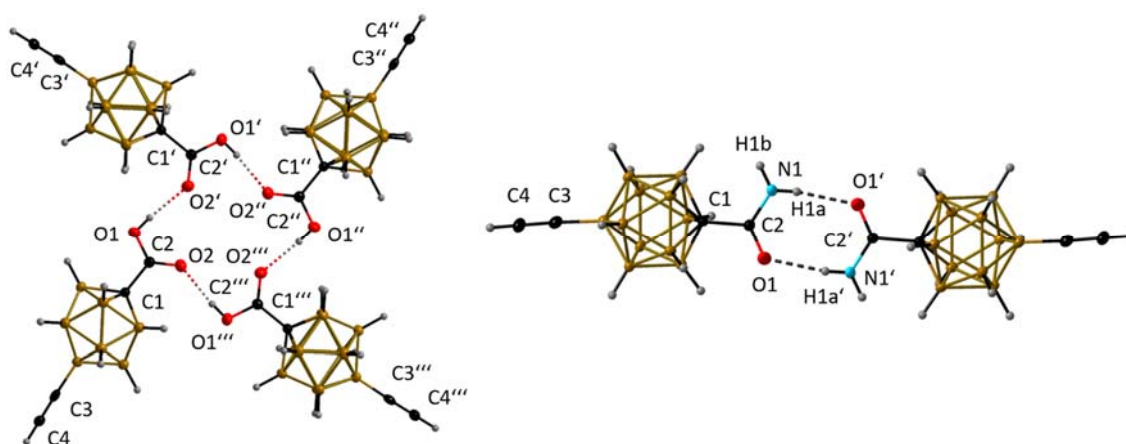


Abbildung 142: Tetramere und dimere Strukturen von $[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (links) bzw. $[1\text{-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (rechts).

Des Weiteren wurde der elektronische Einfluss verschiedener funktioneller Gruppen auf die Polarisierung der Alkinylfunktion über das $\{\text{closo-CB}_{11}\}$ -Gerüst untersucht. Die Differenzen der experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungen der Alkinylnresonanzen stehen in linearem Zusammenhang mit der berechneten Differenz der NBO-Ladung des entsprechenden Clusters, wie Abbildung 143 zu entnehmen ist. Im Vergleich mit in 1,4-Position substituierten Derivaten von Benzol und Bicyclo[2.2.2]oktan wird deutlich, dass bei dem Carba-closo-dodecaborat-Anion in größerem Maße induktive Effekte eine Rolle spielen,

aber zu einem gewissen Teil auch mesomere Effekte über das $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Gerüst vermittelt werden. Dementsprechend ist das Carba-*closo*-dodecaborat-Anion zwischen den beiden Extremfällen Benzol - mit dominierenden mesomeren Effekten - und Bicyclo[2.2.2]oktan - mit reinen induktiven Effekten - einzuordnen.

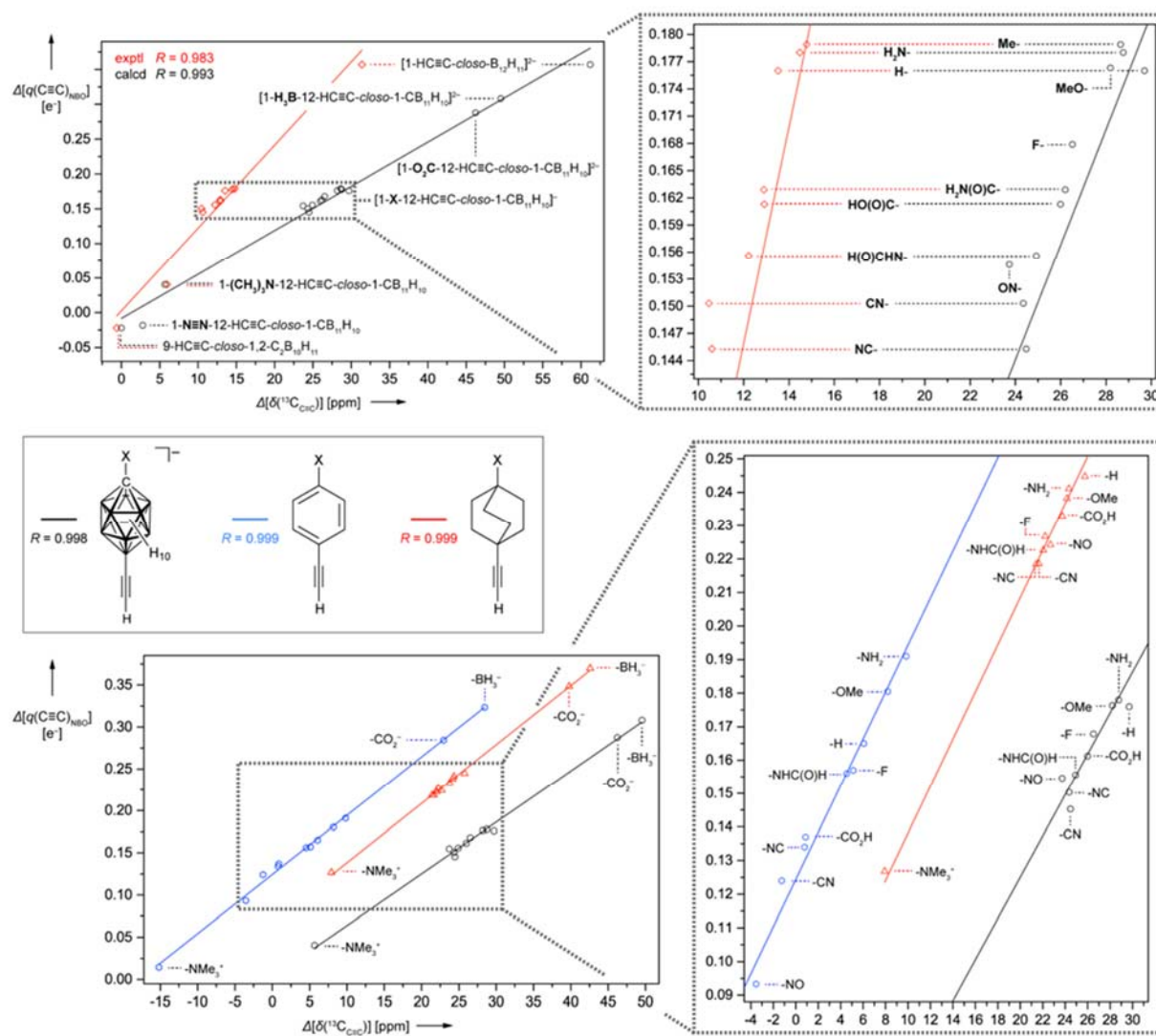


Abbildung 143: Experimentelle (rot) und berechnete Werte (schwarz) von $\Delta[\delta(^{13}C_{C\equiv C})]$ gegenüber $\Delta[q(C\equiv C)_{NBO}]$ von Derivaten des ethynylfunktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anions sowie 9-HC≡C-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ und [1-HC≡C-*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻ (oben). Auftragung der berechneten Werte von $\Delta[\delta(^{13}C_{C\equiv C})]$ gegenüber $\Delta[q(C\equiv C)_{NBO}]$ von [1-X-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ (schwarz) und der entsprechenden Derivate von 1-X-4-HC≡C-C₆H₄ (blau) und 1-X-4-HC≡C-Bicyclo[2.2.2]oktan (rot) (unten).

Durch die Verwendung ausgewählter funktionalisierter Pyridinderivate wurde ein breites Spektrum unterschiedlicher Ag^I-Cluster synthetisiert. Mit Pyridin und 4-Me-Pyridin ist die Struktur im Festkörper ein Oktaeder. Bei Verwendung von 4-*t*Bu-Pyridin wird neben eines, auf einer Seite geöffneten Oktaeders, auch ein stark verzerrtes geschlossenes Oktaeder beobachtet. Wird 4-F₃C-Pyridin als Ligand verwendet, werden je nach Reaktionstemperatur zwei verschiedene geometrische Grundgerüste im Festkörper erhalten. Bei Temperaturen über 20 °C wird ein Oktaeder und bei Temperaturen unter 15 °C ein Dekaeder aus Ag^I-Ionen im Festkörper gebildet. Bei Einsatz von 3,5-Me-Lutidin hingegen formt sich eine pentagonale Bipyramide. Einige der Derivate sind in Abbildung 144 gezeigt.

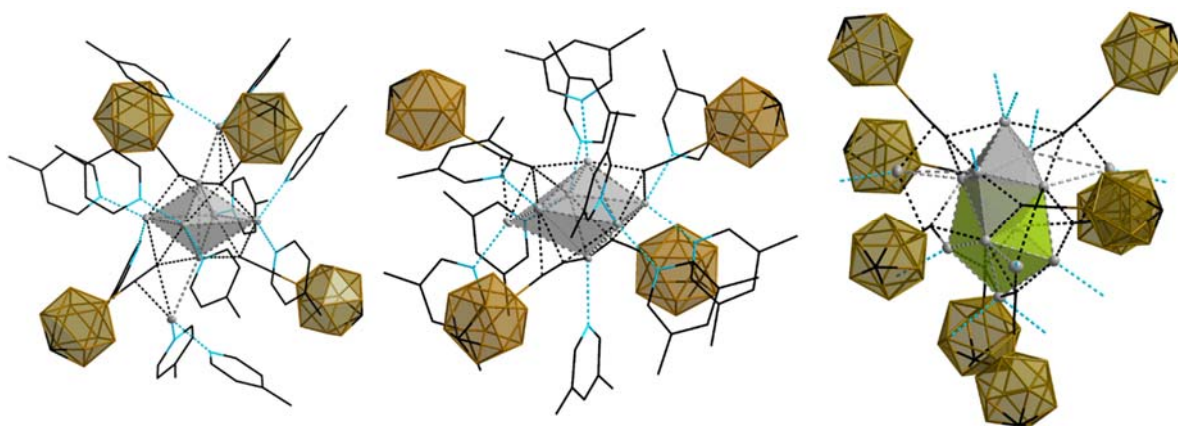


Abbildung 144: Übersicht über ausgewählte Ag^I-Cluster mit Pyridinderivaten. Links: [Ag₈(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-Me-C₅H₄N)₁₁]; Mitte: [Ag(3,5-Me₂-C₅H₃N)₄][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₁₀]; Rechts: [Ag(4-F₃C-C₅H₄N)₂]₂[Ag₁₄(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(4-F₃C-C₅H₄N)₁₂].

Diese Komplexe phosphoreszieren bei Raumtemperatur, was für diese Verbindungsklasse sehr selten beobachtet wird. Des Weiteren konnten Informationen hinsichtlich der Struktur-Eigenschafts-Beziehung solcher Komplexe erhalten werden, so wird die Quantenausbeute der einzelnen Komplexe maßgeblich von der Struktur beeinflusst wird. Während das am häufigsten beobachtete geometrische Grundgerüst das Oktaeder ist und die Quantenausbeuten für diese Serie von Clustern in einem Bereich zwischen 0.01 und 0.14 liegen, wird bei Verwendung von 3,5-Me₂-Lutidin als Ligand eine pentagonale Bipyramide gebildet, die sich darüber hinaus mit einer

Quantenausbeute von 0.76 deutlich von allen anderen bislang synthetisierten Komplexen hervorhebt.

Mit den eben erwähnten Silber(I)-Komplexen wurden Ergebnisse bei Umsetzungen mit halogenidhaltigen Salzen erhalten. Auch hier wurden Unterschiede bei den verschiedenen Liganden beobachtet und bei Verwendung von 3,5-Me₂-Lutidin wurden, in Abhängigkeit der verwendeten Kationen der eingesetzten Halogenid-Salze, unterschiedliche Komplexe erhalten. Im Falle des [Et₄N]⁺-Kations bleibt die pentagonale Bipyramide erhalten und [Et₄N][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₉] bildet sich, während bei Verwendung des [Ph₄P]⁺-Kations [Ph₄P][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-(Me)₂C₅H₃N)₁₃] erhalten wird und die Struktur im Kristall ist mit der von [Ag(C₅H₅N)₄][(Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(C₅H₅N)₁₁)] verwandt (siehe Abbildung 145).

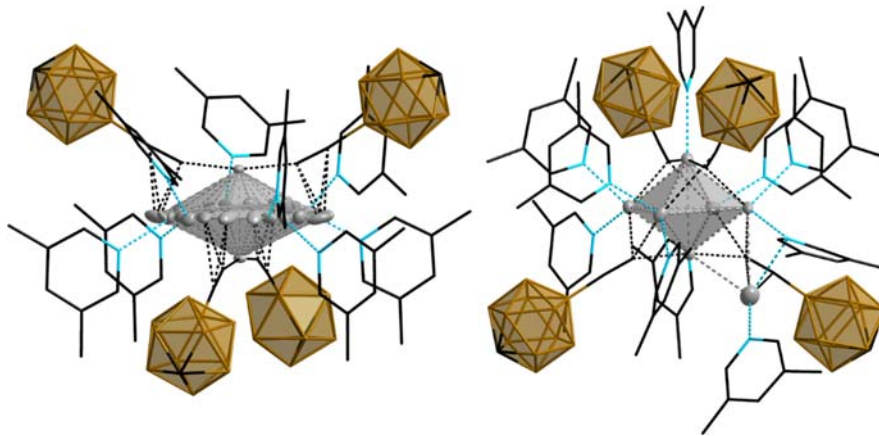


Abbildung 145: Strukturen von [Et₄N][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₉] (links) und [Ph₄P][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-(Me)₂C₅H₃N)₁₃] (rechts).

Die Struktur-Eigenschaft-Beziehung der Komplexe wird hierbei bestätigt, da für beide Komplexe sehr unterschiedliche Quantenausbeuten gemessen werden. Der Cluster mit dem pentagonal bipyramidalen Aufbau [Et₄N][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₈] hat eine Quantenausbeute von 0.23 gemessen, während die Quantenausbeute im Fall von [Ph₄P][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-(Me)₂C₅H₃N)₁₃] nur 0.04 beträgt. Dies belegt, dass die Struktur des Ag^I-Clusters im Festkörper die Lumineszenzeigenschaften maßgeblich bestimmt. Des Weiteren wurden verschiedene Münzmetallkomplexe mit Carboranyl-ethinyl- und Triphenylphosphan-Liganden synthetisiert (Abbildung 146). Auch

diese Komplexe lumineszieren bei Bestrahlung mit UV-Licht. Im Falle des gemischten Komplexes $\{12-(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})\}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ konnte die Quantenausbeute auf 0.39 im Vergleich zu den reinen Ag^{I} - und Au^{I} -Verbindungen erhöht werden. In diesen Fällen liegt die Quantenausbeute bei lediglich 0.01 beziehungsweise 0.02.

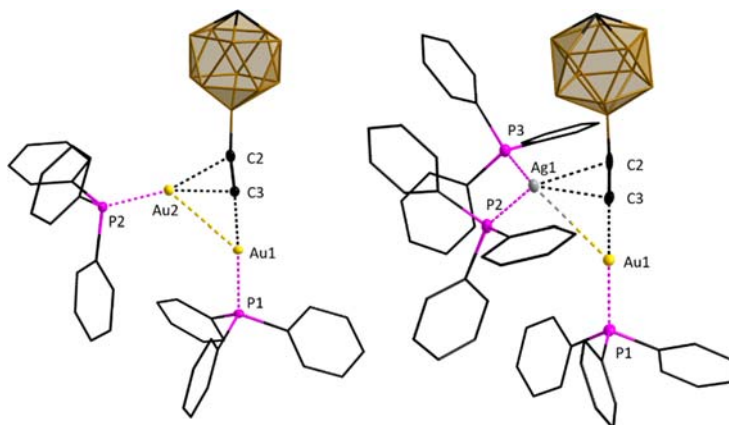


Abbildung 146: Münzmetallkomplexe mit Carboranylethynyl-Liganden und Triphenylphosphan: $[12-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ und $[12-[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

Vorläufige Ergebnisse, welche in dieser Arbeit nicht behandelt worden sind, allerdings sehr interessante Ausgangsverbindungen darstellen werden im folgenden Teil vorgestellt.

Weitere lineare Bausteine sind funktionalisierte *closo*-Dodecaborat-Dianionen, z.B. das in ersten Versuchen synthetisierte Anion $[1-\text{H}_3\text{N}-9-\text{HC}\equiv\text{C}-\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ (siehe Abbildung 147).

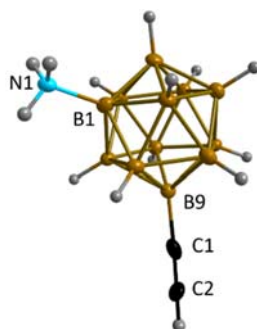


Abbildung 147: Das Anion von $[\text{Bu}_4\text{N}][1-\text{H}_3\text{N}-9-\text{HC}\equiv\text{C}-\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ im Kristall.

Erste Umsetzungen von $\text{Cs}[12-\text{HC}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Carbenkupfer(I)-halogenid-Komplexen wurden durchgeführt. In diesem Fall gibt es eine enorme

Abhängigkeit hinsichtlich des sterischen Anspruchs der Carbenliganden. Mit den sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenylresten fand keine selektive Reaktion statt, während mit den sterisch weniger anspruchsvollen Diisopropylresten $[(iPrIM)_2Cu][Cu_3(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_2(iPrIM)_2]$ gebildet wurde. Interessant ist an dieser Stelle auch, dass im Fall der Kupfer(I)-Komplexe Lumineszenz in Lösung beobachtet werden kann, was für Silber(I)- und Gold(I)-Komplexe nicht der Fall ist. Das Carba-*closo*-dodecaborat-Anion wurde am Clusterkohlenstoffatom mit Ethinylgruppen funktionalisiert. Erste Ergebnisse zeigen, dass Derivate, die in 1-Position eine Alkinylfunktion tragen, ein gänzlich unterschiedliches Verhalten hinsichtlich ihrer Koordinationschemie zeigen, als dies für in 12-Position alkylierte Derivate der Fall ist (Abbildung 148).

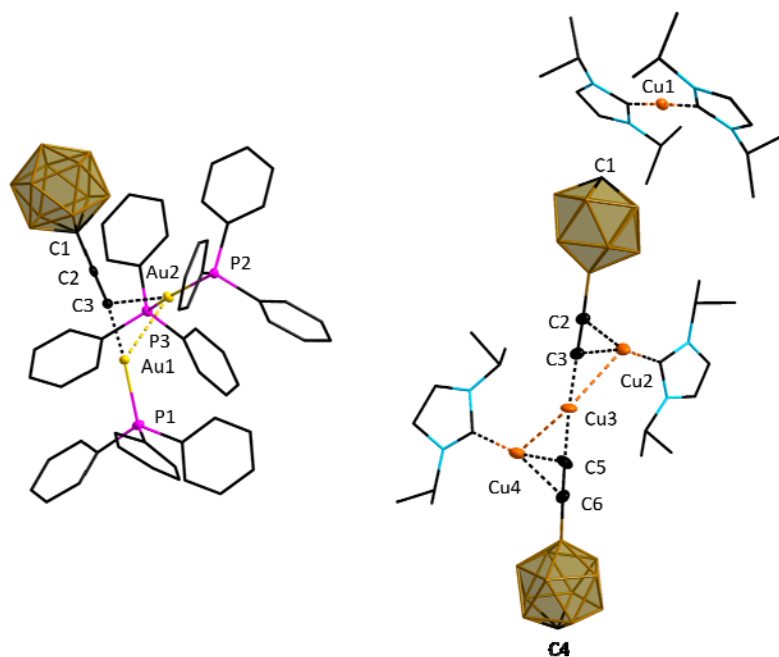


Abbildung 148: $[(iPrIM)_2Cu][Cu_3(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_2(iPrIM)_2]$ und $\{1-[(PPh_3Au)((PPh_3)_2Au)]-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}\}$ im Kristall.

4 Summary

The synthesis of difunctionalized carba-*closo*-dodecaborate anions was an essential aim of this work in order to form linear building blocks for the use in molecular frameworks. The focus was on functional groups with two coordination centers or the ability for further functionalization. Furthermore, of major interest was the coordination chemistry of alkyne-functionalized carba-*closo*-dodecaborate anions regarding their ability to form coinage metal complexes. As a part of this work numerous difunctionalized complexes were synthesized. Three of these anions are shown in Figure 1.

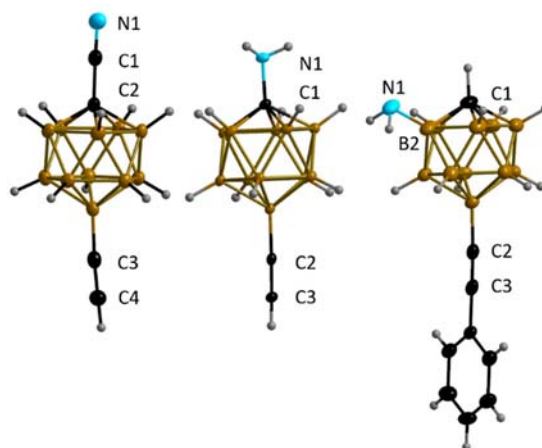


Figure 1: Selected difunctionalized carba-*closo*-dodecaborate anions: [1-[NC-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ (left), [1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ (middle) and [2-H₂N-12-PhC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ (right).

Moreover, linear building blocks with the ability to form linear assemblies due to hydrogen bonding were prepared. At this point the structure of [1-HO(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ has to be highlighted because of the formation of a tetrameric unit with the graph-set-descriptor [R⁴₄(16)] and a maximum length of 2.24 nm. Furthermore, the structure of [1-H₂N(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ in

the solid state is a dimeric unit with a length of 2.10 nm and two coordination centers at both ends (Figure 2).

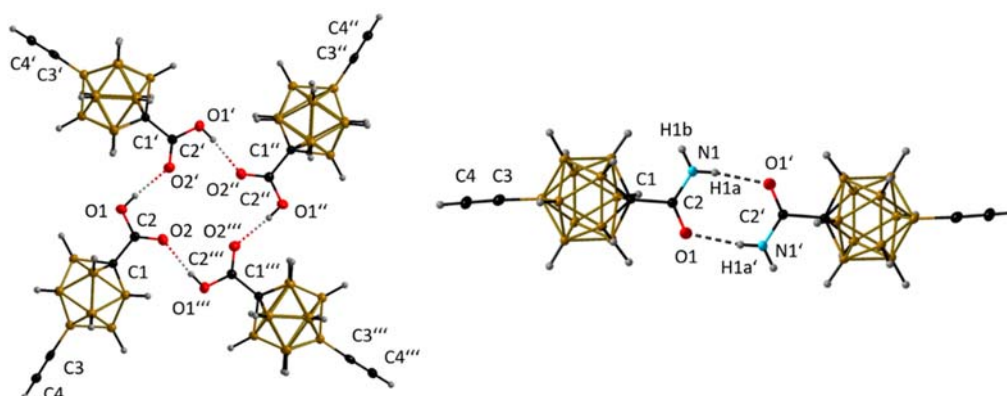


Figure 2: Tetrameric unit of $[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ and dimeric unit of $[1\text{-H}_2\text{N(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$.

The electronic influence of different functional groups was studied regarding their effect on the polarisation over the $\{closo\text{-CB}_{11}\}$ cage of the alkyne function. The experimental and calculated values of $\Delta[\delta(^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}})]$ show a linear correlation with the corresponding calculated NBO charges (Figure 3). A comparison with functionalized derivatives of benzene and bicyclo[2.2.2]octane shows that inductive and mesomeric effects are transported over the $\{closo\text{-CB}_{11}\}$ cage. The mesomeric effects play a minor role, therefore, the $\{closo\text{-CB}_{11}\}$ cage has to be classified between benzene derivatives (with dominantly mesomeric effects) and derivatives of bicyclo[2.2.2]octane (with only inductive effects).

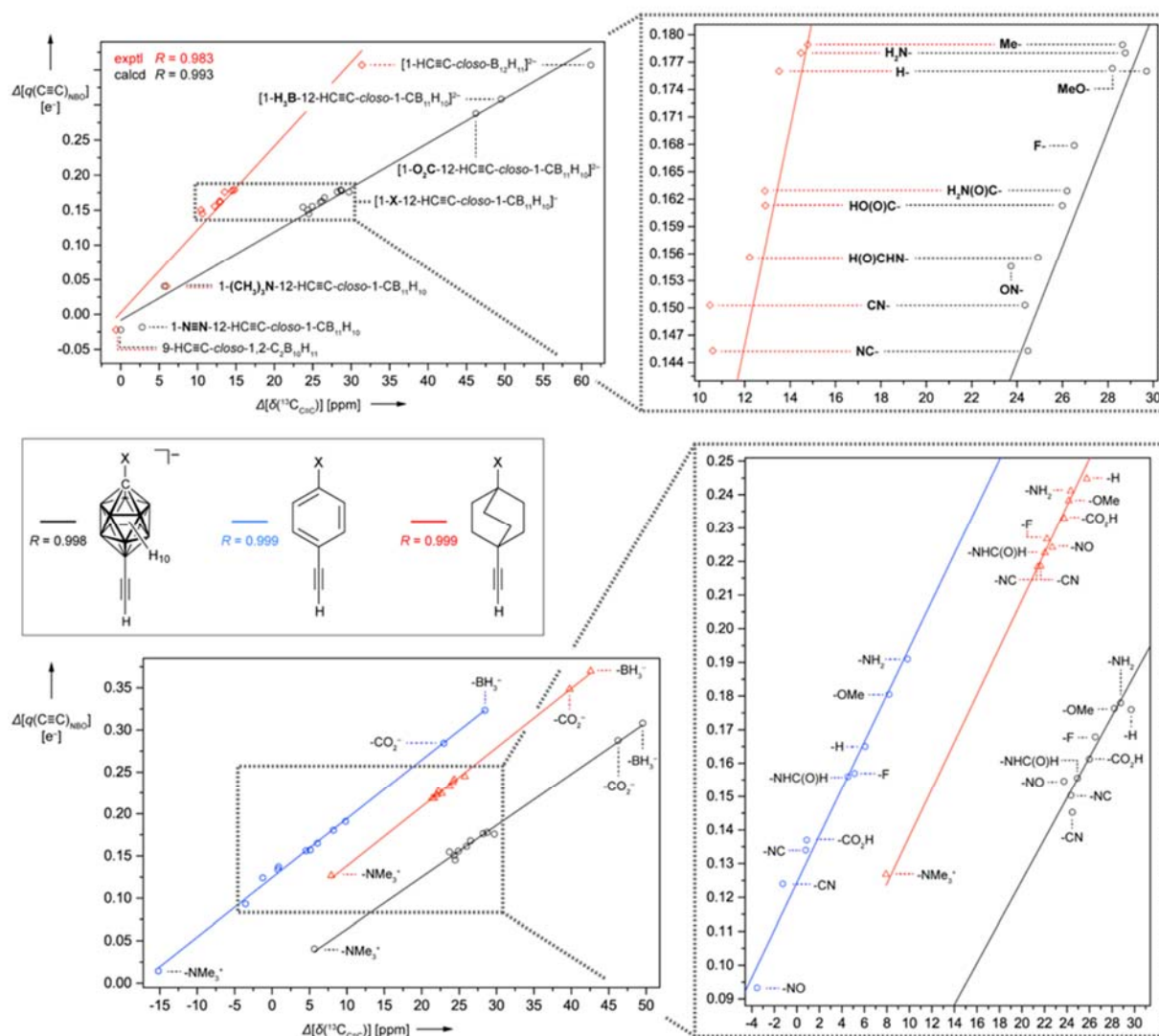


Figure 3: Plot of the experimental (red) and calculated values (black) of $\Delta[\delta(^{13}\text{C}=\text{C})]$ against $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$ of derivatives of alkyne functionalized carba-*closo*-dodecaborate anions, as well as 9-HC≡C-*closo*-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ and $[1\text{-HC}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (top). Plot of the calculated values of $\Delta[\delta(^{13}\text{C}=\text{C})]$ against $\Delta[q(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{NBO}}]$ of $[1\text{-X-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (black) and the related derivatives of 1-X-4-HC≡C- C_6H_4 (blue) and 1-X-4-HC≡C-bicyclo[2.2.2]octane (red) (bottom).

A range of different Ag^{I} clusters (figure 4) was obtained by using selected derivatives of pyridine. In the solid state, the clusters form octahedra in the case of $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ and 4-Me- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. In the case of 4-*t*Bu- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, an octahedron with one open side is observed, along with a distorted octahedron, in a 95:5 ratio. When 4-F₃C- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ is used as a ligand, two different complexes were obtained, depending on the reaction temperature. In contrast, the structure of $[\text{Ag}(3,5-$

$\text{Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ is a pentagonal bipyramid.

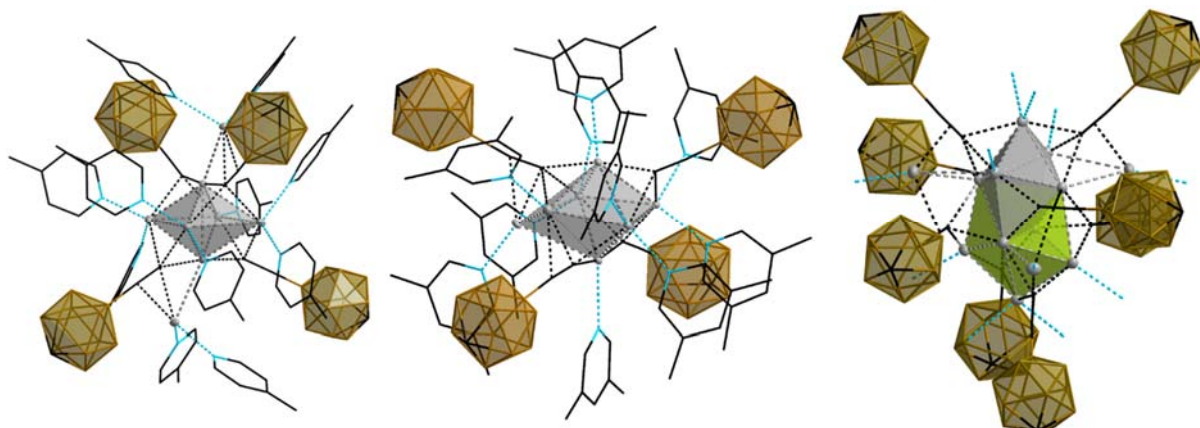


Figure 4: Overview of selected Ag^{I} clusters with derivatives of pyridine. Left: $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$; Middle: $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$; Right: $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$.

These clusters show phosphorescence at room temperature, which is rare for this class of complexes. Whereas the octahedron is the dominant motif in the solid state, for the complex $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ a quantum yield of 0.76 is observed, which is markedly higher than those of other Ag^{I} clusters. The relation between the structure of the Ag^{I} clusters and their luminescence properties is verified by further reactions with halide salts. Two different complexes were obtained by reacting $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ with $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ and $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$. The geometric framework of $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ remains a pentagonal bipyramid, whereas an octahedron is observed in the case of $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ (figure 5). Due to the structure of $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ the quantum yield (in this case 0.04) is significantly lower than the value of $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_8]$ ($\Phi = 0.23$).

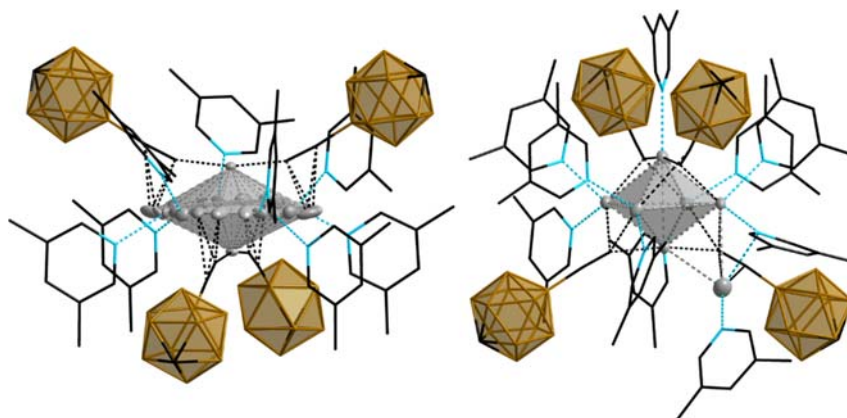


Figure 5: Structures of $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ (left) and $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-(Me)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$ (right).

Several coinage metal complexes were synthesized with carboranylalkynyl and triphenylphosphine ligands (figure 6). These complexes also show phosphorescence in the solid state. The quantum yield rises to 0.39 in the case of $\{12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ whereas the values for the homonuclear metal complexes are very low (0.01–0.02).

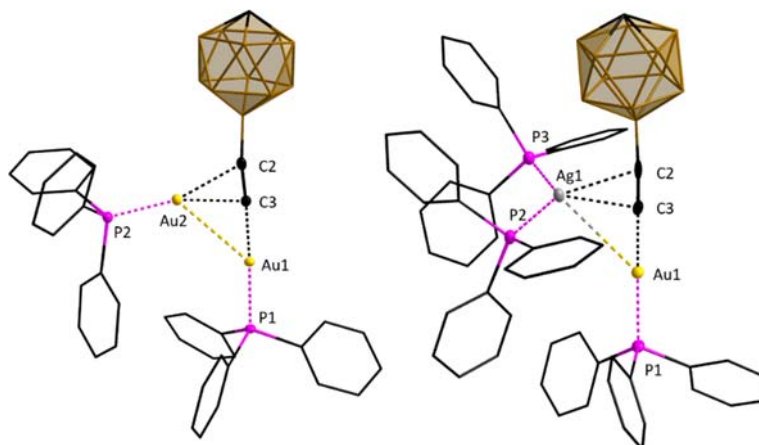


Figure 6: The coinage metal complexes $[12\text{-}(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (left) and $\{12\text{-}[(\text{Ph}_3\text{PAu})((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag})]\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ (right).

Preliminary results concerning linear building blocks were obtained, however, these are not addressed in this thesis. It is possible to synthesize $[\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H}_3\text{N-9-HC}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$, which is comparable with the carba-closo-dodecaborate anion (figure 7).

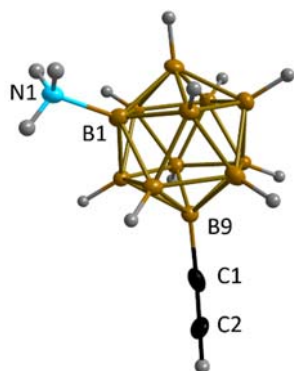


Figure 7: Structure of the anion of $[\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H}_3\text{N-9-HC}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ in the solid state.

Preliminary results obtained by reacting $\text{Cs}[12\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ with carbene copper complexes show a major influence of the steric bulk of the carbene. In the case of 2,6-diisopropylphenyl groups, the reaction does not proceed selectively, whereas in the case of diisopropyl groups $[(i\text{PrIM})_2\text{Cu}][\text{Cu}_3(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_2(i\text{PrIM})_2]$ is obtained. Initial studies with $[1\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ indicate that the coordination chemistry of this ligand is completely different to $[12\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ because of the formation of $\{1\text{-}[(\text{PPh}_3\text{Au})(\text{PPh}_3)_2\text{Au}]\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ (figure 8).

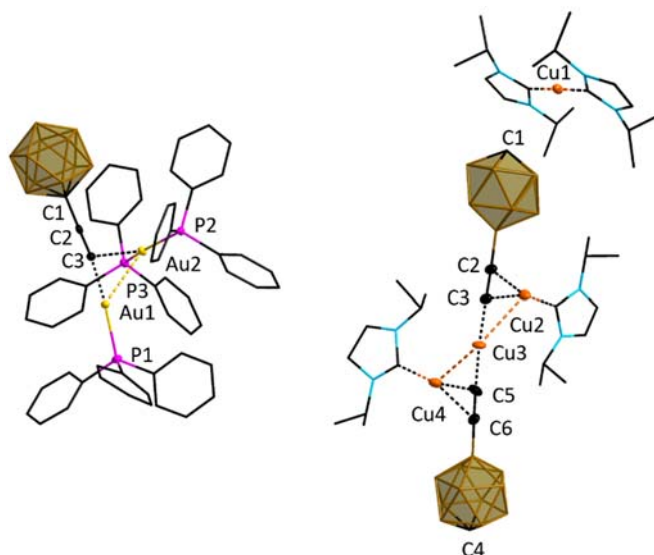


Figure 8: $\{1\text{-}[(\text{PPh}_3\text{Au})(\text{PPh}_3)_2\text{Au}]\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}$ (left) and $[(i\text{PrIM})_2\text{Cu}][\text{Cu}_3(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_2(i\text{PrIM})_2]$ (right) in the solid state.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden mit trockenen Lösemitteln unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, Linde) mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur mit Glasventilen mit PTFE-Spindeln (Young, London und Rettberg, Göttingen) durchgeführt.^[203-205] Die verwendeten Glasapparaturen wurden gründlich im Vakuum getrocknet und anschließend mit Schutzgas (Argon 5.0) gefüllt. Die Zugabe der Lösemittel und der Eduktlösungen erfolgte mit Spritzen oder durch Teflonschläuche, 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^[206] und unter Schutzgas aufbewahrt.

5.2 Analytik

5.2.1 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 500 MHz oder einem Bruker Avance 400 MHz NMR-Spektrometer aufgenommen. Für $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde ein Bruker Avance 300 MHz NMR-Spektrometer verwendet. Die Aufnahme von Spektren von luft- sowie hydrolyseempfindlichen Proben erfolgte unter inerten Bedingungen in NMR-Rohren mit einem Glasventil und einer PTFE-Spindel (Young, London und Rettberg, Göttingen).^[207] Als interne Referenz für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale dienten die Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel beziehungsweise deren ^{13}C -NMR-Signale, welche im Folgenden aufgelistet sind:

- CHD₂CN / CD₃CN : ¹H 1.94 ppm; ¹³C 1.32 und 118.26 ppm.
- (CHD₂)CD₃CO / (CD₃)₂CO : ¹H 2.05 ppm; ¹³C 29.84 und 206.26 ppm.
- (CHD₂)CD₃SO / (CD₃)₂SO : ¹H 2.50 ppm; ¹³C 39.52 ppm.
- C₄D₇HO / C₄D₈O : ¹H 1.72 und 3.58 ppm;
¹³C 25.31 und 67.57 ppm.
- CHDCl₂ / CD₂Cl₂ : ¹H 5.32 ppm; ¹³C 54.0 ppm.

BF₃·Et₂O wurde als externer Standard für die ¹¹B-NMR-Messungen genutzt, 85%ige Phosphorsäure als externer Standard für ³¹P-NMR-Messungen und CH₃NO₂ als externer Standard für ¹⁵N-NMR-Messungen.^[208] ¹H-DOSY-NMR-Messungen wurden an einem Bruker Avance III HD 600 Spektrometer durchgeführt. Die modifizierte Stokes-Einstein Gleichung^[209-212] wurde für die Berechnung der pseudo-spherischen hydrodynamischen Radien (*r_h*) verwendet:

$$D = \frac{k_B T (1 + 0.695 (\frac{r_{solv}}{r_h})^{2.234}}{6\pi\eta r_h} = \text{Diffusionskonstante}$$

T = absolute Temperatur

k_B = Boltzmann-Konstante

$$\eta((\text{CD}_3)_2\text{SO}) = 2.170 \times 10^{-4} \text{ mPa s (bei 25 °C)}$$

$$r_{solv} = r_{vdW}((\text{CD}_3)_2\text{SO}) = 2.72 \text{ \AA}^{[213]}$$

Die erhaltenen hydrodynamischen Radii werden mit den Radien, welche aus der Einkristallstrukturanalyse erhalten wurden, verglichen. Das Volumen der Moleküle im Kristall wurde mit Hilfe des Volumens der Elementarzelle und *Z* berechnet, in der Annahme, dass es sich um sphärische Komplexe handelt. Falls in Elementarzellen Lösemittelmoleküle vorhanden waren, wurden diese in der entsprechenden kristallographischen Datei gelöscht und das freie Volumen wurde mit Hilfe der VOID-Routine berechnet, welche in dem Programm PLATON implementiert ist.

5.2.2 Schwingungsspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Alpha Spektrometer mit der ATR-Technik (Diamant-Kristall), mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ und in einem Messbereich von 4000 – 500 cm⁻¹ aufgenommen. Die Aufnahme der

Ramanspektren erfolgte mit einem Bruker IFS-120 mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Anregungswellenlänge von 1064 nm (Nd/YAG Laser) in einem Messbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} . Alle Schwingungsspektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

5.2.3 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen an Kristallen erfolgten mit einem Bruker SMART Diffraktometer mit einem APEX-Detektor oder einem Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor mit Mehrschichtspiegeln oder Graphit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit intrinsischen Phasenverfahren gelöst (SHELXT)^[214, 215] und die Verfeinerung erfolgte basierend auf der Methode der kleinsten Quadrate von F^2 (SHELXL).^[214, 216] Alle Atome, außer Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Für CH- und BH-Bindungslängen und -winkel wurden idealisierte Werte verwendet. Der Beitrag zu den Strukturfaktoren von Kristallen, welche große Hohlräume enthielten in denen stark fehlgeordnete Moleküle enthalten waren, wurde durch die inverse Fourier Transformation mit Hilfe der SQUEEZE-Routine des Programms PLATON gesichert.^[217-219] Die Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm ShelXle durchgeführt.^[220] Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Diamond 4.3.1.^[221] visualisiert.

5.2.4 Lumineszenzmessungen

Es wurde darauf geachtet, dass Photolumineszenzmessungen an kristallinem Material durchgeführt wurden. Hierfür wurde von mehreren Kristallen einer Verbindung die Elementarzelle röntgendiffraktometrisch bestimmt, um sicherzustellen, dass keine Fremdstoffe für die Lumineszenz verantwortlich sind. Falls zu wenig kristallines Material für Quantenausbeutebestimmungen vorhanden war, wurde überprüft, ob die Emissionseigenschaften des nicht-kristallinen Materials mit dem des kristallinen übereinstimmt. Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit dem Spektrometer FLSP920 von Edingburgh-Instruments aufgenommen, welches mit einer 450 W Xenon Lampe, doppelten

Monochromatoren für Anregungs- und Emissionswege, und einem Photomultiplier (PMT-R928) als Detektor ausgestattet ist. Die Emission wurde im rechten Winkel zur Anregungsquelle aufgenommen. Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden mittels der Standardkorrektur, welche von dem Hersteller zur Verfügung gestellt wurde, korrigiert, wobei die Energie der Anregungsquelle und die Empfindlichkeit des Detektors berücksichtigt wurde. Messungen bei tiefen Temperaturen wurden mit dem Optistat Cryostat durchgeführt. Die Lebensdauern der Lumineszenz wurden entweder mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen (TCSPC) bestimmt, wobei eine gepulste Pikosekunden-Laserdiode (5 mW) bei 374 nm verwendet wurde oder es wurde eine μ F900 gepulste 60 W Xenon Mikrosekunden Blitzlichtlampe, mit einer Wiederholungsrate von 100 Hz und einem Mehrkanal-Skalierungsmodul verwendet. Für den TCSPC-Modus wurde die "instrument response function" (IRF) mit einer streuenden Probe gemessen und der Monochromator wurde auf die Emissionswellenlänge der Anregungslichtquelle eingestellt. Der resultierende Intensitätsabfall ist eine Kombination des Lumineszenzabfalls, der den IRF beinhaltet und eine iterative Rekombination des IRF mit einer Zerfallsfunktion. Für die Auswertung der Daten wurde eine nicht lineare Analyse der kleinsten Quadrate angewendet.

Die Bestimmung der absoluten Quantenausbeute erfolgte wie in der Literatur beschrieben.^[222] Zuerst wurde die diffuse Reflexion der Probe unter Anregung bestimmt. Danach wurde die Emission bei dieser Anregungswellenlänge gemessen. Durch die Verwendung einer Ulbrichtkugel konnten die reflektierten und emittierten Photonen gegeneinander integriert werden, was die Berechnung der absoluten Quantenausbeute ermöglicht.

5.2.5 Massenspektrometrie

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

5.2.6 Elementaranalyse

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

5.3 Synthesen

5.3.1 Synthesen der Derivate von $[1\text{-H}_2\text{N-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$

Cs[1-H₂N-12-*i*-closo-1-CB₁₁H₁₀]: In einen 250 ml Rundkolben wurden K[1-H₂N-*i*-closo-1-CB₁₁H₁₁] (3.00 g, 15.1 mmol) und eine Lösung von ICl (5.36 g, 33.1 mmol) in CH₃CN (100 mL) gegeben. Die Lösung wurde eine Stunde bei 60 °C gerührt und der Verlauf der Reaktion wurde mittels ¹¹B{¹H}-NMR Spektroskopie verfolgt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxid (1.12 g, 20.0 mmol) zugegeben und überschüssiges ICl wurde durch Zugabe von K₂S₂O₃ gequench, bis die Lösung farblos war. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurde das Acetonitril entfernt und die erhaltene Suspension wurde filtriert. Unter kräftigem Rühren wurde eine wässrige Lösung [Et₄N]Br (12.6 g, 60.0 mmol) tropfenweise zur Reaktionslösung zugegeben. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde abfiltriert und anschließend mit Salzsäure (30 mL, 10% v/v) behandelt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert (3 x 200 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde die organische Phase mittels eines Rotationsverdampfers eingeeengt. Das Rohprodukt, welches als inneres Salz vorliegt, wurde in einer konzentrierten wässrigen Lösung von CsOH·H₂O (4.50 g, 2.68 mmol) gelöst und 20 Minuten gerührt. Das Wasser wurde bei vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff wurde in THF (300 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit Cs₂CO₃ getrocknet und nach dem Filtrieren wurde die farblose Lösung bis auf wenige Milliliter eingeeengt und durch Zugabe von CHCl₃ (100 mL) wurde Cs[1-H₂N-12-*i*-closo-1-CB₁₁H₁₀] als farbloser Feststoff erhalten, welcher abfiltriert und über Nacht im

Feinvakuum getrocknet wurde. Anhand von ^{11}B -NMR-Daten ist erkenntlich, dass das Produkt etwa 15% des Isomers $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-7-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ enthält.

Ausbeute: 5.93 g (14.2 mmol, 94%).

$\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-12-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ kann durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Aceton und Dichlormethan gereinigt werden.

NMR-spektroskopische Daten für **$\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-12-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$** :

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.01$ (br, 2H, NH_2), 1.87 (s, 5H, $\text{BH}_2\text{-6}$ oder $\text{BH}_7\text{-11}$), 1.81 ppm (s, 5H, $\text{BH}_2\text{-6}$ oder $\text{BH}_7\text{-11}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 82.5$ ppm (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -13.4$ (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 146$ Hz, $\text{B}_2\text{-11}$), -22.6 ppm (s, 1B, B_{12}).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.7 MHz, CD_3CN): $\delta = -335.1$ ppm (s, 1N, NH_2).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für ($[\text{CH}_{12}\text{B}_{11}\text{IN}]^-$): 284(100), 285(81), 283(74);

gefunden: 284(100), 285(78), 283(76).

NMR spektroskopische Daten für **$\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-7-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$** :

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 84.9$ ppm (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -25.8$ ppm (s, 1B, B_{12}). [Die chemischen Verschiebungen der verbleibenden sechs Signale sind teilweise oder vollständig überdeckt von dem stärksten Signal von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-12-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$. Mit Hilfe eines $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrums wurden folgende Signale des Isomers, ohne weitere Zuordnung, identifiziert: -12.7 , -13.6 und -15.4 ppm.]

$\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-12-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$: $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-12-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ wurde in analoger Weise zum Cäsiumsalz hergestellt, wobei anstelle von Cs_2CO_3 K_2CO_3 als Trockenmittel verwendet wurde. Auch in diesem Fall wurden etwa 15% $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-7-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ gebildet.

Ausbeute: 2.62 g (8.1 mmol, 92%).

NMR spektroskopische Daten von $K[1-H_2N-12-I-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ sind identisch zu denen von $Cs[1-H_2N-12-I-closo-1-CB_{11}H_{10}]$.

IR: $\tilde{\nu} = 3368$ (s, $\nu_{as}(N-H)$), 3307 (m, $\nu_s(N-H)$), $2589-2506$ cm^{-1} (vvs, $\nu(B-H)$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3368$ (w, $\nu_{as}(N-H)$), 3308 (m, $\nu_s(N-H)$), $2589-2516$ cm^{-1} (vvs, $\nu(B-H)$).

Elementaranalyse berechnet für $CH_{12}B_{11}IN$: C 3.72, H 3.74, N 4.33;

gefunden: C 3.66, H 4.12, N 4.23.

[Et₄N][1-H₂N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀]: $Cs[1-H_2N-12-I-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ (2.00 g, 4.8 mmol) wurde in Wasser (100 mL) gelöst und eine wässrige Lösung von $[Et_4N]OH$ (6.2 ml, 35% w/w, 15 mmol) wurde langsam zugegeben. Der farblose Feststoff $[Et_4N][1-H_2N-12-I-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ wurde durch Filtration isoliert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.83 g (4.4 mmol, 92%).

NMR spektroskopische Daten von $[Et_4N][1-H_2N-12-I-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ sind, bezogen auf das Anion, identisch zu denen von $Cs[1-H_2N-12-I-closo-1-CB_{11}H_{10}]$.

IR: $\tilde{\nu} = 3368$ (m, $\nu_{as}(N-H)$), 3307 (m, $\nu_s(N-H)$), $2563-2533$ cm^{-1} (vs, $\nu(B-H)$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3368$ (vw, $\nu_{as}(N-H)$), 3307 (vw, $\nu_s(N-H)$), $2587-2562$ cm^{-1} (vs, $\nu(B-H)$).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für $([CH_{12}B_{11}IN]^-)$: 284(100), 285(81), 283(74);

gefunden: 284(100), 285(84), 283(79).

Elementaranalyse berechnet für $C_9H_{32}B_{11}IN_2$: C 26.10, H 7.79, N 6.76;

gefunden: C 27.87, H 8.45, N 7.15.

1-H₃N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₁: $Cs[1-H_2N-12-I-closo-1-CB_{11}H_{10}]$ (60 mg, 0.14 mmol) wurde in CD_3CN (0.5 mL) gelöst und mit 0.2 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde filtriert und NMR-spektroskopisch analysiert.

NMR-spektroskopische Daten von **1-H₃N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀**:

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.42 (s, 3H, NH₃), 1.95 (s, 5H, BH7–11), 1.94 ppm (s, 5H, BH2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 69.1 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -12.7 (d, 5B, ¹J(¹H,¹¹B) = 145 Hz, B7–B11), -15.3 (d, 5B, ¹J(¹H,¹¹B) = 156 Hz, B2–B6), -20.5 ppm (s, 1B, B12).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.7 MHz, CD₃CN): δ = -328.4 ppm (s, 1N, NH₃).

NMR-spektroskopische Daten von **1-H₃N-7-I-closo-1-CB₁₁H₁₁**:

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 70.1 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -25.9 ppm (s, 1B, B12). [Die chemischen Verschiebungen der verbleibenden sechs Signale sind teilweise oder vollständig überdeckt von dem stärksten Signal von 1-H₃N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₁. Mit Hilfe eines ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY-NMR-Spektrums wurden folgende Signale des Isomers, ohne weitere Zuordnung, identifiziert: -9.3, -12.6, -14.2, -14.7 ppm.]

[Et₄N][1-H₂N-2-F-12-I-closo-1-CB₁₁H₉]: Die Synthese von [Et₄N][1-H₂N-2-F-12-I-closo-1-CB₁₁H₉] wurde in analoger Weise zur Synthese von [Et₄N][1-H₂N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀] durchgeführt. Als Startmaterial wurde K[1-H₂N-2-F-closo-1-CB₁₁H₁₀] (180 mg, 0.588 mmol) verwendet. Die NMR-spektroskopischen Daten zeigten an, dass etwa 15% mehrerer Isomere des Anions [Et₄N][1-H₂N-2-F-7/8/9-I-closo-1-CB₁₁H₉] gebildet wurden. In diesen ist das Iodatom vermutlich an den unteren B₅-Ring des Clusters gebunden.

Ausbeute: 208 mg (0.481 mmol, 82%).

¹H{¹¹B}-NMR (400.4 MHz, CD₃CN): δ = 2.10 (br, 2H, NH₂), 2.06 (s, 2H, BH7+11), 1.89 (s, 2H, BH4+5), 1.81 (s, 2H, BH3+6), 1.62 (s, 2H, BH8+10), 1.51 ppm (s, 1H, BH9).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₃CN): δ = 80.2 ppm (br, 1C, C_{cluster}).

^{11}B -NMR (128.5 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.8$ (s, 1B, B2), -14.2 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 150$ Hz, B3+6), -14.9 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 131$ Hz, B4+5), -15.6 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137$ Hz, B7+11), -18.2 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 147$ Hz, B8+10), -21.4 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 149$ Hz, B9), -24.6 ppm (s, 1B, B12).

^{19}F -NMR (376.8 MHz, CD_3CN): $\delta = -207.4$ ppm (q, 1F, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 54$ Hz, B2F).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für $([\text{CH}_{11}\text{B}_{11}\text{FIN}]^-)$: 302(100), 303(81), 301(74);

gefunden: 302(100), 303(88), 301(88).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{31}\text{B}_{11}\text{FIN}_2$: C 25.01, H 7.23, N 6.48;

gefunden: C 24.91, H 7.05, N 6.44.

K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: Cs[1-H₂N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀] (4.10 g, 9.84 mmol) und [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (350 mg, 0.500 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) unter Ar-Atmosphäre in einen 100 mL Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Young, London) gegeben. Zur klaren Reaktionslösung wurde eine Lösung von MgBrCCSiMe₃ in THF (0.77 mol L⁻¹, 38.3 mL, 29.5 mmol) gegeben. In einer Mikrowelle (CEM Discover S-Class Plus (SP)) wurde die Lösung bei 55 °C 4 Stunden bei einer Leistung von 200 W bestrahlt und der Reaktionsverlauf wurde mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie überprüft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in einen 250 mL Rundkolben überführt, welcher H₂O (100 mL) enthielt. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurde das THF entfernt. Zur wässrigen Lösung wurde CH₂Cl₂ (30 mL) gegeben, um den schwarzen Rückstand zu lösen. Das zweiphasige Gemisch wurde 10 min gerührt, anschließend wurde CH₂Cl₂ mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und die wässrige Phase wurde mit Hilfe von Celite[®] filtriert. Der schwarze Rückstand auf der Filtrierhilfe wurde abermals in CH₂Cl₂ (30 mL) und H₂O (70 mL) gelöst, danach wurde CH₂Cl₂ mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und die wässrige Phase filtriert. Diese Prozedur wurde noch ein drittes Mal durchgeführt. Alle wässrigen Phasen wurden vereint und die Lösung wurde unter vermindertem Druck auf 70 mL

eingengt. Durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure wurde der pH-Wert auf 2 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert (3 x 100 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Volumen der Lösung wurde unter vermindertem Druck auf 30 mL eingengt. Eine wässrige Lösung K₂CO₃ (2.00 g, 14.5 mmol) wurde hinzugegeben und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde mit Diethylether extrahiert (3 x 100 mL) und die vereinten organischen Phasen wurden mit K₂CO₃ getrocknet, abfiltriert und das Volumen der Lösung wurde auf 10 mL reduziert. CHCl₃ (100 mL) wurde zugegeben und der restliche Diethylether wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt. Die Suspension wurde auf 3 °C gekühlt und anschließend filtriert und im Feinvakuum getrocknet, um reines K[1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] zu erhalten.

Ausbeute: 1.44 g (6.53 mmol, 66%).

¹H{¹¹B}-NMR (400.4 MHz, CD₃CN): δ = 2.11 (s, 2H, NH₂), 1.96 (s, 1H, C≡CH) [¹H-NMR: ³J(¹H, ¹¹B) = überdeckt durch die Signale von CD₂H₂CN], 1.84 (s, 5H, BH₂-6 oder BH₇-11), 1.51 ppm (s, 5H, BH₂-6 oder BH₇-11).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₃CN): δ = 96.0 (q, 1C, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 97 Hz, BC≡C) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: ²J(¹³C, ¹H) ~ 47 Hz], 83.3 (q, 1C, ²J(¹³C, ¹¹B) ~ 20 Hz, BC≡C) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: ¹J(¹³C, ¹H) = 235 Hz], 81.9 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN): δ = -14.2 (d, 10B, ¹J(¹¹B, ¹H) ~ 147 Hz, B₂-11), -15.4 ppm (s, 1B, B₁₂).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.7 MHz, CD₃CN): δ = -333.7 ppm (s, 1N, NH₂).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 2.28 (s, 2H, NH₂), 1.84 (s, 5H, BH₂-6 oder BH₇-11), 1.80 (s, 1H, C≡CH) [¹H-NMR: br, ³J(¹H, ¹¹B) = Kopplung nicht aufgelöst], 1.59 ppm (s, 5H, BH₂-6 oder BH₇-11).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 96.1 (q, 1C, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 97 Hz, BC≡C) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: ²J(¹³C, ¹H) = 48 Hz], 81.9 (q, 1C, ²J(¹³C, ¹¹B) ~ 20 Hz, BC≡C) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: ¹J(¹³C, ¹H) = 235 Hz], 81.2 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -14.3$ (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 145$ Hz, B2–11), -15.2 ppm (s, 1B, B12).

IR: $\tilde{\nu} = 3370$ (vw, $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$), 3360 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$), 3309 (vww, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$), 3303 (vw, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$), 3287 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$), 3272 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$), $2588\text{--}2484$ cm^{-1} (vvs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3370$ (vww, $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$), 3359 (vw, $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$), 3308 (w, sh, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$), 3302 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$), 3286 (vww, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$), 3271 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$), $2596\text{--}2488$ (vvs, $\nu(\text{B-H})$), 2062 (s, sh, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 2057 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für $([\text{C}_3\text{H}_{13}\text{B}_{11}\text{N}]^-)$: 182(100), 183(82), 181(74);

gefunden: 182(100), 183(79), 181(75).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{B}_{11}\text{KN}$: C 16.29, H 5.93, N 6.33;

gefunden: C 16.15, H 6.24, N 5.94.

Nach der Fällung des Hauptprodukts wurde das Chloroform vollständig eingeeengt und der ölige Rückstand in H_2O (25 mL) aufgenommen. $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ (2.00 g, 9.52 mmol) in H_2O (20 mL) wurde unter Rühren zugegeben. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde mittels Filtration isoliert und über Nacht im Feinvakuum getrocknet. Es handelte sich um ein Gemisch der $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salze von $[\text{1-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ und $[\text{1-H}_2\text{N-7-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ in einem Verhältnis von zwei zu eins, was mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie bestimmt wurde. Dies resultiert daraus, dass im Startmaterial etwa 15% $\text{Cs}[\text{1-H}_2\text{N-7-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ enthalten waren.

Ausbeute des Gemisches: 522 mg (1.67 mmol, 17%).

NMR-spektroskopische Daten beider Isomere (Es war nur möglich die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen zu bestimmen und im ^1H -NMR-Spektrum wurde nur die chemische Verschiebung der Alkinylfunktion identifiziert):

NMR-spektroskopische Daten für $[\text{1-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$:

^1H -NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.88$ ppm (verzerrtes q, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) \sim 4$ Hz; $\text{C}\equiv\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 96.5$ (dsext, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 44$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 3$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 82.0 (d, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 234$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 81.6 ppm (sext, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 4$ Hz, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 96.5$ (q, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 100$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 82.0 (q, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 20$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 81.8 ppm (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

NMR-spektroskopische Daten für **[1-H₂N-7-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]⁻**:

^1H -NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.91$ ppm (verzerrtes q, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) \sim 4$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 95.4$ (dsext, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \sim 45$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \sim 3$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 82.7 (sext, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \sim 4$ Hz, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 80.5 ppm (d, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 235$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 95.4$ (q, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 100$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 82.9 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 80.5 ppm (q, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 20$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$).

[Et₄N][1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] (528 mg, 2.29 mmol) wurde in Wasser gelöst und eine wässrige Lösung von [Et₄N]OH (4.0 ml, 35% w/w, 9.2 mmol) wurde unter Rühren tropfenweise zugegeben. Der farblose Rückstand wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 623 mg (1.98 mmol, 83%).

Die NMR-spektroskopischen Daten von [Et₄N][1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] stimmen mit denen von K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] überein.

IR: $\tilde{\nu} = 3379$ (w, $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$), 3318 (vw, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$), 3279 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$), 2577–2511 cm^{-1} (vvs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3328$ (w, br, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$), 3277 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$), 2566–2532 (vvs, $\nu(\text{B-H})$), 2059 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $C_{11}H_{34}B_{11}N_2$: C 42.30, H 10.65, N 8.97;
gefunden: C 41.60, H 10.65, N 9.22.

1-H₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀·nH₂O: Wie bereits bei der Synthese von K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] beschrieben wurde, wurde 1-H₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ aus wässriger saurer Lösung extrahiert, welche aus der Kreuzkupplungsreaktion ausgehend von Cs[1-H₂N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀] (1.19 g, 2.84 mmol) erhalten wurde. Durch Zugabe von CHCl₃ zu einer gesättigten etherischen Lösung von 1-H₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ und anschließendem Entfernen von Et₂O unter vermindertem Druck wurde 1-H₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ durch Filtration isoliert. Der erhaltene Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 302 mg (1.65 mmol, 58%).

¹H{¹¹B}-NMR (400.4 MHz, CD₃CN): δ = 7.70 (s, 3H, NH₃), 2.12 (s, 1H, C≡CH) [¹H-NMR: ³J(¹H, ¹¹B) = Kopplung nicht aufgelöst], 1.91 (s, 5H, BH₂-6), 1.69 ppm (s, 5H, BH₇-11).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₃CN): δ = 93.6 (q, 1C, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 102 Hz, BC≡C) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: ²J(¹³C, ¹H) ~ 40 Hz], 85.1 (q, 1C, ²J(¹³C, ¹¹B) ~ 20 Hz, BC≡C) [¹³C, ¹H-HMBC-NMR: ¹J(¹³C, ¹H) = 237 Hz], 67.8 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (128.5 MHz, CD₃CN): δ = -11.0 (s, 1B, B₁₂), -13.5 (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 144 Hz, B₇-11), -16.2 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 156 Hz, B₂-6).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.7 MHz, CD₃CN): δ = -334.5 ppm (s, 1N, NH₃).

¹H{¹¹B}-NMR (400.4 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.88 (s, 3H, NH₃), 2.09 (s, 1H, C≡CH) [¹H-NMR: ³J(¹¹B, ¹H) = Kopplung nicht aufgelöst], 1.98 (s, 5H, BH₂-6), 1.79 ppm (s, 5H, BH₇-11).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 93.4 (q, 1C, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 103 Hz, BC≡C), 84.1 (q, 1C, ²J(¹³C, ¹¹B) ~ 20 Hz, BC≡C), 67.4 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3632 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{O-H})$), 3531 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{O-H})$), 3278 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$), 3220 (m, br, $\nu(\text{N-H})$), 3184 (m, br, $\nu(\text{N-H})$), 3158 (m, br, $\nu(\text{N-H})$), 2614–2540 cm^{-1} (vvs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2606–2528 (vvs, $\nu(\text{B-H})$), 2053 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

[Et₄N][1-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: [Et₄N][1-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] wurde ausgehend von Cs[1-H₂N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀] (272 mg, 0.653 mmol) und PhC≡CMgBr in Analogie zur Synthese von K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]/[Et₄N][1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] hergestellt. Das [Et₄N]⁺-Salz wurde aus wässriger Lösung des Anions erhalten.

Ausbeute: 185 mg (0.470 mmol, 72%).

[Et₄N][1-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] enthält etwa 10% des Isomers [Et₄N][1-H₂N-7-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀].

NMR-spektroskopische Daten von **[Et₄N][1-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]:**

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.34–7.13 (m, 5H, H_{arom}), 1.95 (s, 5H, BH2–5 oder BH7–11), 1.72 ppm (s, 5H, BH2–5 oder BH7–11). Das Signal der NH₂-Gruppe wurde nicht beobachtet.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 131.8 (s, 2C, *o*-C_{Ph} oder *m*-C_{Ph}), 128.8 (s, 2C, *o*-C_{Ph} oder *m*-C_{Ph}), 127.4 (s, 1C, *i*-C_{Ph}), 127.1 (s, 1C, *p*-C_{Ph}), 103 (q, 1C, ¹J(¹³C, ¹¹B) = Kopplung nicht aufgelöst, BC≡C), 94.2 (verzerrtes q, 1C, ²J(¹³C, ¹¹B) ~ 20 Hz, BC≡C), 81.9 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR-(160.5 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -14.1 (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) ~ 150 Hz, B2–11), -14.3 ppm (s, 1B, B12).

NMR-spektroskopische Daten von **[Et₄N][1-H₂N-7-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]** (~10%):

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 131.9 (s, 2C, *o*-C_{Ph} oder *m*-C_{Ph}), 128.9 (s, 2C, *o*-C_{Ph} oder *m*-C_{Ph}), 127.3 (s, 1C, *i*-C_{Ph}), 127.1 (s, 1C, *p*-C_{Ph}), ~103 (überdeckt

durch die Signale von $[1\text{-H}_2\text{N-12-PhC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 92.4 (verzerrtes q, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$) = Kopplung nicht aufgelöst, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 82.8 ppm (s, ^1C , $\text{C}_{\text{cluster}}$).

IR: $\nu = 3350$ (w, vbr, $\nu(\text{N-H})$), 2579–2510 (vvs, $\nu(\text{B-H})$), 2185 cm^{-1} (vww, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{B}_{11}\text{N}]^-$: 258(100), 259(85), 257(73);

gefunden: 258(100), 259(88), 257(82).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C 52.57, H 9.60, N 7.21;

gefunden: C 52.59, H 9.46, N 7.17.

Cs[1-H₂N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: Die Reaktion wurde mit Cs[1-H₂N-12-1-closo-1-CB₁₁H₁₀] (1.29g, 3.09 mmol) und MgBrCCSiEt₃ als Startmaterial nach der für Cs[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] beschriebenen Synthese durchgeführt. Nach den ersten Aufarbeitungsschritten wurde eine wässrige Lösung von $[1\text{-H}_2\text{N-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ erhalten. Die Lösung wurde mit Et₂O extrahiert (2 × 200 mL + 2 × 100 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurde die Lösung auf etwa 50 mL eingeeengt und anschließend wurde eine gesättigte wässrige Kaliumchlorid-Lösung (~ 4 Äquivalente) zugegeben. Das Gemisch wurde mit K₂CO₃ getrocknet und Et₂O wurde größtenteils mittels eines Rotationsverdampfers entfernt. Durch Zugabe von CHCl₃ wurde ein farbloser Feststoff erhalten, welcher mittels Filtration isoliert und im Feinvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute an Rohprodukt K[1-H₂N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: 980 mg (2.92 mmol, 94%). Die Reinheit, welche NMR-spektroskopisch bestimmt wurde beträgt etwa 80%. Das Rohprodukt K[1-H₂N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] wurde in H₂O gelöst und durch Zugabe einer wässrigen CsCl-Lösung wurde Cs[1-H₂N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] erhalten, welches mittels Filtration isoliert und im Feinvakuum getrocknet wurde. Durch Umkristallisation wurden farblose Kristalle von Cs[1-H₂N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] erhalten.

Ausbeute: 345 mg (0.804 mmol, 26%).

In diesem Fall waren etwa 10% des Isomers Cs[1-H₂N-7-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] enthalten.

NMR-spektroskopische Daten von **Cs[1-H₂N-12-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]**:

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 2.11 (s, 2H, NH₂), 1.84 (s, 5H, BH7–11), 1.51 (s, 5H, BH2–6), 0.91 (t, 9H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, CH₃), 0.48 ppm (q, 6H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, SiCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 123.9 (q, 1C, ¹J(¹³C,¹¹B) = 94 Hz, BC≡C), 97.0 (verzerrtes q, 1C, ²J(¹³C,¹¹B) ~ 17 Hz, BC≡C), 82.3 (s, 1C, C_{cluster}), 7.8 (s, 3C, CH₃), 5.4 ppm (s, 3C, SiCH₂).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -14.2 (d, 10B, ¹J(¹¹B,¹H) = 145 Hz, B2–11), -15.3 ppm (s, 1B, B12).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.7 MHz, CD₃CN): δ = -294 ppm (s, 1N, NH₂).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3378 (w, ν_{as} (N–H)), 3316 (w, ν_s (N–H)), 2958–2878 (s, ν (C–H)), 2595–2505 (vs, ν (B–H)), 2113 cm⁻¹ (vw, ν (C≡C)).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3315 (w, ν_s (N–H)), 2962–2878 (s, ν (C–H)), 2603–2520 (vs, ν (B–H)), 2113 cm⁻¹ (vs, ν (C≡C)).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für ([C₉H₂₇B₁₁NSi]⁻): 296(100), 297(88), 295(71);

gefunden: 296(100), 297(90), 295(72).

Elementaranalyse berechnet für C₉H₂₇B₁₁CsNSi: C 25.18, H 6.34, N 3.26;

gefunden: C 25.15, H 6.42, N 3.07.

1-Me₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀: [Et₄N][1-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] (100 mg, 0.320 mmol) und K₂CO₃ (110 mg, 0.800 mmol) wurden in Acetonitril (3 mL) suspendiert. Methyljodid (227 mg, 1.60 mmol) wurde zur Reaktionslösung gegeben und diese wurde über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mit

Aceton (4 x 3 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und nach dem Filtrieren wurde durch Zugabe von H₂O ein farbloser Feststoff erhalten, welcher durch Filtration abgetrennt und im Feinvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 52 mg (0.23 mmol, 71%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.19 (s, 9H, NMe₃) [¹³C,¹H-HMBC-NMR: ¹J(¹H,¹³C) = 146 Hz, ³J(¹H,¹³C) = 22 Hz], 2.24 (verzerrtes q, 1H, ³J(¹H,¹¹B) ~ 4 Hz, C≡CH), 2.14 (s, 5H, BH2–6), 1.74 ppm (s, 5H, BH7–11).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 92.7 (q, 1C, ¹J(¹³C,¹H) = 105 Hz, BC≡C) [¹³C,¹H-HMBC-NMR: ²J(¹³C,¹H) = 44 Hz], 91.6 (s, 1C, C_{cluster}), 86.7 (q, 1C, ²J(¹³C,¹H) = 19 Hz, BC≡C) [¹³C,¹H-HMBC-NMR: ¹J(¹³C,¹H) = 237 Hz], 60.8 ppm (s, 3C, NMe₃) [¹³C,¹H-HMBC-NMR: ¹J(¹³C,¹H) = 146 Hz, ³J(¹³C,¹H) = 22 Hz].

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = –8.3 (s, 1B, B12), –13.7 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 145 Hz, B7–11), –6.4 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 156 Hz, B2–6).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, CD₃CN): δ = –327 ppm (s, 1N, NMe₃).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.39 (s, 9H, NMe₃) [¹³C,¹H-HMBC-NMR: ¹J(¹³C,¹H) = 146 Hz, ³J(¹³C,¹H) = 22 Hz], 2.20 (verzerrtes q, 1H, ³J(¹¹B,¹H) ~ 4 Hz, C≡CH), 2.16 (s, 5H, BH2–6), 1.82 ppm (s, 5H, BH7–11).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 92.5 (q, 1C, ¹J(¹³C,¹H) = Kopplung nicht aufgelöst, BC≡C) [¹³C,¹H-HMBC-NMR: ²J(¹³C,¹H) ~ 45 Hz], 91.1 (s, 1C, C_{cluster}), 85.7 (q, 1C, ²J(¹³C,¹H) = Kopplung nicht aufgelöst, BC≡C) [¹³C,¹H-HMBC-NMR: ¹J(¹³C,¹H) = 237 Hz], 60.3 ppm (s, 3C, ¹J(¹³C,¹H) = 147 Hz, NMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3290 (m, ν (C≡C–H)), 2639–2531 cm^{–1} (vs, ν (B–H)).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3056–2898 (s, ν (C–H), NMe₃), 2638–2532 (vs, ν (B–H)), 2062 cm^{–1} (s, ν (C≡C)).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für ([C₆H₂₀B₁₁N]^{•+}): 225(100), 226(83), 224(73);

gefunden: 225(100), 224(85), 226(76).

Elementaranalyse berechnet für C₆H₂₀B₁₁N: C 32.01, H 8.95, N 6.22;

gefunden: C 31.67, H 8.70, N 5.82.

1-Me₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀: Cs[1-H₂N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] (500 mg, 1.16 mmol) wurde in einer wässrigen KOH-Lösung (5% w/v, 10 mL) gelöst. Dimethylsulfat (0.73 ml, 7.7 mmol) wurde tropfenweise unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde eine Stunde gerührt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit mehreren Portionen Wasser gewaschen (insgesamt 5 mL) und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 364 mg (1.07 mmol, 92%).

Anhand der elementaranalytischen Untersuchung und der ¹H-NMR-spektroskopischen Daten wurde festgestellt, dass das Produkt geringe Mengen nicht identifizierter Verunreinigungen enthielt. Mit dem nicht weiter gereinigten Rohprodukt wurden allerdings Desilylierungsversuche durchgeführt. Ein erfolgreiches Abspalten der Triethylsilylgruppe wurde in einem Gemisch aus wässriger KOH-Lösung und Methanol erreicht, wodurch 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

Charakterisierung von **1-Me₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀:**

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.19 (s, 9H, NMe₃), 2.14 (s, 5H, BH₂-6), 1.73 (s, 5H, BH₇-11), 0.92 (t, 9H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, CH₃), 0.50 ppm (q, 6H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, SiCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 120 (br, 1C, ¹J(¹³C,¹¹B) ~ 95 Hz, BC≡C), 99.4 (verzerrtes q, 1C, ²J(¹³C,¹¹B) ~ 18 Hz, BC≡C), 91.4 (s, 1C, C_{cluster}), 60.6 (s, 3C, NMe₃), 7.9 (s, 3C, CH₃), 5.3 ppm (s, 3C, SiCH₂).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -7.9 (s, 1B, B₁₂), -13.5 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 145 Hz, B₇-11), -16.5 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 156 Hz, B₂-6).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, CD₃CN): δ = -327.6 ppm (s, 1N, NMe₃).

EI-MS: m/z (Isotopenhäufigkeit = 100) berechnet für den Molpeak [C₁₂H₃₄B₁₁NSi]^{•+}: 339(100), in diesem Bereich wurde nur ein sehr schwaches

Signal beobachtet. Das intensivste Signal wurde für $([C_{12}H_{34}B_{11}NSi]^{*+})-[Et^{*-}]$ beobachtet, dies bedeutet, dass eine Ethylgruppe der Triethylsilylgruppe bei der Ionisation abgespalten wurde. Die angegebene Summenformel entspricht diesem Fragment.

berechnet für $([C_{10}H_{29}B_{11}NSi]^{*+})$: 310(100), 311(88), 309(71);

gefunden: 310(100), 311(97), 309(73).

K[1-H₂CHCC(O)NH-closo-1-CB₁₁H₁₁]: K[1-NH₂-closo-1-CB₁₁H₁₁] (2.00 g, 10.1 mmol) wurde in 20 mL Acetonitril gelöst und mit Triethylamin (1.4 mL, 11 mmol) versetzt. Bei 0° C wurde unter kräftigem Rühren Acryloylchlorid (0.89 mL, 11 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend filtriert und das überschüssige Acetonitril unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde 30 Minuten in 40 mL 10%iger Salzsäure und 150 mL Diethylether gerührt. Die organische Phase wurde daraufhin abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 20 Minuten mit Kaliumcarbonat getrocknet. Anschließend wurde das Trockenmittel abfiltriert und die organische Phase wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingeeengt. Es wurden 100 mL Chloroform hinzugegeben und der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 40 mL Chloroform gewaschen und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.05 g (8.16 mmol, 80 %).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 6.75 (s, 1H, NH), 6.11 (dd, 1H, ²J(¹H,¹H) = 2 Hz, ³J(¹H,¹H) = 17 Hz, E-H₂CHC), 6.03 (dd, 1H, ³J(¹H,¹H) = 17 Hz, ³J(¹H,¹H) = 10 Hz, H₂CHC), 5.52 (dd, 1H, ²J(¹H,¹H) = 2 Hz, ³J(¹H,¹H) = 10 Hz, Z-H₂CHC), 2.02 (s, 5H, BH₂-6), 1.46 (s, 1H, BH₁₂), 1.42 ppm (s, 5H, BH₇-11).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 163.5 (s, 1C, C(O)NH), 132.5 (s, 1C, H₂CHC), 126.7 (s, 1C, H₂CHC), 76.6 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (CD₃CN, δ ppm): -10.4 (d, 1B, ¹J(¹¹B,¹H) = 137 Hz, B₁₂), -13.5 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 160 Hz, B₂-6), -14.5 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 143 Hz, B₇-11).

Elementaranalyse berechnet für [C₄H₁₅B₁₁KNO]: C 19.13, H 6.02, N 5.58;
gefunden: C 19.55, H 5.91, N 5.32.

5.3.2 Synthesen der Derivate von [2-H₂N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻

2-H₃N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀·nH₂O: [Et₄N][2-H₂N-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] (100 mg, 0.320 mmol) wurde in Diethylether (50 mL) und verdünnter Salzsäure (10% v/v, 10 mL) suspendiert. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hatte, wurde die etherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert (2 x 10 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und nach dem Abfiltrieren wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Ein brauner, leicht öliges Feststoff wurde erhalten.

Ausbeute: 51 mg (0.28 mmol, 86%).

Der so erhaltene Feststoff wurde in (CD₃)₂CO gelöst und NMR- sowie IR-spektroskopisch untersucht.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.07 (s, 3H, NH₃), 2.86 (tt, 1H, ³J(C¹H, B³H/B⁶H) ~ ³J(C¹H, B⁴H/B⁵H) ~ 4 Hz, CH_{cluster}), 2.07 (verzerrtes q, 1H, ³J(¹¹B, ¹H) ~ 4 Hz, C≡CH), 1.95 (s, 2H, BH₇₊₁₁ oder BH₈₊₁₀), 1.84 (s, 2H, BH₃₊₆ oder BH₄₊₅), 1.77 (s, 2H, BH₇₊₁₁ oder BH₈₊₁₀), 1.71 (s, 2H, BH₃₊₆ oder BH₄₊₅), 1.69 ppm (s, 1H, BH₉).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 94.1 (q, 1C, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 105 Hz, BC≡C) [¹³C, ¹H-HMBC-NMR: ²J(¹³C, ¹H) = 44 Hz], 83.2 (q, 1C, ²J(¹³C, ¹¹B) = 20 Hz, BC≡C) [¹³C, ¹H-HMBC-NMR: ¹J(¹³C, ¹H) = 236 Hz], 49.5 ppm (s, br, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -7.7 (s, 1B, B₁₂), -10.9 (s, 1B, B₂), -13.4 (d, 2B, ¹J(¹¹B, ¹H) ~ 142 Hz, B₈₊₁₀), -13.9 (d, 2B, ¹J(¹¹B, ¹H) ~ 142 Hz, B₇₊₁₁), -16.3 (d, 1B, ¹J(¹¹B, ¹H) ~ 150 Hz, B₉), -17.3 (d, 2B, ¹J(¹¹B, ¹H) ~ 157 Hz, B₃₊₆), -17.6 ppm (d, 2B, ¹J(¹¹B, ¹H) ~ 157 Hz, B₄₊₅).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3627 (s, vbr, $\nu(\text{O-H})$), 3268 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$), 3195 (m, vbr, $\nu(\text{N-H})$), 3106 (m, br, $\nu(\text{N-H})$), 3045 (vvw, $\nu(\text{C}_{\text{cluster-H}}$), 2606–2590 (vvs, $\nu(\text{B-H})$), 2056 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

[Et₄N][2-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: Die Synthese wurde analog zur Synthese von [Et₄N][2-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]^[128] durchgeführt. Als Startmaterialien wurden [Et₄N][2-H₂N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀] (274 mg, 0.662 mmol) und MgBrCCPh verwendet.

Ausbeute: 185 mg (0.476 mmol, 72%).

Die Ausgangsverbindung [Et₄N][2-H₂N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀], welche verwendet wurde, war mit etwa 30% nicht-iodiertem [Et₄N][2-H₂N-closo-1-CB₁₁H₁₁] verunreinigt, weswegen keine übereinstimmende Elementaranalyse erhalten werden konnte. Durch Umkristallisation wurden wenige Kristalle von reinem [Et₄N][2-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] erhalten.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.31–7.19 (m, 5H, H_{arom}), 2.35 (tt, 1H, $^3J(\text{C}^1\text{H}, \text{B}^3\text{H}/\text{B}^6\text{H}) \sim ^3J(\text{C}^1\text{H}, \text{B}^4\text{H}/\text{B}^5\text{H}) \sim 4$ Hz, $\text{CH}_{\text{cluster}}$), 1.77 (s, 2H, BH7+11), 1.65 (s, 2H, BH3+6), 1.60 (s, 2H, BH4+5), 1.44 (s, 2H, BH8+10), 1.24 ppm (s, 1H, BH9).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 131.9 (s, 2C, *o*-C_{Ph} oder *m*-C_{Ph}), 129.2 (s, 2C, *o*-C_{Ph} oder *m*-C_{Ph}), 127.8 (s, 1C, *p*-C_{Ph}), 126.6 (s, 1C, *i*-C_{Ph}), 102.9 (q, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 102$ Hz, BC≡C), 94.4 (q, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 19$ Hz, BC≡C), 54.1 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -2.8 (s, 1B, B2), -8.7 (s, 1B, B12), -13.2 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 134$ Hz, B7+11), -16.1 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 128$ Hz, B8+10), -16.9 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 144$ Hz, B3+6), -18.3 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 156$ Hz, B4+5), -21.1 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 139$ Hz, B9).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3375 (m, br, $\nu(\text{N-H})$), 3057 (vvw, $\nu(\text{C}_{\text{cluster-H}}$), 2580–2530 cm^{-1} (vvs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3058$ (m, $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H})$), 2584–2504 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2178 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für $([\text{C}_9\text{H}_{17}\text{B}_{11}\text{N}]^-)$: 258(100), 259(85), 257(73);

gefunden: 258(100), 259(83), 257(77).

2-H₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀: Die Reaktion wurde analog zur Synthese von Cs[1-H₂N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] durchgeführt 2-H₃N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀ (691mg, 2.42 mmol) diente als Startmaterial. Hierbei wurde das Produkt 2-H₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ durch Extraktion mit Diethylether und anschließendem Entfernen des Lösemittels erhalten.

Ausbeute: 237 mg (0.797 mmol, 33%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 5.69$ (t, 3H, $^1J(^1\text{H}, ^{14}\text{N}) \sim 48$ Hz, NH₃), 2.79 (m, 1H, CH_{cluster}), 1.85 (s, 2H, BH7+11), 1.78 (s, 2H, BH3+6 oder BH4+5), 1.69 (s, 2H, BH3+6 oder BH4+5), 1.64 (s, 2H, BH8+10), 1.54 (s, 1H, BH9), 0.93 (t, 9H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, CH₃), 0.48 ppm (q, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, SiCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): $\delta = 97.9$ (br, 1C, BC≡C), 49.8 (s, br, 1C, C_{cluster}), 7.8 (s, 3C, CH₃), 5.2 ppm (s, 3C, SiCH₂). Das Signal des Kohlenstoffatoms, das an das antipodale Boratom gebunden ist, wurde nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): $\delta = -8.0$ (s, 1B, B12), -11.2 (s, 1B, B2), -13.8 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 142$ Hz, B8+10), -14.0 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 142$ Hz, B7+11), -16.3 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 171$ Hz, B9), -17.4 ppm (d, 4B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 161$ Hz, B3+6/B4+5).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, CD₃CN): $\delta = -363.1$ ppm (s, 1N, NH₃).

IR: $\tilde{\nu} = 3274$ (m, br, $\nu(\text{N-H})$), 3233 (m, br, sh, $\nu(\text{N-H})$), 3053 (w, $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H})$), 2959–2875 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2606–2514 (vvs, $\nu(\text{B-H})$), 2115 cm^{-1} (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3283$ (vww, br, $\nu(\text{N-H})$), 3053 (m, $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H})$), 2960–2877 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2599–2539 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2115 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

MALDI-MS: m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{27}\text{B}_{11}\text{NSi}]^-$: 296(100), 297(88), 295(71);

gefunden: 296(100), 297(83), 295(67).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{28}\text{B}_{11}\text{NSi}$: C 36.36, H 9.49, N 4.71;

gefunden: C 36.43, H 9.65, N 4.41.

2-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀: Die Synthese von 2-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ wurde analog zur Synthese von 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ durchgeführt, wobei $[\text{Et}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ (101 mg, 0.324 mmol) und Methyljodid als Startmaterialien verwendet wurden.

Ausbeute: 53 mg (0.24 mmol, 74%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = 3.01 (s, 10H, $\text{CH}_{\text{cluster}}$ und NMe_3), 2.15 (verzerrtes q, 1H, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 4$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.02 (s, 2H, $\text{BH}7+11$), 1.90 (s, 2H, $\text{BH}3+6$), 1.83 (s, 2H, $\text{BH}8+10$), 1.79 (s, 1H, $\text{BH}9$), 1.71 ppm (s, 2H, $\text{BH}4+5$).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = 93.5 (q, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 105$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$) [$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR: $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \sim 46$ Hz], 84.6 (q, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 20$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$) [$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR: $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \sim 237$ Hz], 56.5 (s, 3C, NMe_3), 49.6 ppm (br, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = -4.1 (s, 1B, $B2$), -8.6 (s, 1B, $B12$), -13.5 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 129$ Hz, $B8+10$), -14.1 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 124$ Hz, $B7+11$), -15.8 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 143$ Hz, $B9$), -17.6 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 135$ Hz, $B4+5$), -18.3 ppm (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 127$ Hz, $B3+6$).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = -356.1 ppm (s, 1N, NMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3276 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$), 3071 (vw, $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}-\text{H})$), 3028–2957 (vw, $\nu(\text{C}-\text{H})$), 2549 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{B}-\text{H})$).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3276 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$), 3071 (m, $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}-\text{H})$), 3028–2957 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$), 2587–2557 (vs, $\nu(\text{B}-\text{H})$), 2065 cm^{-1} (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_{20}\text{B}_{11}\text{N}]^{*+}$: 225(100), 226(83), 224(73),

gefunden: 225(100), 224(81), 226(77).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{B}_{11}\text{N}$: C 32.01, H 8.95, N 6.22;

gefunden: C 31.92, H 9.22, N 6.25.

2-Me₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀: Die Synthese wurde analog zur Synthese von 1-Me₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ durchgeführt. Als Startmaterial wurde $[\text{Et}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N-12-Et}_3\text{SiC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}$ (109 mg, 0.255 mmol) verwendet.

Ausbeute: 85 mg (0.25 mmol, >90%).

Anhand des Ergebnisses der Elementaranalyse und ¹H-NMR-spektroskopischer Daten wurde vermutet, dass das isolierte Produkt eine unbekannte Verunreinigung enthält. 2-Me₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ wurde nicht weiter gereinigt. Mit dem Rohprodukt wurden Desilylierungsversuche unternommen. Eine erfolgreiche Abspaltung der Silylgruppe wurde in einem Gemisch aus wässriger KOH-Lösung und Methanol erreicht, wodurch 2-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

Charakterisierung von **2-Me₃N-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀**:

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.11 (s, 9H, NMe₃), 3.10 (m, 1H, CH_{cluster}) 1.90 (s, 4H, BH₇₊₁₁ und BH₈₊₁₀), 1.78 (s, 2H, BH₃₊₆), 1.69 (s, 1H, BH₉), 1.60 (s, 2H, BH₄₊₅), 0.84 (t, 9H, ³J(¹H, ¹H) = 8 Hz, CH₃), 0.39 ppm (q, 6H, ³J(¹H, ¹H) = 8 Hz, SiCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 120.8 (q, 1C, ¹J(¹³C, ¹¹B) ~ 99 Hz, BC≡C), 96.9 (verzerrtes q, 1C, ²J(¹¹B, ¹³C) ~ 19 Hz, BC≡C), 56.5 (s, 3C, NMe₃), 49.6 (s, 1C, C_{cluster}), 7.8 (s, 3C, CH₃), 5.3 ppm (s, 3C, SiCH₂).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -4.2 (s, 1B, B₂), -8.1 (s, 1B, B₁₂), -13.2 (d, 2B, ¹J(¹H, ¹¹B) ~ 134 Hz, B₈₊₁₀), -14.0 (d, 2B, ¹J(¹H, ¹¹B) ~ 131 Hz, B₇₊₁₁), -15.5 (d,

^1B , $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) \sim 147$ Hz, $B9$), -17.6 (d, 2B , $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) \sim 140$ Hz, $B4+5$), -18.3 ppm (d, 2B , $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) \sim 132$ Hz, $B3+6$).

^{15}N -NMR (50.7 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -356.1$ ppm (s, 1N , NMe_3).

IR: $\tilde{\nu} = 3073$ (vw, $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}-\text{H})$), $2957\text{--}2875$ (s, $\nu(\text{C}-\text{H})$), $2600\text{--}2531$ (vs, $\nu(\text{B}-\text{H})$), 2125 cm^{-1} (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3071$ (m, $\nu(\text{C}_{\text{cluster}}-\text{H})$), $3026\text{--}2978$ (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$), 2957 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$), $2605\text{--}2536$ (vs, $\nu(\text{B}-\text{H})$), 2126 cm^{-1} (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit = 100) berechnet für den Molpeak $[\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{B}_{11}\text{NSi}]^{*+}$: $339(100)$, in diesem Bereich wurde nur ein sehr schwaches Signal beobachtet. Das intensivste Signal wurde für $([\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{B}_{11}\text{NSi}]^{*+})\text{--}[\text{Et}^{*-}]$ beobachtet, dies bedeutet, dass eine Ethylgruppe der Triethylsilylgruppe bei der Ionisation abgespalten wurde. Die angegebene Summenformel entspricht diesem Fragment.

berechnet für $([\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{B}_{11}\text{NSi}]^{*+})$: $310(100)$, $311(88)$, $309(71)$;

gefunden: $310(100)$, $311(89)$, $309(70)$.

5.3.3 Synthesen der Carbonsäurederivate und deren Folgeprodukte

Da die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten des Tetraethylammonium-Kations relativ unabhängig von den Anionen und den verwendeten Lösemitteln sind, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit bei den Salzen nur die Daten der Anionen angegeben. Die chemischen Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ sind wie folgt:

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.44$ (q, 8H , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_2 , $[\text{Et}_4\text{N}]^+$), 1.36 ppm (tt, 12H , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^{14}\text{N}) = 2$ Hz, CH_3 , $[\text{Et}_4\text{N}]^+$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 52.1$ (t, 4C , $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}) = 3$ Hz, CH_2 , $[\text{Et}_4\text{N}]^+$), 6.8 ppm (s, 4C , CH_3 , $[\text{Et}_4\text{N}]^+$).

[Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: In einen 100 mL Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Young, London) wurde Cs[12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁] (2.00 g, 4.83 mmol) in THF (20 mL) gelöst. Eine Lösung von *n*BuLi in Hexan (2.1 mL, 5.1 mmol, 2.5 mol L⁻¹) wurde bei -78 °C unter Rühren zur Reaktionslösung gegeben. Anschließend wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und 15 Minuten gerührt. Nachdem die Lösung wieder auf -78 °C gekühlt worden ist, wurde gasförmiges CO₂ (440 mg, 10.0 mmol) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde abermals auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Suspension wurde in einen 500 mL Rundkolben überführt, welcher Salzsäure enthielt (50 mL, 3 mol L⁻¹). THF wurde unter vermindertem Druck entfernt und Diethylether (200 mL) wurde zugegeben. Das Zweiphasengemisch wurde über Nacht gerührt. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Et₂O (2 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Eine konzentrierte wässrige Lösung Cs₂CO₃ (1.60 g, 4.91 mmol) wurde zugegeben und nach dem Entfernen des Lösemittels mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurde der feste Rückstand in H₂O (150 mL) aufgenommen. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von KOH auf 11 eingestellt. Unter Rühren wurde langsam eine wässrige Lösung [Et₄N]OH (8.2 mL, 35% w/v, 19 mmol) zugegeben. Der erhaltene Feststoff wurde mittels Filtration durch Kieselgur (Celite®) abgetrennt. Dieser bestand zu größten Teilen aus [Et₄N][12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁]. Wässrige Salzsäure (20 mL, 3 mol L⁻¹) wurde zum Filtrat gegeben, bis ein pH-Wert von 2 erreicht wurde. Ein farbloser Feststoff bildete sich, wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.29 g (3.78 mmol, 78%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 2.04 (s, 1H, C≡CH) [¹H-NMR: ³J(¹H, ¹¹B) = Kopplung nicht aufgelöst], 1.93 (s, 5H, BH₂-6), 1.74 ppm (s, 5H, BH₇-11). Das Signal der C(O)OH-Gruppe wurde nicht beobachtet.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 168.3 (s, 1C, COOH), 95.9 (q, 1C, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 102 Hz, BC≡CH) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: ²J(¹³C, ¹H) = 45 Hz], 83.0 (q, 1C, ²J(¹³C, ¹¹B) = 17 Hz, BC≡CH) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: ¹J(¹³C, ¹H) = 235 Hz], 66.0 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -8.0$ (s, 1B, B12), -13.2 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 141$ Hz, B7–11), -15.4 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 155$ Hz, B2–6).

IR: $\tilde{\nu} = 3257$ (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$), 3050 (vbr, $\nu(\text{O}-\text{H})$), 2668 – 2464 (vs, $\nu(\text{B}-\text{H})$), 1664 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}=\text{O})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3029$ – 2854 (m, $\nu(\text{C}-\text{H})$), 2668 – 2464 (vs, $\nu(\text{B}-\text{H})$), 2060 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für $([\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_{11}\text{O}_2]^-)$: 210(74), 211(100), 212(83);

gefunden: 210(69), 211(100), 212(88).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{B}_{11}\text{NO}_2$: C 42.23, H 9.45, N 4.10;

gefunden: C 42.72, H 9.38, N 4.10.

Cs[1-HO(O)C-12-HC \equiv C-closo-1-CB $_{11}$ H $_{10}$]: $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ (100 mg, 0.293 mmol) wurde in Salzsäure (20 mL, 2 mol L^{-1}) und Diethylether (100 mL) gerührt. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hatte, wurde die etherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 \times 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet. Nachdem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde eine gesättigte wässrige CsCl -Lösung (99 mg, 0.59 mmol) zugegeben. Diethylether wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene Feststoff wurde in Aceton (50 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit Cs_2CO_3 getrocknet und anschließend filtriert. Ein Großteil der Lösung wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt um eine konzentrierte Lösung von $\text{Cs}[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ (5 mL) zu erhalten. Durch Zugabe von CHCl_3 (50 mL) und n -Hexan (50 mL) wurde ein farbloser Feststoff erhalten, welcher mittels Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 85 mg (0.25 mmol, 84%).

Die NMR-spektroskopischen Daten von $[\text{Et}_4\text{N}][1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ stimmen mit denen für $\text{Cs}[1\text{-HO(O)C-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ überein.

IR: $\tilde{\nu} = 3386$ (vbr, $\nu(\text{O-H})$), 3226 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C-H})$), $2628\text{--}2478$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1595 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C=O})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3386$ (vbr, $\nu(\text{O-H})$), $2628\text{--}2478$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2055 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1595 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C=O})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_{11}\text{CSO}_2$: C 13.97, H 3.52,
gefunden: C 13.90, H 3.56.

[Et₄N][1-HO(O)C-12-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: Das mit einer Triethylsilylgruppe geschützte Alkin wurde analog zur Synthese von [Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] hergestellt, allerdings wurde das Rohprodukt nicht über Nacht in Salzsäure (50 mL, 3 mol L⁻¹) gerührt. [Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] wurde ausschließlich NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Ausbeute: 1.36 g (2.99 mmol, 74%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 1.94$ (s, 5H, BH₂₋₆), 1.77 (s, 5H, BH₇₋₁₁), 0.92 (t, 9H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, CH₃) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 126$ Hz], 0.46 ppm (q, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, SiCH₂) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 118$ Hz]. Das Signal der C(O)OH-Gruppe wurde nicht beobachtet.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 168.5$ (s, 1C, C(O)OH), 123.9 (q, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 97$ Hz, BC≡CSi), 95.8 (q, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 17$ Hz, BC≡CSi), 66.3 (s, 1C, C_{cluster}), 7.7 (s, 9C, CH₃), 5.4 ppm (s, 6C, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 55$ Hz, SiCH₂).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = -7.9$ (s, 1B, B₁₂), -13.1 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 140$ Hz, B₇₋₁₁), -15.4 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 154$ Hz, B₂₋₆).

[Et₄N][1-H₂¹⁵N(O)C-closo-1-CB₁₁H₁₁]: In einen 100 mL Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Young, London) wurden [Et₄N][1-HO(O)C-closo-1-CB₁₁H₁₁] (500 mg, 1.58 mmol), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (325 mg, 1.58 mmol) und 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) (19 mg, 0.16 mmol) gegeben. Die Substanzen wurden in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst und 30 Minuten gerührt. ¹⁵NH₃ (85 mg, 4.7 mmol) wurde unter vermindertem Druck bei -78°C einkondensiert und das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Alle

flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde in Salzsäure aufgenommen (30 mL, 3 mol L⁻¹) und anschließend wurde die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Eine konzentrierte wässrige Lösung von Cs₂CO₃ (1.03 g, 3.15 mmol) wurde zugegeben und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde in einem Gemisch aus H₂O (30 mL) und Aceton (10 mL) gelöst. Ein Großteil des Acetons wurde unter vermindertem Druck entfernt und die so erhaltenen Suspension wurde filtriert. Zum klaren Filtrat wurde unter Rühren eine wässrige Lösung von [Et₄N]OH (2.7 mL, 35% w/w, 6.3 mmol) zugegeben. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 280 mg (0.88 mmol, 56%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 6.18 (dd, 1H, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 89 Hz, ²J(¹H, ¹H) = 3 Hz, NH), 6.05 (dd, 1H, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 89 Hz, ²J(¹H, ¹H) = 3 Hz, NH), 1.93 (s, 5H, BH2–6), 1.74 (s, 1H, BH12), 1.61 ppm (s, 5H, BH7–11).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 168.1 (s, 1C, ¹J(¹⁵N, ¹³C) = 17 Hz, C(O)NH₂), 71.6 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -7.9 (s, 1B, B12), -14.0 (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 152 Hz, B7–11), -15.1 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 167 Hz, B2–6).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -282.5 ppm (dd, 1N, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 89 Hz, NH₂).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3485 (w, $\nu_{as}(\text{N-H})$), 3451 (m, $\nu_s(\text{N-H})$), 2631–2466 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1669 cm⁻¹ (vs, $\nu(\text{C=O})$).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2631–2466 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1669 cm⁻¹ (w, $\nu(\text{C=O})$).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für ([C₂H₁₃¹⁵NB₁₁O]⁻): 186(75), 187(100), 188(83);

gefunden: 186(71), 187(100), 188(88).

Elementaranalyse berechnet für C₁₀H₃₃B₁₁N₂O: C 37.85, H 10.48, N 9.14;

gefunden: C 39.74, H 10.09, N 7.93.

[Et₄N][1-H₂N(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: [Et₄N][1-H₂N(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] wurde ausgehend von [Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] (300 mg, 0.879 mmol), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (181 mg, 0.879 mmol), 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) (11 mg, 0.088 mmol) und NH₃ (48 mg, 2.7 mmol) analog zur Synthese von [Et₄N][1-H₂¹⁵N(O)C-closo-1-CB₁₁H₁₁] durchgeführt.

Ausbeute: 229 mg (0.673 mmol, 76%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 6.29 (s, 1H, NH₂), 6.23 (s, 1H, NH₂), 2.02 (s, 1H, C≡CH) [¹H-NMR: ³J(¹¹B, ¹H) = Kopplung nicht aufgelöst], 1.90 (s, 5H, BH₂-6), 1.74 ppm (s, 5H, BH₇-11).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 196.1 (s, 1C, ¹J(¹⁵N, ¹³C) = 17 Hz, C(O)NH₂), 95.9 (q, 1C, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 102 Hz, BC≡CH) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: ²J(¹³C, ¹H) = 43 Hz], 83.0 (q, 1C, ²J(¹³C, ¹¹B) = 18 Hz, BC≡CH) [¹H, ¹³C-HMBC-NMR: ¹J(¹³C, ¹H) = 235 Hz], 68.9 ppm (s, 1C, C_{Cluster}).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -8.5 (s, 1B, B12), -13.2 (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 142 Hz, B7-11), -15.6 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 155 Hz, B2-6).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.7 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -281.8 ppm (s, 1N, NH₂).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3500 (s, ν_{as} (N-H)), 3393 (w, ν_s (N-H)), 3259 (s, ν (C≡C-H)), 2633-2474 (vs, ν (B-H)), 2061 (vs, ν (C≡C)), 1673 cm⁻¹ (vs, ν (C=O)).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3259 (vw, ν (CC-H)), 2633-2474 (vs, ν (B-H)), 2061 (vs, ν (C≡C)), 1673 cm⁻¹ (w, ν (C=O)).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für ([C₄H₁₃NB₁₁O]⁻): 209(74), 210(100), 211(83);

gefunden: 209 (67), 210 (100), 211 (79).

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₃₃B₁₁N₂O: C 42.35, H 9.77, N 8.23;

gefunden: C 42.64, H 9.89, N 8.20.

[Et₄N][1-¹⁵NC-closo-1-CB₁₁H₁₁]: In einen 100 mL Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Young, London) wurden [Et₄N][1-H₂¹⁵N(O)C-closo-1-CB₁₁H₁₁]

(150 mg, 0.473 mmol) und Et₃N (3 mL) gegeben. COCl₂ (1.5 g, 15 mmol) wurde bei –78 °C einkondensiert und die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand wurde mit Salzsäure (30 mL, 3 mol L⁻¹) und Et₂O (100 ml) versetzt und 20 Minuten gerührt. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Eine konzentrierte wässrige Lösung von Cs₂CO₃ (231 mg, 0.710 mmol) wurde zum Filtrat hinzugegeben und der Diethylether wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der ölige Rückstand wurde in H₂O (70 mL) aufgenommen und durch Zugabe von einer wässrigen Lösung von [Et₄N]OH (0.82 mL, 35% w/w, 1.9 mmol) wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Dieser wurde abfiltriert und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 108 mg (0.361 mmol, 76%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.93 (s, 5H, BH2–6), 1.82 (quint, 1H, ³J(¹H,¹H) = 3 Hz, BH12), 1.66 ppm (s, 5H, BH7–11).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 120.1 (s, 1C, ¹J(¹⁵N,¹³C) = 16 Hz, C≡N), 46.7 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –5.2 (s, 1B, B12), –13.2 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 153 Hz, B7–11), –14.3 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 165 Hz, B2–6).

¹⁵N-NMR (50.7 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –152.7 ppm (s, 1N, C≡N).

IR: $\tilde{\nu}$ = 2623–2472 (vs, ν (B–H)), 2215 cm⁻¹ (m, ν (C≡¹⁵N)).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2623–2472 (vs, ν (B–H)), 2215 cm⁻¹ (m, ν (C≡¹⁵N)).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für ([C₂H₁₁¹⁵NB₁₁]⁻): 168(75), 169(100), 170(83);

gefunden: 168(69), 169(100), 170(85).

Elementaranalyse berechnet für C₁₀H₃₁B₁₁N₂: C 40.13, H 10.44, N 9.69;

gefunden: C 39.74, H 10.03, N 8.55.

[Et₄N][1-NC-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: [Et₄N][1-NC-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] wurde ausgehend von [NEt₄][1-H₂N(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] (100 mg, 0.294 mmol), Et₃N (3.0 mL) und COCl₂ (1.5 g, 15 mmol) in analoger Synthese zu [1-¹⁵NC-closo-1-CB₁₁H₁₁] durchgeführt.

Ausbeute: 82 mg (0.25 mmol, 87%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 2.12 (s, 1H, C≡CH) [¹H-NMR: ³J(¹H,¹¹B) ~ 3 Hz], 1.90 (s, 5H, BH₂-6), 1.81 ppm (s, 5H, BH₇-11).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 120.3 (s, 1C, ¹J(¹⁵N,¹³C) = 17 Hz, C≡N), 94.5 (q, 1C, ¹J(¹³C,¹¹B) = 104 Hz, BC≡CH) [¹H,¹³C-HMBC-NMR: ²J(¹³C,¹H) = 45 Hz], 84.0 (q, 1C, ²J(¹³C,¹¹B) = 19 Hz, BC≡CH) [¹H,¹³C-HMBC-NMR: ¹J(¹³C,¹H) = 236 Hz], 44.0 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

¹¹B-NMR ((CD₃)₂CO, δ ppm): δ = -6.1 (s, 1B, B₁₂), -12.5 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 143 Hz, B₇-11), -4.9 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 158 Hz, B₂-6).

¹⁵N-NMR ((CD₃)₂CO, δ ppm): δ = -150.9 ppm (s, 1N, C≡N).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3287 (nicht zugeordnet), 3262 (m, ν (C≡C-H)), 2615-2488 (vs, ν (B-H)), 2245 cm⁻¹ (s, ν (C≡N)).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3287 (nicht zugeordnet), 2615-2488 (vs, ν (B-H)), 2245 (vs, ν (C≡N)), 2061 cm⁻¹ (vs, ν (C≡C)).

MALDI-MS *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für ([C₄H₁₁NB₁₁]⁻): 191(74), 192(100), 193(82);

gefunden: 191(95), 192(100), 193(85).

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₃₁B₁₁N₂: C 44.72, H 9.69, N 8.69;

gefunden: C 44.00, H 9.72, N 8.37.

Cs[1-NC-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: Cs[1-NC-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] wurde ausgehend von [Et₄N][1-NC-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] (50 mg, 0.16 mmol) in analoger Weise zur Synthese von Cs[1-HO(O)C-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀] hergestellt.

Ausbeute: 35 mg (0.11 mmol, 69%).

Die NMR-spektroskopischen Daten von Cs[1-NC-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] stimmen mit denen von [Et₄N][1-NC-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] überein.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3278 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$), 2647–2483 (vs, $\nu(\text{B}-\text{H})$), 2240/2220 cm⁻¹ (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2647–2483 (vs, $\nu(\text{B}-\text{H})$), 2240/2220 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2060 cm⁻¹ (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₃₁B₁₁N₂: C 14.74, H 3.40, N 4.60;

gefunden: C 15.83, H 3.47, N 4.10.

[Et₄N][1-NC-12-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]: In einen 100 mL Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Young, London) wurde Cs[1-H-12-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] (1.00 g, 2.41 mmol) vorgelegt und in THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf –78 °C gekühlt und eine Lösung von *n*BuLi in Hexan (1.0 mL, 2.5 mmol, 2.5 mol L⁻¹) wurde unter Rühren langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Die Suspension wurde anschließend auf –78 °C gekühlt und PhOCN (0.66 mL, 5.5 mmol) wurde hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Wasser (100 mL) gelöst und durch Kieselgur (Celite®) filtriert. Durch Zugabe einer wässrigen Lösung von [Et₄N]OH (3.1 mL, 35% w/w, 7.2 mmol) wurde ein farbloser Feststoff erhalten, welcher durch Filtration isoliert wurde. Die ¹¹B-NMR spektroskopischen Daten zeigten, dass der Feststoff zu etwa 60% aus [Et₄N][1-NC-12-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] und zu 40% aus [Et₄N][1-H-12-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] besteht.

Das Gemisch der [Et₄N]⁺-Salze wurde in CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst und die klare Lösung wurde mit einer wässrigen Lösung von Cs₂CO₃ (5 x 10 mL, 0.1 mol L⁻¹) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Cs₂CO₃ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 80 mg (0.18 mmol, ~8%) von [Et₄N][1-NC-12-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀], das weniger als 10% [Et₄N][1-NC-12-Et₃SiC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] enthielt.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.92$ (s, 5H, BH2–6), 1.83 (s, 5H, BH7–11), 0.92 (t, 9H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, CH_3) [$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR: $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 126$ Hz], 0.46 ppm (q, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, SiCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 120.5$ (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{N}$), 97.0 (q, 1C, $\text{BC}\equiv\text{CSi}$), 44.0 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 7.7 (s, 9C, CH_3), 5.4 (s, 6C, SiCH_2). Das Signal von $\text{BC}\equiv\text{CSi}$ wurde nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -6.0$ (s, 1B, B12), -12.4 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139$ Hz, B7–11), -14.9 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 157$ Hz, B2–6).

IR: $\tilde{\nu} = 2654\text{--}2474$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2244 cm^{-1} (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 2654\text{--}2474$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2244 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2118 cm^{-1} (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

MALDI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit > 60):

berechnet für $([\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{NB}_{11}\text{Si}]^-)$: 305(68), 306(100), 307(76);

gefunden: 305(69), 306(100), 307(89).

5.3.4 Synthese von Derivaten des Typs $\{1\text{-R-12-R}'\text{-c}lo\text{so-1-CB}_{11}\}$ (R = Et_3SiCC , H; R' = H, I, Me_3Si)

Cs[1-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁]: Cs[1-H-closo-1-CB₁₁H₁₁] (500 mg, 1.81 mmol) wurde in THF (15 mL) gelöst. Bei -78 °C wurde *n*BuLi in Hexan (0.76 mL, 1.9 mmol, 2.5 mol L⁻¹) hinzugegeben und fünf Minuten gerührt. Anschließend wurde Kupferiodid (362 mg, 1.90 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch zehn Minuten gerührt. Danach wurde $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (64 mg, 0.091 mmol) zugegeben und erneut zehn Minuten gerührt. Anschließend wurde Et_3SiCCBr (0.44 mL, 2.0 mmol) zugesetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen 250 mL Rundkolben überführt und mit Wasser (100 mL) versetzt. Das THF wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und die wässrige Phase wurde durch Kieselgur (Celite®) filtriert. Durch Zugabe von $[\text{Et}_4\text{N}]\text{OH}$ (3.1 mL, 35% w/w, 7.2 mmol) wurde das Rohprodukt gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und über Nacht im Feinvakuum getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt in 10%iger Salzsäure (30 mL) suspendiert,

mit Diethylether (150 mL) versetzt und 20 Minuten gerührt. Nach dem vollständigen Lösen des Feststoffs in Diethylether wurde die wässrige Phase dreimal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Cs₂CO₃ (604 mg, 1.85 mmol), gelöst in H₂O (1 mL), wurde zum Filtrat gegeben und zehn Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der Rückstand in 100 mL Wasser aufgenommen. Durch Zugabe von CsCl (1.00 g, 5.94 mmol) wurde das Produkt gefällt, abfiltriert und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 139 mg (0.336 mmol, 19%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.98 (s, 5H, BH₂–6), 1.65 (s, 1H, ³J(¹H,¹H) = Kopplung nicht aufgelöst, BH₁₂), 1.59 (s, 5H, BH₇–11), 0.93 (t, 9H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, CH₃), 0.49 ppm (q, 6H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, SiCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): 111.6 (s, 1C, C≡CSiEt₃), 71.7 (s, 1C, C≡CSiEt₃), 56.3 (s, 1C, C_{cluster}), 7.8 (s, 3C, CH₃), 5.1 ppm (s, 3C, SiCH₂).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –6.9 (d, 1B, ¹J(¹¹B,¹H) = 135 Hz, B₁₂), –12.3 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 156 Hz, B₇–11), –12.8 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 138 Hz, B₂–6).

Cs[1-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁]: Cs[1-Et₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁] (115 mg, 0.278 mmol) wurde in Wasser (50 mL) suspendiert, CsOH·H₂O (1.00 g, 5.95 mmol) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch vier Tage gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit Hilfe eines Rotationsverdampfers auf ein Volumen von 10 mL eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 72 mg (0.24 mmol, 86%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): 1.94 (s, 1H, C≡CH), 1.88 (s, 5H, BH₂–6), 1.55 (q, 1H, ³J(¹H,¹H) = Kopplung nicht aufgelöst, BH₁₂), 1.51 ppm (s, 5H, BH₇–11).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): 109.1 (s, 1C, ²J(¹³C,¹H) = 52 Hz, C≡CH), 87.0 ppm (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) = 252 Hz, C≡CH), 61.1 ppm (s, 1C, C_{cluster}).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): -7.1 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 137$ Hz, B12), -12.6 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, B7–11) -12.9 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) =$ nicht aufgelöst, B2–6).

IR: $\tilde{\nu} = 3276$ (s, $\nu(\text{C-H})$), $2631\text{--}2387$ cm^{-1} (vs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3276$ (w, $\nu(\text{C-H})$), $2631\text{--}2387$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2128 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 2112 cm^{-1} (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{B}_{11}\text{Cs}$: C 12.01, H 4.03;

gefunden: C 11.95, H 3.74.

Cs[1-Et₃SiC≡C-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀]: Cs[12-I-closo-1-CB₁₁H₁₁] (1.01 g, 2.52 mmol) wurde in THF (25 mL) gelöst. Bei -78 °C wurde *n*BuLi in Hexan (1.1 mL, 2.7 mmol, 2.5 mol L⁻¹) unter Rühren hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde fünf Minuten gerührt. Anschließend wurde CuI (504 mg, 2.65 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung zehn Minuten gerührt. Es wurde [PdCl₂(PPh₃)₂] (88 mg, 0.091 mmol) hinzugegeben und weitere zehn Minuten gerührt. Im Anschluss wurde Et₃SiCCBr (0.55 mL, 2.7 mmol, 592 mg) zugesetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen 250 mL Rundkolben überführt und mit Wasser (100 mL) versetzt. Überschüssiges THF wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und die wässrige Phase wurde durch Kieselgur (Celite®) filtriert. Durch Zugabe von [Et₄N]OH (3.1 mL, 35% w/w, 7.2 mmol) wurde das Rohprodukt gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und über Nacht im Feinvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in verdünnter Salzsäure (30 mL) und Et₂O (150 mL) suspendiert und 20 Minuten gerührt. Nach dem vollständigen Lösen des Feststoffs wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether (50 mL) extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend filtriert, mit Cäsiumcarbonat (838 mg, 2.57 mmol), gelöst in Wasser (1 mL), versetzt und zehn Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der Rückstand in Wasser (100 mL) aufgenommen. Durch Zugabe von Cäsiumchlorid (1.00 g,

5.94 mmol) und Einengen der wässrigen Phase wurde das Produkt gefällt, abfiltriert und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 370 mg (0.685 mmol, 27%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.94\text{--}1.92$ (s, 10H, BH2–11), 0.91 ppm (t, 9H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, CH_3), 0.50 ppm (q, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, SiCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 110.4$ (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3$), 75.3 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3$), 54.4 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 7.7 (s, 3C, SiCH_2), 4.9 ppm (s, 3C, CH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -11.5$ (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 142$ Hz, B7–11), -12.1 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 162$ Hz, B2–6), -17.6 ppm (s, 1B, B12).

IR: $\tilde{\nu} = 3005\text{--}2841$ (s, $\nu(\text{C--H})$), $2688\text{--}2438$ (vs, $\nu(\text{B--H})$), 2176 cm^{-1} (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{25}\text{B}_{11}\text{CsSi}$: C 20.01, H 4.67;

gefunden: C 18.75, H 4.19.

Cs[1-Et₃SiC≡C-12-Me₃SiC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: Cs[1-Et₃SiC≡C-12-l-closo-1-CB₁₁H₁₀] (250 mg, 0.463 mmol) und [PdCl₂(PPh₃)₂] (16 mg, 23 μmol) wurden in THF (5 mL) gelöst. MgBrCCSiMe₃ (1.58 mL, 1.39 mmol, 0.77 mol L⁻¹) in THF wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 55 °C und 200 W in einer Mikrowelle (CEM Discover) bestrahlt. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -Spektroskopie überprüft. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung in einen 250 mL Rundkolben überführt, welcher H₂O (100 mL) enthielt. THF wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Die wässrige Phase wurde anschließend durch Celite® filtriert. Der schwarze Filterrückstand wurde in CH₂Cl₂ (30 mL) und H₂O (70 mL) aufgenommen, gerührt, das Dichlormethan entfernt und erneut filtriert. Diese Prozedur wurde insgesamt fünfmal wiederholt, die wässrigen Phasen wurden vereinigt und das Wasser vollständig mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und das Produkt wurde durch Übersättigung mit einer wässrigen Lösung von Cäsiumchlorid ausgefällt, filtriert und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 138 mg (0.270 mmol, 58%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 1.81$ (s, 5H, BH2–6 oder BH7–11), 1.57 (s, 5H, BH2–6 oder BH7–11), 0.87 (t, 9H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, CH_3), 0.45 (q, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, SiCH_2), 0.01 ppm (s, 9H, SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 119.9$ (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$), 109.6 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3$), 99.1 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$), 72.7 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3$), 53.1 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 7.3 (s, 3C, SiCH_2), 3.9 (s, 3C, CH_3), 0.5 ppm (s, 3C, SiCH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = -7.9$ (s, 1B, B12), -12.2 ppm (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 133$ Hz, B2–11).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): -7.5 (s, 1Si, SiEt_3), -22.7 ppm (s, 1Si, SiMe_3).

IR: $\tilde{\nu} = 3331$ (m, $\nu(\text{OH})$), 2999–2857 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2662–2469 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2166 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 2117 cm^{-1} (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

5.3.5 Synthese der Silber(I)-Komplexe

$\{\text{Ag}_2(\mathbf{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$: In einen 100 mL Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Young, London) wurde $\text{Cs}[\mathbf{12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (400 mg, 1.33 mmol) in doppelt destilliertem Wasser (40 mL) gelöst. Unter kräftigem Rühren wurde bei Raumtemperatur eine wässrige AgNO_3 -Lösung (5.3 mL, $c = 0.5$ mol L^{-1}) zugegeben. Die Suspension wurde zehn Minuten gerührt, anschließend wurde durch Filtration ein farbloser Feststoff isoliert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 483 mg (1.27 mmol, 95%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 2.44$ (sext, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{CH}_{\text{cluster}}$), 1.94 (s, 5H, BH2–6), 1.76 ppm (s, 5H, BH7–11).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 145.0$ (q, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 78.6 (q, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 51.9 ppm (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -9.5$ (s, 1B, B12), -11.9 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137$ Hz, B7–B11), -16.2 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 142$ Hz, B2–B6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.42$ (sext, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{CH}_{\text{Cluster}}$), 1.86 (s, 5H, BH2–6), 1.69 ppm (s, 5H, BH7–11).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 141.5$ (q, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 86$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 82.0 (q, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 10\text{--}12$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 51.4 ppm (s, 1C, $\text{C}_{\text{Cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -9.8$ (s, 1B, B12), -11.9 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 140$ Hz, B7–B11), -16.2 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 150$ Hz, B2–B6).

IR: $\tilde{\nu} = 3059$ (w, $\nu(\text{C-H})$), $2668\text{--}2282$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1951 (vvw, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1913 cm^{-1} (vww, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3059$ (m, $\nu(\text{C-H})$), $2694\text{--}2318$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1951 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1913 cm^{-1} (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{Ag}_2\text{B}_{11}$: C 9.44, H 2.90;

gefunden: C 9.68, H 3.07.

$\{[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]\cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}$: $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ (80 mg, 0.21 mmol) wurde in Pyridin (4 mL) gelöst und das Lösemittel wurde bei Raumtemperatur unter Normaldruck entfernt. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde an Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 107 mg (0.0373 mmol, 70%).

Die NMR-Spektren wurden an einer Probe aufgenommen, welche in deuteriertem Pyridin synthetisiert wurde. Da die Signale des deuterierten Lösemittels mit denen der an den Komplex gebundenen Liganden überlagern, sind sie bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung nicht angegeben.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 2.92$ (sext, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{CH}_{\text{Cluster}}$), 2.63 (s, 5H, BH2–6), 2.51 ppm (s, 5H, BH7–11).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 145.0$ (q, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 85.6 (q, 4C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 50.9 ppm (s, 4C, $\text{C}_{\text{Cluster}}$).

^{11}B -NMR (160.5, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = -5.8$ (s, 4B, B12), -10.0 (d, 20B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 138$ Hz, B7–B11), -14.6 ppm (d, 20B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 143$ Hz, B2–B6).

IR: $\tilde{\nu} = 3047$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), $2694\text{--}2318$ cm^{-1} (vs, $\nu(\text{B-H})$).

Bei dem eingesetzten Nd-YAG-Laser, welcher bei 1064 nm emittiert, überlagern Fluoreszenzerscheinungen sämtliche Ramansignale.

Kristalle von $\{[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]\cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}$ verlieren sehr schnell Solvatmoleküle, wodurch nur für $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11}]$ eine passende Elementaranalyse erhalten werden konnte:

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{87}\text{H}_{119}\text{Ag}_8\text{B}_{44}\text{N}_{15}$: C 38.51, H 4.42, N 7.74;

gefunden: C 38.50, H 4.75, N 7.47.

$[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$: $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ (80 mg, 0.21 mmol) wurde in Aceton gelöst (10 mL) und unter Rühren wurde 4-Me-C₅H₄N (56 μL , 0.58 mmol) zugegeben. Cyclohexan wurde zugegeben und der Großteil des Acetons wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert. Durch langsames Entfernen des Lösemittels einer Lösung von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ in Aceton wurde kristallines Material von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{11}]$ erhalten.

Ausbeute: 82 mg (0.032 mmol, 61%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.44$ (m, 22H, H_{Py}), 7.24 (m, 22H, H_{Py}), 2.39 (s, 33H, $H_3\text{C}_{\text{Py}}$), 2.35 (sext, 4H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{CH}_{\text{cluster}}$), 1.92 (s, 20H, $\text{BH}2\text{--}6$), 1.69 ppm (s, 20H, $\text{BH}7\text{--}11$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 150.2$ (s, 22C, C_{Py}), 149.6 (s, 11C, C_{Py}), 143.2 (q, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 86$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 125.3 (s, 22C, C_{Py}), 83.0 (q, 4C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 50.3 (s, 4C, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 20.1 ppm (s, 11C, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Py}}$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -9.6$ (s, 4B, $\text{B}12$), -11.9 (d, 20B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 141$ Hz, $\text{B}7\text{--}\text{B}11$), -16.4 ppm (d, 20B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 146$ Hz, $\text{B}2\text{--}\text{B}6$).

IR: $\tilde{\nu} = 3060$ (vs, $\nu(\text{C-H})$), $2683\text{--}2335$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2006 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1980 cm^{-1} (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3060$ (vs, $\nu(\text{C-H})$), 2684–2463 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2006 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1980 cm^{-1} (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{121}\text{Ag}_8\text{B}_{44}\text{N}_{11}$: C 36.72, H 4.78, N 6.04;

gefunden: C 37.47, H 4.83, N 6.07.

[Ag₈(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-*t*Bu-C₅H₄N)₁₂]_n·{(4-*t*Bu-C₅H₄N)₂}: {Ag₂(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)_n} (80 mg, 0.21 mmol) wurde in Aceton (10 mL) gelöst und unter Rühren wurde 4-*t*Bu-C₅H₄N (108 μL , 0.744 mmol) zugegeben. Cyclohexan wurde zum Reaktionsgemisch gegeben und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurde der Großteil des Acetons entfernt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und umkristallisiert, durch Verdampfen einer Aceton-Lösung an Luft und bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 100 mg (0.0292 mmol, 56%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 8.51$ (m, 28H, H_{Py}), 7.43 (m, 28H, H_{Py}), 2.33 (sext, 4H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, CH_{Cluster}), 1.87 (s, 20H, BH2–6), 1.69 (s, 20H, BH7–11), 1.32 ppm (s, 126H, $(H_3\text{C})_3\text{C}_{\text{Py}}$).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 162.7$ (s, 14C, C_{Py}), 151.5 (s, 28C, C_{Py}), 144.0 (q, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 86$ Hz, BC≡C), 122.5 (s, 28C, C_{Py}), 84.5 (q, 4C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, BC≡C), 51.2 (s, 4C, C_{Cluster}), 35.5 (s, 14C, $\text{Me}_3\text{C}_{\text{Py}}$), 30.6 ppm (s, 42C, $\text{Me}_3\text{C}_{\text{Py}}$).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = -9.5$ (s, 4B, B12), -11.9 (d, 20B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137$ Hz, B7–11), -16.1 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 132$ Hz, B2–6).

IR: $\tilde{\nu} = 3070$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2636–2261 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2025–1894 cm^{-1} (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3070$ (vs, $\nu(\text{C-H})$), 2644–2450 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2025–1894 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{138}\text{H}_{226}\text{Ag}_8\text{B}_{44}\text{N}_{14}$: C 48.47, H 6.66, N 5.73;

gefunden: C 48.81, H 6.74, N 5.65.

[Ag(3,5-Me₂-C₅H₃N)₄][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₁₀]: {Ag₂(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)_n} (69 mg, 0.18 mmol) wurde in Aceton (10 mL) gelöst und unter Rühren wurde 3,5-(Me)₂-C₅H₃N (83 μL , 0.72 mmol) zugegeben. Cyclohexan

wurde zum Reaktionsgemisch gegeben und der Großteil des Acetons wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde durch Filtration isoliert. Indem das Lösemittel einer konzentrierten Acetonlösung bei Raumtemperatur unter Standardbedingungen entfernt wurde, wurden Kristalle von $[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}] \cdot (\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_3$ erhalten.

Ausbeute: 102 mg (0.0325 mmol, 72%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.19$ (m, 28H, H_{Py}), 7.48 (m, 14H, H_{Py}), 2.35 (sext, 4H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{CH}_{\text{cluster}}$), 2.21 (s, 84H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Py}}$), 1.86 (s, 20H, BH_{2-6}), 1.70 ppm (s, 20H, BH_{7-11}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 148.9$ (s, 28C, C_{Py}), 145.4 (q, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 86$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 139.6 (s, 14C, C_{Py}), 134.6 (s, 28C, C_{Py}), 82.5 (q, 4C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 51.3 (s, 4C, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 18.2 ppm (s, 28C, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Py}}$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -9.4$ (s, 1B, B_{12}), -11.8 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 131$ Hz, B_{7-11}), -16.2 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \sim 81$ Hz, B_{2-6}).

IR: 2920 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2847 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2631–2261 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3051$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 3017 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2922 (vs, $\nu(\text{C-H})$), 2850 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2637–2480 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1992 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1956 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{110}\text{H}_{170}\text{Ag}_8\text{B}_{44}\text{N}_{14}$: C 43.64, H 5.66, N 6.48;

gefunden: C 43.46, H 5.95, N 6.16.

$[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{4-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$: $\{\text{Ag}_2(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ (80 mg, 0.21 mmol) wurde in Aceton (10 mL) gelöst und unter Rühren wurde bei Raumtemperatur $\text{4-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}$ (49 μL , 42 mmol) zugeben. Cyclohexan wurde zum Reaktionsgemisch gegeben und der Großteil des Acetons wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde abfiltriert. Durch langsames Entfernen des Lösemittels einer konzentrierten Acetonlösung von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{4-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ wurden Kristalle erhalten, welche schnell Solvatmoleküle

verlieren. Deshalb wurden bis auf die Einkristallstrukturanalyse alle Analysen an Solvat-freiem $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{4-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$ durchgeführt.

Ausbeute: 73 mg (0.016 mmol, 60%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 9.03$ (m, 20H, H_{Py}), 7.98 (m, 20H, H_{Py}), 2.41 (sext, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{CH}_{\text{Cluster}}$), 2.03 (s, 40H, BH2-6), 1.63 ppm (s, 40H, BH7-11).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 153.4$ (s, 20C, C_{Py}), 143.7 (q, 8C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \sim 84$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 140.2 (q, 10C, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 35$ Hz, C_{Py}), 123.6 (q, 10C, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 273$ Hz, C_{Py}), 121.7 (q, 20C, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, C_{Py}), 82.3 (q, 8C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 51.8 ppm (s, 8C, C_{Cluster}).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -10.4$ (s, 8B, B12), -11.9 (d, 40B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 138$ Hz, B7-11), -15.9 ppm (d, 40B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 133$ Hz, B2-6).

IR: $\tilde{\nu} = 3060$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2653–2244 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3086$ (s, $\nu(\text{C-H})$), 3060 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2698–2330 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1980 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1952 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1928 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{90}\text{H}_{140}\text{Ag}_{16}\text{B}_{88}\text{F}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_2$: C 23.29, H 3.04, N 3.02;
gefunden: C 23.20, H 3.02, N 2.98.

$[\text{Ag}(\text{4-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{4-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$: $\{\text{Ag}_2(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ (80 mg, 0.21 mmol) wurde in Aceton (10 mL) gelöst und unter Rühren wurde bei -30 °C $\text{4-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N}$ (49 μL , 0.42 mmol) zugegeben. Das Lösemittel wurde bei -30 °C unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 94 mg (0.017 mmol, 66%).

IR: $\tilde{\nu} = 3062$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2653–2266 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3081$ (vs, $\nu(\text{C-H})$), 3062 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2677–2386 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2016–1892 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{120}\text{H}_{152}\text{Ag}_{16}\text{B}_{88}\text{F}_{48}\text{N}_{16}$: C 26.65, H 2.83, N 4.14;
gefunden: C 26.39, H 3.08, N 4.19.

Durch Kristallisation bei 15 °C wurden sehr wenige Kristalle von $[\text{Ag}(\text{4-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{4-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}] \cdot 4\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2 \cdot 10(\text{cyclo-}$

C₆H₁₂) erhalten, welche ausschließlich mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurden.

[Et₄N]₂[Ag₆(12-CC-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(C₅H₅N)₈]: [Et₄N]Cl (12 mg, 0.075 mmol) wurde in Aceton (5 mL, abs.) vorgelegt. Die Lösung wurde auf –78 °C gekühlt und unter Rühren wurde {Ag₂(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)}_n (57 mg, 0.15 mmol) gelöst in einem Gemisch aus Aceton (5 mL, abs.) und Pyridin (0.2 mL) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten gerührt. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Spritzenfilters (Porengröße 0.2 μm) filtriert und das Lösemittel wurde an Luft bei Raumtemperatur entfernt, wodurch kristallines Material von [Et₄N]₂[Ag₆(12-CC-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(C₅H₅N)₈] erhalten wurde. Größere Kristalle wurden für die Einkristallstrukturanalyse verwendet. Das restliche kristalline Material wurde für die weitere Analytik verwendet.

Ausbeute: 51 mg (0.023 mmol, 62%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.44 (q, 16H, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₂, [Et₄N]⁺), 2.28 (sext, 4H, ³J(¹H,¹H) = Kopplung nicht aufgelöst, CH_{cluster}), 1.88 (s, 20H, BH7–11), 1.70 (s, 20H, BH2–6), 1.36 ppm (tt, 24H, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, ³J(¹H,¹⁴N) = 2 Hz, CH₃, [Et₄N]⁺).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 149.5 (t, 16C, ¹J(¹³C,²D) = 27 Hz, *o*-C_{Py} oder *m*-C_{Py}), 144.4 (br, 4C, BC≡C), 135.5 (t, 8C, ¹J(¹³C,²D) = 25 Hz, *p*-C_{Py}), 123.1 (t, 16C, ¹J(¹³C,²D) = 25 Hz, *o*-C_{Py} oder *m*-C_{Py}), 83.0 (br, 4C, BC≡C), 52.1 (t, 8C, ¹J(¹³C,¹⁴N) = 3 Hz, CH₂, [Et₄N]⁺), 49.6 (s, 4C, C_{cluster}), 6.8 ppm (s, 8C, CH₃, [Et₄N]⁺).

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –9.0 (s, 4B, B12), –11.8 (s sh, 20B, B7–11), –16.3 ppm (s, 20B, B2–6).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3059 (vw, ν (C–H)), 2981 (vw, ν (C–H)), 2922 (vw, ν (C–H)), 2647–2309 (vs, ν (B–H)), 1968–1838 cm^{–1} (w, ν (C≡C)).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3059 (m, ν (C–H)), 2994 (s, ν (C–H)), 2953 (m, ν (C–H)), 2644–2493 (vs, ν (B–H)), 2014–1892 cm^{–1} (vs, ν (C≡C)).

Das Material wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck gelagert, allerdings entspricht das Material, welches elementaranalytisch untersucht wurde der

Zusammensetzung $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-CC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{2.5}]$, da
 $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-CC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ leicht Solvatmoleküle verliert:

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{40.5}\text{H}_{96.5}\text{Ag}_6\text{B}_{44}\text{N}_{4.5}$: C 27.49, H 5.50, N 3.56;
gefunden: C 27.39, H 5.62, N 3.70.

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-CC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$: $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ (11 mg, 0.066 mmol) wurde in Aceton (5 mL, abs.) vorgelegt. Die Lösung wurde auf -78°C gekühlt und unter Rühren wurde $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ (50 mg, 0.13 mmol) gelöst in einem Gemisch aus Aceton (5 mL, abs.) und 4-Me-C₅H₄N (0.2 mL) langsam zugegeben. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Spritzenfilters (Porengröße 0.2 μm) filtriert und das Lösemittel wurde an Luft und bei Raumtemperatur verdampfen gelassen, wodurch kristallines Material von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-CC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ erhalten wurde. Größere Kristalle wurden für die Einkristallstrukturanalyse verwendet und das restliche kristalline Material, welches neben Kristallen anfiel, wurde für die weitere Analytik verwendet.

Ausbeute: 43 mg (0.019 mmol, 57%)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.47$ (m, 16H, H_{Py}), 7.13 (m, 16H, H_{Py}), 3.44 (q, 16H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_2 , $[\text{Et}_4\text{N}]^+$), 2.27 (sext, 4H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{CH}_{\text{cluster}}$), 1.88 (s, 20H, B7–11), 1.69 (s, 20H, B2–6), 1.37 (tt, 24H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^{14}\text{N}) = 2$ Hz, CH_3 , $[\text{Et}_4\text{N}]^+$), 1.20 ppm (2, 24H, H_3C , 4-Me-C₅H₄N). Eine Zuordnung der relativ breiten unstrukturierten Signale ist nicht möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 150.9$ (s, 16C, *o*-C_{Py} oder *m*-C_{Py}), 148.8 (s, 8C, *p*-C_{Py}), 144.8 (br, 4C, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 125.6 (s, 8C, *o*-C_{Py} oder *m*-C_{Py}), 84.4 (br, 4C, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 53.1 (t, 8C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}) = 3$ Hz, CH_2 , $[\text{Et}_4\text{N}]^+$), 48.8 (s, 4C, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 21.0 (s, 8C, CH_3 , 4-Me-C₅H₄N) 6.8 ppm (s, 8C, CH_3 , $[\text{Et}_4\text{N}]^+$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -9.1$ (s, 4B, B12), -11.8 (d, 20B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139$ Hz, B7–11), -16.4 ppm (d, 20B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 149$ Hz, B2–6).

IR: $\tilde{\nu} = 3062$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2982 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2923 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2629–2309 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3060$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2994 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2924 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2626–2500 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2010 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Das kristalline Material wurde an Luft bei Raumtemperatur und Normaldruck getrocknet, allerdings entspricht das Material, welches elementaranalytisch untersucht wurde der Zusammensetzung $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-CC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_{6.5}]$, da $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-CC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N})_8]$ leicht Solvatmoleküle verliert:

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{67}\text{H}_{129.5}\text{Ag}_6\text{B}_{44}\text{N}_{8.5}$: C 36.96, H 6.00, N 5.47;
gefunden: C 36.98, H 6.37, N 5.15.

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$: $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ (11 mg, 0.066 mmol) wurde in Aceton (5 mL, abs.) vorgelegt. Die Lösung wurde auf -78°C gekühlt und unter Rühren wurde $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ (50 mg, 0.13 mmol) und 4-NC-C₅H₄N (41 mg, 0.39 mmol) gelöst in Aceton (5 mL, abs.) langsam zugegeben. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Spritzenfilters (Porengröße 0.2 μm) filtriert und das Lösemittel wurde an Luft verdampfen gelassen, wodurch kristallines Material von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-CC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-NC-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}]$ erhalten wurde. Geeignete Kristalle wurden für die Einkristallstrukturanalyse verwendet und das restliche Material wurde für die weitere Analytik verwendet, allerdings ist bereits in Kapitel 2.4.3 erwähnt worden, dass die ¹¹B- und ¹H-NMR Spektren auf mehr als eine $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Spezies in Lösung hinweisen.

IR: $\tilde{\nu} = 3117\text{--}2832$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2636–2331 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2236 cm^{-1} (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3071$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2994 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2950 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2633–2500 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2242 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1999 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1951 cm^{-1} (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$: $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ (5 mg, 0.033 mmol) wurde in 5 mL Aceton (abs.) vorgelegt. Die Lösung wurde auf -78°C gekühlt und unter Rühren wurde $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ (50 mg, 0.131 mmol) gelöst in Aceton (5 mL, abs.) und 3,5-Me₂-C₅H₃N (0.2 mL) langsam

zugegeben. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Spritzenfilters (Porengröße 0.2 μm) filtriert und das Lösemittel wurde unter Luftsauerstoffatmosphäre verdampfen gelassen, wodurch kristallines Material von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ag}_7(12\text{-CC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ erhalten wurde. Größere Kristalle wurden für die Einkristallstrukturanalyse verwendet und das übrige kristalline Material, welches neben Kristallen anfiel, wurde für die weitere Analytik verwendet.

Ausbeute: 40 mg (0.0158 mmol, 48%)

Wie bereits in Kapitel 2.4.3 erwähnt worden ist, deuten die ^{11}B - und ^1H -NMR Spektren auf mehr als eine $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Spezies in Lösung hin.

IR: $\tilde{\nu} = 3089\text{--}2821$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), $2620\text{--}2324$ cm^{-1} (vs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3064$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2994 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2924 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2872 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2747 (vw, $\nu(\text{C-H})$), $2626\text{--}2493$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2006 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1973 cm^{-1} (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{83}\text{H}_{145}\text{Ag}_7\text{B}_{44}\text{N}_{10}$: C 39.66, H 5.81, N 5.57;
gefunden: C 39.77, H 5.70, N 5.57.

$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-(Me)}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{13}]$: $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ (14 mg, 0.033 mmol) wurde in Aceton (5 mL, abs.) vorgelegt. Die Lösung wurde auf -78 $^\circ\text{C}$ gekühlt und unter Rühren wurde $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ (50 mg, 0.127 mmol) gelöst in einem Gemisch aus Aceton (5 mL, abs.) und 3,5-Me₂-C₅H₃N (0.2 mL) langsam zugegeben. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Spritzenfilters (Porengröße 0.2 μm) filtriert und das Lösemittel wurde an Luft verdampfen gelassen, wodurch kristallines Material von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-CC-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_9]$ erhalten wurde. Kristalle wurden für die Einkristallstrukturanalyse verwendet und das restliche kristalline Material, wurde für die weitere Analytik verwendet.

Ausbeute: 56 mg (0.0177 mmol, 54%)

Wie bereits in Kapitel 2.4.3 erwähnt worden ist, deuten die ^{11}B - und ^1H -NMR Spektren auf mehr als eine $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Spezies in Lösung hin.

IR: $\tilde{\nu} = 3077\text{--}2834$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), $2620\text{--}2273$ cm^{-1} (vs, $\nu(\text{B-H})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3062$ (w, $\nu(\text{C-H})$), 3015 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2924 (s, $\nu(\text{C-H})$), $2639\text{--}2504$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1956 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Das kristalline Material wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck an Luft getrocknet. Das Material, welches elementaranalytisch untersucht wurde entspricht der Zusammensetzung $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-CC-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_7]$, da $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}_7(12\text{-CC-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_{13}]$ Solvatmoleküle verliert:

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{85}\text{H}_{127}\text{Ag}_7\text{B}_{44}\text{N}_7\text{P}$: C 40.70, H 5.10, N 3.91;
gefunden: C 40.21, H 4.99, N 4.17.

$\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$: In einem Glasfinger wurde unter Argon-Atmosphäre $\{\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11})\}_n$ (80 mg, 0.21 mmol) in THF (5 mL, abs.) gelöst und durch langsames Eindiffundieren von Pentan (abs.) wurden Kristalle von $\{[\text{Ag}_2(12\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11})]_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{13}\}$ erhalten. Die so erhaltenen Kristalle wurden unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Ausbeute: 71 mg (0.018 mmol, 68%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.16$ (m, 4H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 2.38 (sext, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{CH}_{\text{cluster}}$), 1.97 (s, 40H, $\text{BH}7\text{--}11$), 1.80 (s, 40H, $\text{BH}2\text{--}6$), 1.76 ppm (m, 4H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 143.6$ (q, 8C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 81$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 79.9 (br, 8C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 52.1 ppm (s, 8C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

^{11}B -NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -10.7$ (s, 8B, $\text{B}12$), -12.0 (d, 40B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137$ Hz, $\text{B}7\text{--}11$), -15.8 ppm (d, 40B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 123$ Hz, $\text{B}2\text{--}6$).

IR: $\tilde{\nu} = 3059$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2983 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2963 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2936 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2880 (m, $\nu(\text{C-H})$), $2637\text{--}2245$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1939 cm^{-1} (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3059$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2983 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2963 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2936 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2880 (m, $\nu(\text{C-H})$), $2644\text{--}2509$ (s, $\nu(\text{B-H})$), $2008\text{--}1890\text{ cm}^{-1}$ (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{76}\text{H}_{192}\text{Ag}_{16}\text{B}_{88}\text{O}_{13}$: C 22.87, H 4.85;

gefunden: C 23.14, H 4.93.

$\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_7((CH_3)_2SO)_7\}$: $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$
(80 mg, 0.21 mmol) wurde in Aceton gelöst (10 mL) und unter Rühren wurde $(CH_3)_2SO$ (0.1 mL) zugegeben. Durch langsames Entfernen des Lösemittels bei Normaldruck und Luftsauerstoffatmosphäre wurde kristallines Material von $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_7((CH_3)_2SO)_7\}$ erhalten. Dieses wurde mittels Filtration isoliert und anschließend mit Toluol (3×5 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 67 mg (0.018 mmol, 61%).

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz, $(CD_3)_2SO$): $\delta = 2.54$ (s, 6H, $(CH_3)_2SO$), 2.47 (sext, 7H, $^3J(^1H, ^1H) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $CH_{cluster}$), 1.79 (s, 35H, BH_{2-6}), 1.61 ppm (s, 35H, BH_{7-11}).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $(CD_3)_2SO$): $\delta = 143.5$ (q, 7C, $^1J(^{13}C, ^{11}B) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $BC\equiv C$), 82.7 (q, 7C, $^2J(^{13}C, ^{11}B) =$ Kopplung nicht aufgelöst, $BC\equiv C$), 49.5 ppm (s, 7C, $C_{cluster}$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $(CD_3)_2SO$): $\delta = -9.4$ (s, 7B, B_{12}), -12.0 (d, 35B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 138$ Hz, B_{7-11}), -16.4 ppm (d, 35B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 133$ Hz, B_{2-6}).

IR: $\tilde{\nu} = 3059$ (vw, $\nu(C-H)$), 3029 (vw, $\nu(C-H)$), 3003 (w, $\nu(C-H)$), 2917 (w, $\nu(C-H)$), 2629–2253 cm^{-1} (vs, $\nu(B-H)$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3059$ (m, $\nu(C-H)$), 3003 (s, $\nu(C-H)$), 2917 (vvs, $\nu(C-H)$), 2693–2423 (m, $\nu(B-H)$), 2040–1880 cm^{-1} (vs, $\nu(C\equiv C)$).

Elementaranalyse berechnet für $C_{47}H_{155}Ag_{14}B_{77}O_{13}S_{13}$: C 15.31, H 4.24, S 11.30;

gefunden: C 15.67, H 4.27, S 11.31.

5.3.6 Synthese der Gold(I)- und Silber(I)-Komplexe mit Phosphanliganden

[12-(Ph₃PAu)₂-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]: Cs[12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (70 mg, 0.23 mmol) und KOH (200 mg, 3.56 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) gelöst. [Ph₃PAuCl] (231 mg, 0.467 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und unter Rühren hinzugegeben. Das überschüssige CH₂Cl₂ wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der so erhaltene farblose Feststoff wurde filtriert, mit Ethanol (2 × 5 mL) gewaschen und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 244 mg (0.225 mmol, 96%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.53–7.33 (m, 30H, Ph), 2.32 (s, 1H, CH_{Cluster}), 1.83 (s, 5H, BH7–11), 1.71 ppm (s, 5H, BH2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 134.5 (d, 12C, ²J(¹³C,³¹P) = 14 Hz, *o*-C_{Ph}), 134.3 (qt, 1C, ¹J(¹³C,¹¹B) ~ 90–100 Hz, ³J(³¹P,¹³C) ~ 10–12 Hz, BC≡C), 132.4 (d, 6C, ⁴J(¹³C,³¹P) = 2.4 Hz, *p*-C_{Ph}), 132.4 (qt, 1C, ²J(¹³C,¹¹B) ~ 10–13 Hz, ²J(³¹P,¹³C) ~ 65–70 Hz, BC≡C), 129.7 (d, 12C, ³J(³¹P,¹³C) = 12 Hz, *m*-C_{Ph}), 129.0 (d, 6C, ¹J(³¹P,¹³C) = 60 Hz, *i*-C_{Ph}), 51.8 ppm (s, 1C, C_{Cluster}).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = –9.4 (s, 1B, B12), –12.1 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 140 Hz, B7–11), –16.1 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 153 Hz, B2–6).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 36.0 ppm (s, 2P, PPh₃).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3054 (v_w, ν (C–H)), 2629–2349 cm^{–1} (v_s, ν (B–H)).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3054 (v_s, ν (C–H)), 2629–2349 (s, ν (B–H)), 2003 (s, ν (C≡C)), 1587 cm^{–1} (s, ν (C=C)).

Elementaranalyse berechnet für C₃₉H₄₁Au₄B₁₁P₂: C 43.19, H 3.81;

gefunden: C 42.91, H 3.94.

[Et₄N][12-(Ph₃PAu)-C≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁]: Cs[12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁] (50 mg, 0.17 mmol) wurde in 20 mL Ethanol gelöst und [Et₄N]OH (0.50 ml, 35% w/w, 3.5 mmol) wurde zugegeben. Unter Rühren wurde [Ph₃PAuCl] (82 mg, 0.16 mmol), gelöst in 3 mL Dichlormethan zugegeben. Das überschüssige CH₂Cl₂ wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt, der erhaltene Feststoff wurde filtriert, mit Ethanol gewaschen (3 × 3 mL) und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 104 mg (0.138 mmol, 83%).

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.56–7.42 (m, 15H, H_{Ph}), 3.23 (q, 8H, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₂, [Et₄N]⁺), 2.18 (s, 1H, CH_{Cluster}), 1.61 (s, 10H, BH₂–11), 1.28 ppm (tt, 12H, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, ⁴J(¹H,¹⁴N) = 2 Hz, CH₃, [Et₄N]⁺).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 138.4 (br, 1C, BC≡C), 134.6 (d, 2C, ²J(¹³C,³¹P) = 14 Hz, o-C_{Ph}), 131.9 (d, 1C, ⁴J(¹³C,³¹P) = 2 Hz, p-C_{Ph}), 130.7 (d, 1C, ¹J(¹³C,³¹P) = 54 Hz, i-C_{Ph}), 129.5 (d, 2C, ³J(¹³C,³¹P) = 11 Hz, m-C_{Ph}), 116.6 (br, 1C, BC≡C), 53.1 (t, 4C, ¹J(¹⁴N,¹³C) = 3 Hz, CH₂, [Et₄N]⁺), 47.8 (s, 1C, ¹³C_{Cluster}), 8.0 ppm (s, 4C, CH₃, [Et₄N]⁺).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.0 (s, 1B, B₁₂), -12.2 (s, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 138 Hz, B₇–11), -16.7 ppm (s, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 149 Hz, B₂–6).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 42.4 ppm (s, 1P, PPh₃).

IR: $\tilde{\nu}$ = 2986 (v_w, ν (C–H)), 2628–2458 cm⁻¹ (s, ν (B–H)).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3169 (v_w, ν (C–H)), 3144 (v_w, ν (C–H)), 3083 (v_w, ν (C–H)), 3057 (v_s, ν (C–H)), 3006 (w, ν (C–H)), 2986 (m, ν (C–H)), 2942 (m, ν (C–H)), 2628–2479 (s, ν (B–H)), 2082 (v_w, ν (C≡C)), 1586 cm⁻¹ (m, ν (C=C)).

Elementaranalyse berechnet für C₂₉H₄₆B₁₁NPAu: C 46.10, H 6.14, N 1.85;
gefunden: C 45.63, H 6.17, N 1.63.

{12-[(Ph₃PAu)((Ph₃P)₂Ag)]-C≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁}: [12-(Ph₃PAu)₂-C≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁] (60 mg, 0.055 mmol) und PPh₃ (29 mg, 0.11 mmol) wurden in DMSO (3 mL) gelöst und unter Rühren wurde {[12-(Ph₃PAg)₂-C≡C-closo-1-CB₁₁H₁₁]}₂

(50 mg, 0.028 mmol), gelöst in DMSO (2 mL), zugegeben. Nach zwei Tagen wurde ein kristalliner Feststoff erhalten, welcher abfiltriert wurde. Anschließend wurde das Produkt mit Benzol gewaschen (3 × 3 mL) und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 86 mg (0.068 mmol, 62%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.43\text{--}7.20$ (m, 45H, H_{Ph}), 2.20 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Cluster}}$), 1.70 (s, 5H, $\text{BH}7\text{--}11$), 1.58 ppm (s, 5H, $\text{BH}2\text{--}6$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 134.4$ (d, 8C, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 15$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Ph}}$), 131.4 (s, 4C, $i\text{-C}_{\text{Ph}}$), 131.2 (s, 4C, $p\text{-C}_{\text{Ph}}$), 129.4 (d, 8C, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10$ Hz, $m\text{-C}_{\text{Ph}}$), 126.1 (br, 1C, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 119.5 (q, 1C, $^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}) = 94$ Hz, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 49.7 ppm (br, 1C, $\text{C}_{\text{Cluster}}$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -8.7$ (s, 1B, $\text{B}12$), -12.2 (s, 5B, $\text{B}7\text{--}11$), -16.4 ppm (s, 5B, $\text{B}2\text{--}6$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 38.5$ (br, 1P, PPh_3), 7.9 ppm (br, 2P, PPh_3).

IR: $\tilde{\nu} = 3053$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2637-2322 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1586 cm^{-1} (vw, $\nu(\text{C=C})$).

Raman: $\tilde{\nu} = 3053$ (vs, $\nu(\text{C-H})$), 2637–2460 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2043 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1586 cm^{-1} (s, $\nu(\text{C=C})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{57}\text{H}_{56}\text{AgAuB}_{11}\text{P}_3$: C 54.43, H 4.49;

gefunden: C 54.06, H 4.75.

[12-Ag(*i*Pr₃PAu)₂-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁][BF₄]: 321 mg (0.365 mmol) [12-(*i*Pr₃PAu)₂-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und 71 mg (0.37 mmol) Ag[BF₄] wurden in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 352 mg (0.327 mmol, 90%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.53$ (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Cluster}}$), 2.44 (qd, 6H, *i*Pr₃), 2.16 (s, 5H, $\text{BH}7\text{--}11$), 1.89 (s, 5H, $\text{BH}2\text{--}6$), 1.36 ppm (dd, 18H, *i*Pr₃).

Trotz enorm großer Scanzahlen (> 50.000) wurden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weder die Alkynylkohlenstoffatome beobachtet noch das Clusterkohlenstoffatom.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -1.1$ (s, 1B, BF_4), -11.1 (s, 1B, B12), -12.5 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 138$ Hz, B7–11), -15.2 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 138$ Hz, B2–6).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale zu beobachten, wobei das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 75.7 ppm einem freien $[\text{iPr}_3\text{PAu}]^+$ -Fragment entspricht, weswegen die chemischen Verschiebungen im Folgenden nur aufgelistet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 75.7$ (s, 0.02P), 68.1 ppm (s sh, 1P).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{53}\text{AgAu}_2\text{B}_{12}\text{F}_4\text{P}_2$: C 23.46, H 4.97;

gefunden: C 23.67, H 5.04.

$\{[\text{Bu}_4\text{N}][12-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$: $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[1-\text{HC}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ (60 mg, 0.092 mmol) und $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$ (1.0 ml, 40% w/w, 3.8 mmol) wurden in einem Gemisch aus Ethanol (30 mL) und H_2O (5 mL) gelöst. $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ (57 mg, 0.18 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und unter Rühren hinzugegeben. Das überschüssige CH_2Cl_2 wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der so erhaltene farblose Feststoff wurde filtriert, zweimal mit Ethanol (je 5 mL) gewaschen und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 66 mg (0.035 mmol, 75%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.38$ (s, 5H, BH7–11), 1.12 ppm (s, 5H, BH2–6), 1.08 ppm (s, 1H, BH12).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 138.4$ (br, 2C, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 121.7 (br, 2C, $\text{BC}\equiv\text{C}$), 59.3 (s, 8C, $[\text{NBu}_4]^+$), 24.4 (s, 8C, $[\text{NBu}_4]^+$), 20.1 (s, 8C, $[\text{NBu}_4]^+$), 17.0 (d, 12C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 38$ Hz, Me_3P), 13.9 ppm (s, 8C, $[\text{NBu}_4]^+$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -13.8$ (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 131$ Hz, B2–6), -15.1 (d, 12B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 129$ Hz, B7–12), -17.7 ppm (s, 2B, B1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -9.2$ ppm (s, 4P, PMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ = 2958 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2906 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2871 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2576–2292 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 1967 cm^{-1} (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2977 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2906 (vs, $\nu(\text{C-H})$), 2874 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2605–2369 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1967 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

{Cs[12-(Me₃PAu)₂C≡C-*closo*-B₁₂H₁₁]}₂: Cs₂[1-HC≡C-*closo*-B₁₂H₁₁] (65 mg, 0.15 mmol) und CsOH·OH₂ (100 mg, 0.595 mmol) wurden in einem Gemisch aus Ethanol (30 mL) und H₂O (5 mL) gelöst. [Me₃PAuCl] (93 mg, 0.30 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und unter Rühren hinzugegeben. Das überschüssige CH₂Cl₂ wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der so erhaltene farblose Feststoff wurde filtriert, zweimal Ethanol (je 5 mL) gewaschen und über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 70 mg (0.041 mmol, 55%).

Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₅₆Au₄B₂₄Cs₂P₄: C 11.39, H 3.46;
gefunden: C 11.75, H 3.56.

6 Kristallographischer Teil

Die angegebenen Güterwerte R_1 ($I > 2\sigma(I)$) und wR_2 (alle Reflexe) können über folgende Gleichungen berechnet werden:

$$R_1 [I > 2\sigma(I)] = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_0^2}}$$

Gewichtsschema:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0) + (aP)^2 + bP}$$

$$P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2F_c^2}{3}$$

Goodness-of-fit:

$$S = \frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{m - n} \quad (m: \text{Reflexe}, n: \text{Variablen})$$

Tabelle 30: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von Cs[1-H₂N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀], [Et₄N][1-H₂N-2-F-12-I-closo-1-CB₁₁H₉] 0.5H₂O und K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀].

| Verbindung | Cs[1-H ₂ N-12-I-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] | [Et ₄ N][1-H ₂ N-2-F-12-I-closo-1-CB ₁₁ H ₉] 0.5H ₂ O | K[1-H ₂ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] |
|--|---|---|---|
| Summenformel | CH ₁₂ B ₁₁ CsIN | C ₁₈ H ₆₄ B ₂₂ F ₂ I ₂ N ₄ O | C ₃ H ₁₃ B ₁₁ KN |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 416.84 | 882.43 | 221.15 |
| Messtemperatur [K] | 290 | 173 | 123 |
| Farbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.144 × 0.10 × 0.08 | 0.10 × 0.13 × 0.15 | 0.12 × 0.12 × 0.15 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> ₁ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> ₁ |
| <i>a</i> [Å] | 7.224(3) | 11.9438(3) | 12.4382(8) |
| <i>b</i> [Å] | 9.075 | 14.1478(4) | 23.2977(14) |
| <i>c</i> [Å] | 19.763(12) | 12.0114(3) | 13.0319(8) |
| β [°] | | 90.397(2) | 111.192(7) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 1295(13) | 2029.2(9) | 3506.4(4) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 12 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 2.137 | 1.414 | 1.257 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 5.193 | 1.580 | 0.406 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan (SADABS) | multi-scan (SADABS) | multi-scan (SADABS) |
| <i>F</i> (000) [e] | 752 | 864 | 1344 |
| Messgerät, Strahlung, | Stoe STADI CCD, | Xcalibur, Eos, MoK α | Stoe IPDS, MoK α ($\lambda =$ |
| Wellenlänge | MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) | ($\lambda = 0.71073$ Å) | 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 4.12–24.94 | 2.88–25.00 | 1.97–25.25 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 2267 / 2267 | 13134 / 3701 | 23012 / 6259 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 2038 | 3302 | 4826 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 2267 / 5 / 142 | 3701 / 3 / 252 | 6259 / 0 / 589 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0447 | 0.0332 | 0.0428 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.1290 | 0.0938 | 0.1267 |
| Goodness-of-fit | 1.135 | 1.085 | 0.964 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 0.689 / -1.156 | 1.485 / -0.896 | 0.695 / -0.489 |

Cs[1-H₂N-12-I-closo-1-CB₁₁H₁₀]: *a* = 0.0908, *b* = 0.4814; [Et₄N][1-H₂N-2-F-12-I-closo-1-CB₁₁H₉]·0.5H₂O: *a* = 0.0475, *b* = 3.6994; K[1-H₂N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: *a* = 0.0869, *b* = 0.0000.

Tabelle 31: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Et₄N][1-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀], 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀ und K[1-H₂CHCC(O)NH-closo-1-CB₁₁H₁₁].

| Verbindung | [Et ₄ N][1-H ₂ N-12-PhC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀] | 1-Me ₃ N-12-HC≡C-closo-1-CB ₁₁ H ₁₀ | K[1-H ₂ CHCC(O)NH-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁] |
|--|--|--|---|
| Summenformel | C ₁₇ H ₃₇ B ₁₁ N ₂ | C ₆ H ₂₀ B ₁₁ N | C ₄ H ₁₅ B ₁₁ KNO |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 388.40 | 225.14 | 251.18 |
| Messtemperatur [K] | 290 | 100 | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.15 × 0.20 × 0.25 | 0.12 × 0.22 × 0.23 | 0.08 × 0.14 × 0.16 |
| Kristallsystem | Monoklin | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> ₁ | <i>Cm</i> | <i>Pbcn</i> |
| <i>a</i> [Å] | 9.519(2) | 10.1959(14) | 9.0394(10) |
| <i>b</i> [Å] | 14.701(3) | 9.3398(12) | 13.9944(16) |
| <i>c</i> [Å] | 17.987(4) | 8.3121(12) | 20.456(2) |
| β [°] | 92.91(3) | 121.594(4) | |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 2514.0(9) | 674.2(2) | 2587.7(5) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 8 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.026 | 1.109 | 1.289 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.053 | 0.052 | 0.380 |
| Absorptionskorrektur | multi-scan (SADABS) | analytisch(SADABS) | multi-scan (SADABS) |
| <i>F</i> (000) [e] | 832 | 236 | 1024 |
| Messgerät, Strahlung, | Stoe STADI CCD, | Bruker Smart Apex II, | Bruker Smart Apex II, |
| Wellenlänge | MoK α (λ = 0.71073 Å) | MoK α (λ = 0.71073 Å) | MoK α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 4.23–24.99 | 2.88–25.99 | 2.682–26.786 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 22142 / 4406 | 4282 / 1406 | 10286 / 2757 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 2576 | 1272 | 2409 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 4406 / 2 / 291 | 1406 / 2 / 97 | 2757 / 0 / 211 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0817 | 0.0718 | 0.0311 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.1720 | 0.1876 | 0.0844 |
| Goodness-of-fit | 1.049 | 1.148 | 1.060 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 0.632 / -0.186 | 0.425 / -0.279 | 0.518 / -0.238 |

[Et₄N][1-H₂N-12-PhC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀]: *a* = 0.0183, *b* = 2.4796; 1-Me₃N-12-HC≡C-closo-1-CB₁₁H₁₀: *a* = 0.1323, *b* = 0.0000; K[1-H₂CHCC(O)NH-CB₁₁H₁₁]: *a* = 0.0443, *b* = 0.9620.

Tabelle 32: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Et₄N][2-H₂N-12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₀], [Et₄N][2-H₂N-12-PhC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] und [Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀].

| Verbindung | [Et ₄ N][2-H ₂ N-12-I- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] | [Et ₄ N][2-H ₂ N-12-PhC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] | [Et ₄ N][1-HO(O)C-12-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] |
|--|---|---|--|
| Summenformel | C ₉ H ₃₂ B ₁₁ IN ₂ | C ₁₇ H ₃₇ B ₁₁ N ₂ | C _{11.96} H _{31.98} B ₁₁ I _{0.02} NO ₂ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 414.18 | 388.40 | 343.36 |
| Messtemperatur [K] | 168(2) | 168(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.07 × 0.09 × 0.11 | 0.03 × 0.10 × 0.13 | 0.073 × 0.082 × 0.104 |
| Kristallsystem | monoklin | triklin | tetragonal |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> |
| <i>a</i> [Å] | 8.757(2) | 8.699(1) | 17.3207(9) |
| <i>b</i> [Å] | 11.167(2) | 12.168(2) | 17.3207(9) |
| <i>c</i> [Å] | 20.374(4) | 12.313(2) | 26.9149(14) |
| α [°] | | 80.836(2) | |
| β [°] | 90.56 | 71.714(2) | |
| γ [°] | | 79.533(2) | |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 1992.2(7) | 1209.6(3) | 8074.6(9) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 16 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.381 | 1.066 | 1.130 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 1.599 | 0.055 | 0.093 |
| Absorptionskorrektur | analytisch (SADABS) | analytisch (SADABS) | -- |
| <i>F</i> (000) [e] | 1048 | 416 | 2924.8 |
| Messgerät, Strahlung, | Bruker Smart Apex I, | Bruker Smart Apex I, | Bruker Smart Apex II, |
| Wellenlänge | MoK α (λ = 0.71073 Å) | MoK α (λ = 0.71073 Å) | MoK α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 2.00–25.00 | 1.71–26.00 | 1.398–24.996 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 3518 / 3518 | 13333 / 4745 | 46362 / 3555 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 3421 | 3514 | 2302 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 3518 / 5 / 219 | 4745 / 16 / 314 | 3555 / 24 / 277 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0591 | 0.0616 | 0.0652 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.1499 | 0.1811 | 0.1294 |
| Goodness-of-fit | 1.028 | 1.041 | 1.225 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 1.712 / -1.133 | 0.295 / -0.200 | 0.612 / -0.667 |

[Et₄N][2-H₂N-12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]: *a* = 0.0240, *b* = 33.5517; [Et₄N][2-H₂N-12-PhC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]: *a* = 0.1032, *b* = 0.2307; [Et₄N][1-HO(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]: *a* = 0.0017, *b* = 19.4500..

Tabelle 33: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Et₄N][1-H₂N(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀], [Et₄N][1-NC-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] und [Et₄N][1-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀].

| Verbindung | [Et ₄ N][1-H ₂ N(O)C-12-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] | [Et ₄ N][1-NC-12-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] | [Et ₄ N][1-HC≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀] |
|--|--|--|--|
| Summenformel | C ₁₂ H ₃₃ B ₁₁ N ₂ O | C ₁₂ H ₃₁ B ₁₁ N ₂ | C ₁₁ H ₃₂ B ₁₁ N |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 340.31 | 322.30 | 297.28 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.16 × 0.18 × 0.22 | 0.08 × 0.09 × 0.11 | 0.1 × 0.13 × 0.14 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P2₁/c</i> | <i>Pbcm</i> | <i>P2₁</i> |
| <i>a</i> [Å] | 10.5828(10) | 12.7742(5) | 8.7777(4) |
| <i>b</i> [Å] | 7.2500(6) | 11.6626(5) | 10.6161(5) |
| <i>c</i> [Å] | 26.907(3) | 13.5228(5) | 9.8804(4) |
| β [°] | 90.570(4) | | 90.2800(10) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 2064.4(3) | 2014.63(14) | 920.69(7) |
| Z | 4 | 4 | 2 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.095 | 1.063 | 1.072 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.059 | 0.053 | 0.052 |
| Absorptionskorrektur | -- | -- | multi-scan (SADABS) |
| <i>F</i> (000) [e] | 728 | 688 | 320 |
| Messgerät, Strahlung, | Bruker Smart Apex II, | Bruker Smart Apex II, | Bruker Smart Apex II, |
| Wellenlänge | MoK α (λ = 0.71073 Å) | MoK α (λ = 0.71073 Å) | MoK α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.514– 25.990 | 1.594 – 25.999 | 2.061 – 26.024 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 12149 / 4028 | 20051 / 2070 | 11723 / 3603 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 3477 | 1867 | 3523 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 4028 / 0 / 287 | 2070 / 0 / 191 | 3603 / 1 / 257 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0477 | 0.0429 | 0.0384 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.1270 | 0.1285 | 0.1020 |
| Goodness-of-fit | 1.042 | 1.081 | 1.068 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 0.296 / -0.268 | 0.363 / -0.205 | 0.274 / -0.202 |

[Et₄N][1-H₂N(O)C-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]: *a* =0.0304, *b* =2.5717; [Et₄N][1-NC-12-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]: *a* =0.0805, *b* =0.5298; [Et₄N][1-HC≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]: *a* =0.0541, *b* =0.2898.

Tabelle 34: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₃(4-Et-C₅H₄N)₉]NO₃ und [Ag₁₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(C₅H₅N)_{9.25}(CH₃CN)₂·(CH₂Cl₂)_{0.75}].

| Verbindung | [Ag ₇ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₃ (4-Et-C ₅ H ₄ N) ₉]NO ₃ | [Ag ₁₆ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₈ (C ₅ H ₅ N) _{9.25} (CH ₃ CN) ₂ ·(CH ₂ Cl ₂) _{0.75}] |
|--|--|--|
| Summenformel | C ₇₂ H ₁₁₄ Ag ₇ B ₃₃ N ₁₀ O ₃ | C _{77.69} H _{146.27} Ag ₁₆ B ₈₈ Cl _{5.15} N _{11.42} |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 2279.55 | 4100.46 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.03 × 0.10 × 0.11 | 0.10 × 0.13 × 0.15 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> [Å] | 16.575(2) | 17.4476(13) |
| <i>b</i> [Å] | 16.848(2) | 25.467(2) |
| <i>c</i> [Å] | 42.032(5) | 18.1155(13) |
| β [°] | 92.894(3) | 113.514(2) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 11723(2) | 7380.9(10) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 |
| ρ _{ber} [Mg m ⁻³] | 1.292 | 1.845 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 1.185 | 2.207 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| <i>F</i> (000) [e] | 4536 | 3944 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK _α (λ = 0.71073 Å) | Bruker Smart Apex II, MoK _α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 4.077 – 26.112 | 1.370 – 26.000 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 70159 / 23090 | 161385 / 14439 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 16884 | 12798 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 23090 / 25 / 1085 | 14439 / 96 / 968 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 0.1472 | 0.0235 |
| w <i>R</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.2461 | 0.0437 |
| Goodness-of-fit | 2.643 | 1.279 |
| Δρ _{max} / Δρ _{min} [e Å ⁻³] | 2.144 / -1.885 | 1.234 / -1.234 |

[Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₃(4-Et-C₅H₄N)₉]NO₃: *a* = 0.0019, *b* = 4.7836;

[Ag₁₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₈(C₅H₅N)_{9.25}(CH₃CN)₂·(CH₂Cl₂)_{0.75}]: *a* = 0.0043, *b* = 9.8527.

Tabelle 35: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ und $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4)_{11}]$.

| Verbindung | $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$ | $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4)_{11}]$ |
|---|---|---|
| Summenformel | $\text{C}_{97}\text{H}_{129}\text{Ag}_8\text{B}_{44}\text{N}_{17}$ | $\text{C}_{78}\text{H}_{121}\text{Ag}_8\text{B}_{44}\text{N}_{11}$ |
| Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$ | 2871.76 | 2551.45 |
| Messtemperatur $[\text{K}]$ | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße $[\text{mm}^3]$ | $0.11 \times 0.13 \times 0.14$ | $0.10 \times 0.12 \times 0.14$ |
| Kristallsystem | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | Cc | $P\bar{1}$ |
| a $[\text{Å}]$ | 27.6803(18) | 13.9335(11) |
| b $[\text{Å}]$ | 23.7467(15) | 16.3382(13) |
| c $[\text{Å}]$ | 23.2159(14) | 25.538(2) |
| α $[\text{°}]$ | | 80.624(2) |
| β $[\text{°}]$ | 125.426(2) | 79.543(2) |
| γ $[\text{°}]$ | | 70.838(2) |
| Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$ | 12435.0(14) | 5366.8(7) |
| Z | 4 | 2 |
| ρ_{ber} $[\text{Mg m}^{-3}]$ | 1.534 | 1.579 |
| Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$ | 1.283 | 1.474 |
| Absorptionskorrektur | Semi-empirisch | semi-empirisch |
| $F(000)$ $[\text{e}]$ | 5704 | 2524 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$) | Bruker Smart Apex II, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$) |
| Theta-Bereich $[\text{°}]$ | 1.715 – 26.090 | 1.634 – 27.041 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 56152 / 23283 | 216316 / 23337 |
| Reflexe beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$ | 20572 | 20950 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 23283 / 2 / 1495 | 23337 / 0 / 1291 |
| R_1 $[I > 2\sigma(I)]$ | 0.0356 | 0.0336 |
| wR_2 (alle Reflexe) | 0.0782 | 0.0929 |
| Goodness-of-fit | 1.032 | 1.276 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ $[\text{e Å}^{-3}]$ | 0.761 / -0.636 | 1.419 / - 1.459 |

$[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][(\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{11})]$: $a = 0.0326$, $b = 0.0000$;

$[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-Me-C}_5\text{H}_4)_{11}]$: $a = 0.0338$, $b = 9.3682$.

Tabelle 36: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}] \cdot (4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ und $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$.

| Verbindung | $[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}] \cdot (4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ | $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$ |
|--|---|---|
| Summenformel | $\text{C}_{138}\text{H}_{226}\text{Ag}_8\text{B}_{44}\text{N}_{14}$ | $\text{C}_{131}\text{H}_{197}\text{Ag}_8\text{B}_{44}\text{N}_{17}$ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 3419.91 | 3348.64 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.09 × 0.13 × 0.17 | 0.11 × 0.13 × 0.15 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | $P2_1/c$ |
| a [Å] | 18.5547(7) | 20.2850(10) |
| b [Å] | 29.2667(12) | 30.4452(15) |
| c [Å] | 31.3134(15) | 25.5306(12) |
| β [°] | 100.654(2) | 94.1390(10) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 16711.1(12) | 15726.1(13) |
| Z | 4 | 4 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.359 | 1.414 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.966 | 1.026 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| $F(000)$ [e] | 6992 | 6792 |
| Messgerät, Wellenlänge | Strahlung, Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) | Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.495 – 26.00 | 1.674 – 26.760 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 123266 / 32825 | 78962 / 33414 |
| Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$] | 23622 | 25851 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 32825 / 150 / 2043 | 33414 / 12 / 1846 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0371 | 0.0338 |
| wR_2 (alle Reflexe) | 0.0842 | 0.0756 |
| Goodness-of-fit | 1.020 | 1.082 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 1.354 / - 0.805 | 1.620 / -0.730 |

$[\text{Ag}_8(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}] \cdot (4\text{-tBu-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$: $a = 0.0337$, $b = 12.8459$;

$[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}]$: $a = 0.0231$, $b = 8.4580$.

Tabelle 37: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{4-CF}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ und $\{[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}](\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_2[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_4][\text{Ag}_7(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_{10}](\text{3,5-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_3\}$ (a).

| Verbindung | $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{4-CF}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$ | a |
|--|---|--|
| Summenformel | $\text{C}_{126}\text{H}_{212}\text{Ag}_{16}\text{B}_{88}\text{F}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_2$ | $\text{C}_{255}\text{H}_{382}\text{Ag}_{16}\text{B}_{88}\text{N}_{33}$ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 5146.24 | 6587.11 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.13 × 0.16 × 0.18 | |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| a [Å] | 16.0400(15) | 17.9483(19) |
| b [Å] | 17.4390(17) | 28.487(3) |
| c [Å] | 19.2667(18) | 31.766(3) |
| α [°] | 86.291(3) | 86.768(3) |
| β [°] | 74.724(3) | 84.463(3) |
| γ [°] | 71.556(3) | 76.396(3) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 4930.8(8) | 15703(3) |
| Z | 1 | 2 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.733 | 1.393 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 1.625 | 1.026 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| $F(000)$ [e] | 2516 | 6670 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å) | Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.631 – 27.004 | 1.288 – 25.755 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 67662 / 21464 | 187538 / 59474 |
| Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$] | 17842 | 45110 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 21464 / 12 / 1232 | 59474 / 24 / 3578 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0335 | 0.0423 |
| wR_2 (alle Reflexe) | 0.0757 | 0.0780 |
| Goodness-of-fit | 1.266 | 1.647 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 1.599 / -1.213 | 1.953 / -1.868 |

$[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(\text{4-CF}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_{10}\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_2]$: $a=0.0203$, $b=6.482$; a: $a=0.0074$, $b=4.5553$.

Tabelle 38: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$.

| Verbindung | $[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$ | $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$ |
|--|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{144}\text{H}_{200}\text{Ag}_{16}\text{B}_{88}\text{F}_{48}\text{N}_{16}\text{O}_4$ | $\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{Ag}_6\text{B}_{44}\text{N}_8$ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 5808.39 | 1944.13 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | Farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.12 × 0.16 × 0.18 | 0.10 × 0.11 × 0.13 |
| Kristallsystem | Tetragonal | tetragonal |
| Raumgruppe | <i>P4₂/n</i> | <i>I4₁/amd</i> |
| <i>a</i> [Å] | 25.9658(15) | 19.0461(7) |
| <i>b</i> [Å] | 25.9658(15) | 19.0461(7) |
| <i>c</i> [Å] | 39.398(2) | 66.352(2) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 26563(3) | 24069(2) |
| <i>Z</i> | 4 | 8 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.452 | 1.073 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 1.226 | 0.986 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| <i>F</i> (000) [e] | 11328 | 7632 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å) | Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.516 – 25.326 | 1.411 – 25.000 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 134017 / 23793 | 64442 / 5661 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 17111 | 3963 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 23793 / 36 / 1410 | 5661 / 54 / 289 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.1140 | 0.0346 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.2774 | 0.0956 |
| Goodness-of-fit | 1.251 | 1.055 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 2.046 / -2.297 | 0.706 / -0.670 |

$[\text{Ag}(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_2[\text{Ag}_{14}(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-F}_3\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_{12}]$: *a* = 0.0020, *b* = 1207.8444;

$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_6(12\text{-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$: *a* = 0.0439, *b* = 58.6015;

Tabelle 39: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Et₄N]₂[Ag₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-Me-C₅H₄N)₈].

| Verbindung | [Et ₄ N] ₂ [Ag ₆ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₄ (4-Me-C ₅ H ₄ N) ₈] | |
|--|--|---|
| Summenformel | C ₆₀ H ₁₀₀ Ag ₆ B ₄₄ N ₈ | C ₆₈ H ₁₀₀ Ag ₆ B ₄₄ N ₉ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 2056.33 | 2166.42 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | | 0.03 × 0.05 × 0.13 |
| Kristallsystem | | tetragonal |
| Raumgruppe | | <i>I</i> 4 ₁ / <i>amd</i> |
| <i>a</i> [Å] | | 33.958(4) |
| <i>b</i> [Å] | | 33.958(4) |
| <i>c</i> [Å] | | 12.3622(14) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | | 14255(4) |
| <i>Z</i> | | 4 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 0.958 | 1.009 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.835 | 0.838 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| <i>F</i> (000) [e] | 4072 | 4292 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å) | |
| Theta-Bereich [°] | 1.696 – 26.074 | 4.078 – 25.999 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 24009 / 3666 | 23758 / 3624 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 2814 | 2780 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 3666 / 90 / 169 | 3624 / 152 / 196 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0608 | 0.0668 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.1501 | 0.1230 |
| Goodness-of-fit | 1.217 | 1.985 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 1.486 / -0.769 | 1.294 / -0.954 |

[Et₄N]₂[Ag₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-Me-C₅H₄N)₈]: *a* =0.0483, *b* =161.9571;

[Et₄N]₂[Ag₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-Me-C₅H₄N)₈]: *a* =0.0087, *b* =49.0588.

Tabelle 40: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Ag₁₀(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-Me-C₅H₄N)₁₀]Br₂ und [Et₄N]₂[Ag₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-NC-C₅H₄N)₁₀].

| Verbindung | [Ag ₁₀ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₄ (4-Me-C ₅ H ₄ N) ₁₀]Br ₂ | [Et ₄ N] ₂ [Ag ₆ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₄ (4-NC-C ₅ H ₄ N) ₁₀] |
|--|--|---|
| Summenformel | C ₇₂ H ₁₁₄ Ag ₁₀ B ₄₄ Br ₂ N ₁₀ | C ₇₂ H ₈₁ Ag ₆ B ₄₄ N ₂₀ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 2833.89 | 2349.42 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.10 × 0.11 × 0.14 | 0.03 × 0.05 × 0.13 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>C</i> 2/ <i>m</i> |
| <i>a</i> [Å] | 16.6673(4) | 42.502(5) |
| <i>b</i> [Å] | 16.3109(5) | 24.971(3) |
| <i>c</i> [Å] | 20.7838(6) | 15.0080(16) |
| <i>β</i> [°] | 105.4050(10) | 102.223(4) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 5447.3(3) | 15567(3) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 |
| <i>ρ</i> _{ber} [Mg m ⁻³] | 1.728 | 1.002 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.533 | 0.774 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| <i>F</i> (000) [e] | 2752 | 4620 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK _α (λ = 0.71073 Å) | Bruker Smart Apex II, MoK _α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.398 – 26.044 | 1.682 – 25.000 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 36867 / 10731 | 64393 / 14046 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 8143 | 10573 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 10731 / 0 / 627 | 14046 / 72 / 716 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 0.0494 | 0.0481 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.1429 | 0.1591 |
| Goodness-of-fit | 1.031 | 1.159 |
| Δ <i>ρ</i> _{max} / Δ <i>ρ</i> _{min} [e Å ⁻³] | 3.153 / -3.508 | 1.113 / -0.693 |

([Ag₁₀(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-Me-C₅H₄N)₁₀]Br₂: *a* = 0.0682, *b* = 38.3742;

[Et₄N]₂[Ag₆(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(4-NC-C₅H₄N)₁₀]: *a* = 0.1052, *b* = 2.4703.

Tabelle 41: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₃(4-*t*Bu-C₅H₄N)₁₁Cl] und [Et₄N][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₉].

| Verbindung | [Ag ₇ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₃ (4- <i>t</i> Bu-C ₅ H ₄ N) ₁₁ Cl] | [Et ₄ N][Ag ₇ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₄ (3,5-Me ₂ -C ₅ H ₃ N) ₉] |
|--|--|--|
| Summenformel | C ₁₁₇ H ₁₈₇ Ag ₇ B ₃₃ ClN ₁₂ | C ₇₆ H ₁₃₆ Ag ₇ B ₄₄ N ₉ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 2909.04 | 2406.66 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.09 × 0.10 × 0.12 | 0.04 × 0.09 × 0.1 |
| Kristallsystem | monoklin | tetragonal |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> $\bar{4}$ |
| <i>a</i> [Å] | 16.7681(9) | 14.9052(6) |
| <i>b</i> [Å] | 26.3094(13) | 14.9052(6) |
| <i>c</i> [Å] | 33.745(2) | 12.5251(6) |
| β [°] | 100.967(2) | |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 14615.1(14) | 2782.6(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 1 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.322 | 1.436 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.983 | 1.249 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| <i>F</i> (000) [e] | 5936 | 1204 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å) | Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 0.988 – 26.741 | 1.626 – 25.997 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 89811 / 30821 | 15779 / 5453 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 12333 | 4889 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 30821 / 252 / 1541 | 5453 / 81 / 319 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0997 | 0.0514 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.1618 | 0.1056 |
| Goodness-of-fit | 1.159 | 1.374 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 2.178 / -2.405 | 0.678 / -0.678 |

([Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₃(4-*t*Bu-C₅H₄N)₁₁Cl]: *a* = 0.0955, *b* = 0.0000;

[Et₄N][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₉]: *a* = 0.0118, *b* = 5.5677.

Tabelle 42: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Ag₉(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₁₁Cl] und [Ph₄P][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₁₃].

| Verbindung | [Ag ₉ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₄ (3,5-Me ₂ -C ₅ H ₃ N) ₁₁ Cl] | [Ph ₄ P][Ag ₇ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₄ (3,5-Me ₂ -C ₅ H ₃ N) ₁₃] |
|--|--|---|
| Summenformel | C ₈₉ H ₁₄₃ Ag ₉ B ₄₄ ClN ₁₁ | C ₂₃₃ H ₃₃₅ Ag ₁₄ B ₈₉ N ₂₃ P ₂ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 2849.06 | 5981.62 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.04 × 0.09 × 0.1 | 0.14 × 0.17 × 0.19 |
| Kristallsystem | tetragonal | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2 | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> [Å] | 17.0265(8) | 20.9780(14) |
| <i>b</i> [Å] | 17.0265(8) | 27.871(2) |
| <i>c</i> [Å] | 42.344(2) | 30.280(2) |
| α [°] | | 112.814(2) |
| β [°] | | 101.527(2) |
| γ [°] | | 91.403(2) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 12275.6(13) | 15888.0(18) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.542 | 1.250 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 11.791 | 0.899 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| <i>F</i> (000) [e] | 5656 | 6044 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Quest Kappa, CuK α (λ = 1.54178 Å) | Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 2.797 – 72.191 | 1.103 – 26.803 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 90242 / 12096 | 291740 / 67424 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 11951 | 48707 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 12096 / 30 / 708 | 67424 / 450 / 3181 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0474 | 0.0952 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.1158 | 0.2165 |
| Goodness-of-fit | 1.10 | 1.839 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 3.908 / - 0.880 | 4.138 / -5.470 |

[Ag₉(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₁₁Cl]: *a* = 0.0417, *b* = 112.1786;

[Ph₄P][Ag₇(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₄(3,5-Me₂-C₅H₃N)₁₃]: *a* = 0.0028, *b* = 88.1802.

Tabelle 43: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(C_4H_8O)_{13}\}$ und $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(H_2O)_2(C_4H_8O)_{13}\}$.

| Verbindung | $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(C_4H_8O)_{13}\}$ | $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(H_2O)_2(C_4H_8O)_{13}\}$ |
|--|--|--|
| Summenformel | $C_{72}H_{182}Ag_{16}B_{88}O_{12}$ | $C_{72}H_{188}Ag_{16}B_{88}O_{14}$ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 3917.37 | 3955.41 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.02 × 0.09 × 0.11 | |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ |
| a [Å] | 20.025(2) | 16.937(2) |
| b [Å] | 17.2684(17) | 27.082(2) |
| c [Å] | 21.874(2) | 18.679(2) |
| β [°] | 95.214(3) | 114.998(3) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 7532.5(13) | 7765.4(13) |
| Z | 2 | 2 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.727 | 1.692 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.073 | 2.013 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| $F(000)$ [e] | 3804 | 3848 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$ Å) | Bruker Smart Apex II, MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$ Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.770 – 26.787 | 4.092 – 26.078 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 105426 / 16066 | 59563 / 15182 |
| Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$] | 13174 | 7702 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 16066 / 0 / 849 | 15182 / 70 / 862 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0346 | 0.0831 |
| wR_2 (alle Reflexe) | 0.0956 | 0.1949 |
| Goodness-of-fit | 1.027 | 1.192 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 2.361 / -1.835 | 3.707 / -1.901 |

$\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(C_4H_8O)_{13}\}$: $a = 0.0456$, $b = 24.1583$;

$\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_8(H_2O)_2(C_4H_8O)_{13}\}$: $a = 0.0118$, $b = 5.5677$.

Tabelle 44: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_7[(CH_3)_2SO]_7\}$ und $[Ag_{25}(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_{12}((CH_3)_2CO)_{13}(H_2O)_3Cl]$.

| Verbindung | $\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_7[(CH_3)_2SO]_7\}$ | $[Ag_{25}(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_{12}((CH_3)_2CO)_{13}(H_2O)_3Cl]$ |
|--|---|--|
| Summenformel | C ₄₇ H ₁₅₅ Ag ₁₄ B ₇₇ O ₁₃ S ₁₃ | C ₇₈ H ₂₂₂ Ag ₂₅ B ₁₃₂ ClO ₁₇ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 3688.03 | 5591.66 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.02 × 0.11 × 0.12 | 0.08 × 0.09 × 0.11 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| <i>a</i> [Å] | 25.8373(12) | 19.9906(13) |
| <i>b</i> [Å] | 16.9405(8) | 32.125(2) |
| <i>c</i> [Å] | 31.2650(11) | 32.377(2) |
| β [°] | 97.754(2) | |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 13559.5(10) | 20792(2) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.807 | 1.786 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.216 | 2.350 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| <i>F</i> (000) [e] | 7168 | 10712 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK _α ($\lambda = 0.71073$ Å) | Bruker Smart Apex II, MoK _α ($\lambda = 0.71073$ Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.370 – 26.738 | 4.078 – 26.724 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 64867 / 28766 | 126399 / 43433 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 17473 | 39462 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 28766 / 37 / 1527 | 43433 / 982 / 2343 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0581 | 0.0493 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.0977 | 0.1071 |
| Goodness-of-fit | 1.209 | 1.472 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 2.554 / -1.677 | 1.963 / -1.755 |

$\{[Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})]_7[(CH_3)_2SO]_7\}$: *a* = 0.0447, *b* = 21.3032;

$[Ag_{25}(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})_{12}((CH_3)_2CO)_{13}(H_2O)_3Cl]$ *a* = 0.0082, *b* = 74.4851.

Tabelle 45: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [12-(Ph₃PAu)₂C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und [Ag₂₅(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₁₂((CH₃)₂CO)₁₄OH].

| Verbindung | [Ag ₂₅ (12-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₁₂ ((CH ₃) ₂ CO) ₁₄ OH] | [12-(Ph ₃ PAu) ₂ C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] |
|--|--|--|
| Summenformel | C ₁₂₈ H ₃₃₉ Ag _{50.05} B ₂₆₄ N ₂₈ O ₂ | C ₄₀ H ₄₃ Au ₂ B ₁₁ Cl ₂ P ₂ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 10555.99 | 1169.42 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | blau | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.05 × 0.06 × 0.07 | 0.13 × 0.15 × 0.16 |
| Kristallsystem | kubisch | triklin |
| Raumgruppe | $Pa\bar{3}$ | $P\bar{1}$ |
| <i>a</i> [Å] | 32.6305(12) | 11.2596(5) |
| <i>b</i> [Å] | 32.6305(12) | 12.2332(6) |
| <i>c</i> [Å] | 32.6305(12) | 18.0030(9) |
| α [°] | | 80.9350(10) |
| β [°] | | 75.0080(10) |
| γ [°] | | 68.4270(10) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 34743(4) | 2222.16(19) |
| Z | 4 | 2 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 2.018 | 1.748 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.789 | 6.816 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| <i>F</i> (000) [e] | 19965 | 1120 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) | Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) |
| Theta-Bereich [°] | 4.095 – 25.036 | 2.075 – 26.753 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 74663 / 10190 | 22520 / 9457 |
| Reflexe beobachtet [<i>l</i> > 2 σ (<i>l</i>)] | 6345 | 8682 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 10190 / 113 / 744 | 9457 / 0 / 514 |
| <i>R</i> ₁ [<i>l</i> > 2 σ (<i>l</i>)] | 0.0858 | 0.0170 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) | 0.1892 | 0.0406 |
| Goodness-of-fit | 1.202 | 1.029 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 3.612 / -3.271 | 1.333 / -0.569 |

[12-(Ph₃PAu)₂C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]: *a* = 0.0185, *b* = 1.7059;

[Ag₂₅(12-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₁₂((CH₃)₂CO)₁₄OH]: *a* = 0.0019, *b* = 979.8561.

Tabelle 46: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von {12-[(Ph₃PAu)((Ph₃P)₂Ag)]-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁} und {[12-(Ph₃PAG)₂-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]}₂·(CH₃)₂SO}.

| Verbindung | {12-[(Ph ₃ PAu)((Ph ₃ P) ₂ Ag)]-C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ } | {[12-(Ph ₃ PAG) ₂ -C≡C- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]} ₂ ·(CH ₃) ₂ SO} |
|--|--|---|
| Summenformel | C ₅₇ H ₅₆ AgAuB ₁₁ P ₃ | C ₈₂ H ₉₄ Ag ₄ B ₂₂ O ₂ P ₄ S ₂ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 1257.67 | 1968.87 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.10 × 0.11 × 0.14 | 0.11 × 0.13 × 0.16 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | <i>Pca</i> 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ <i>n</i> |
| <i>a</i> [Å] | 20.5131(16) | 13.5290(8) |
| <i>b</i> [Å] | 21.0277(17) | 16.8675(7) |
| <i>c</i> [Å] | 25.367(2) | 19.2636(10) |
| <i>β</i> [°] | | 91.600(4) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 10941.8(15) | 4394.2(4) |
| <i>Z</i> | 8 | 2 |
| <i>ρ</i> _{ber} [Mg m ⁻³] | 1.527 | 1.488 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 3.162 | 1.045 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| <i>F</i> (000) [e] | 4992 | 1984 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK _α (λ = 0.71073 Å) | Bruker Smart Apex II, MoK _α (λ = 0.71073 Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.875 – 26.826 | 1.605 – 26.072 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 123726 / 22489 | 31436 / 8668 |
| Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 19518 | 5292 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 22489 / 1 / 1316 | 8668 / 0 / 507 |
| <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{a)} | 0.0271 | 0.0545 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)} | 0.0566 | 0.0836 |
| Goodness-of-fit ^{c)} | 1.023 | 0.974 |
| Δ <i>ρ</i> _{max} / Δ <i>ρ</i> _{min} [e Å ⁻³] | 1.225 / -0.962 | 0.625 / -0.647 |

{12-[(Ph₃PAu)((Ph₃P)₂Ag)]-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁}: *a* = 0.0269, *b* = 3.0683;

{[12-(Ph₃PAG)₂-C≡C-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]}₂·(CH₃)₂SO}: *a* = 0.0186, *b* = 0.0000.

Tabelle 47: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2\cdot(\text{C}_6\text{H}_6)$ $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2\cdot(\text{CH}_3\text{CN})$ und $[1-\text{Ag}(i\text{Pr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$.

| Verbindung | $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2\cdot(\text{C}_6\text{H}_6)$ $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2\cdot(\text{CH}_3\text{CN})$ | $[1-\text{Ag}(i\text{Pr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ |
|--|--|---|
| Summenformel | $\text{C}_{86}\text{H}_{91}\text{Ag}_4\text{B}_{22}\text{NP}_4$ | $\text{C}_{76}\text{H}_{82}\text{Ag}_2\text{Au}_4\text{B}_{24}\text{P}_4$ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 1931.77 | 2382.34 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.13 × 0.15 × 0.16 | 0.07 × 0.11 × 0.12 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | $C2/c$ |
| a [Å] | 13.7720(5) | 39.770(3) |
| b [Å] | 14.7348(5) | 12.1625(8) |
| c [Å] | 23.9233(9) | 25.7703(16) |
| α [°] | 83.4210(10) | |
| β [°] | 76.8810(10) | 129.4670(10) |
| γ [°] | 67.2960(10) | |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 4359.7(3) | 9623.1(11) |
| Z | 2 | 4 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 1.472 | 1.644 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 1.004 | 6.578 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| $F(000)$ [e] | 1944 | 4512 |
| Messgerät, Strahlung, | Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) | Bruker Smart Apex II, |
| Wellenlänge | | MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.499 – 26.799 | 1.326 – 26.771 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 60730 / 18615 | 62492 / 10259 |
| Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$] | 15899 | 8235 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 18615 / 24 / 1055 | 10259 / 0 / 496 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0319 | 0.0492 |
| wR_2 (alle Reflexe) | 0.0812 | 0.1432 |
| Goodness-of-fit | 1.002 | 1.138 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 0.977 / -0.935 | 3.509 / -2.050 |

$\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2\cdot(\text{C}_6\text{H}_6)$ $\{[12-(\text{Ph}_3\text{PAg})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\}_2\cdot(\text{CH}_3\text{CN})$: $a = 0.0366$, $b = 7.6201$; $[1-\text{Ag}(i\text{Pr}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$: $a = 0.0572$, $b = 208.1283$.

Tabelle 48: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $\{\text{Cs}[1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ und $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$.

| Verbindung | $\{\text{Cs}[1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ | $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$ |
|--|---|---|
| Summenformel | $\text{C}_{16}\text{H}_{58}\text{Au}_4\text{B}_{24}\text{Cs}_2\text{P}_4$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{65}\text{Au}_2\text{B}_{12}\text{NP}_2$ |
| Formelgewicht [g mol ⁻¹] | 1687.63 | 953.36 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.08 × 0.09 × 0.11 | 0.04 × 0.06 × 0.09 |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| a [Å] | 8.8735(6) | 10.3803(8) |
| b [Å] | 16.5722(12) | 20.6328(15) |
| c [Å] | 17.8316(13) | 20.7345(15) |
| α [°] | 110.176(2) | 110.712(2) |
| β [°] | 93.026(2) | 90.579(3) |
| γ [°] | 97.811(3) | 101.430(2) |
| Volumen der Elementarzelle [Å ³] | 2424.4(3) | 4055.8(5) |
| Z | 2 | 4 |
| ρ_{ber} [Mg m ⁻³] | 2.312 | 1.561 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 13.692 | 7.321 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch |
| $F(000)$ [e] | 1520 | 1856 |
| Messgerät, Strahlung, Wellenlänge | Bruker Smart Apex II, MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$ Å) | Bruker Smart Apex II, MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$ Å) |
| Theta-Bereich [°] | 1.327 – 25.999 | 1.205 – 25.999 |
| Reflexe gemessen / unabhängig | 44056 / 9498 | 74507 / 15946 |
| Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$] | 7957 | 13373 |
| Daten / Einschränkungen / var. Par. | 9498 / 36 / 463 | 15946 / 36 / 864 |
| R_1 [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0384 | 0.0326 |
| wR_2 (alle Reflexe) | 0.1044 | 0.0821 |
| Goodness-of-fit | 1.001 | 1.046 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³] | 3.864 / -2.153 | 3.667 / -1.363 |

$\{\text{Cs}[1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$: $a = 0.0688$, $b = 0.0000$; $\{[\text{Bu}_4\text{N}][1-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]\}_2$: $a = 0.0390$, $b = 10.5514$.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539–3568.
- [2] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989–1001.
- [3] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 685–696.
- [4] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.
- [5] D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, *236*, 99–102.
- [6] A. J. Welch, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3615–3616.
- [7] J. R. Cracknell, *Flight* **1956**, 332–334.
- [8] A. DeQuasie, *The Green Flame*, Blurb, Incorporated, **2015**.
- [9] J. D. Clark, I. Asimov, *Ignition!: An Informal History of Liquid Rocket Propellants*, Rutgers University Press, **1972**.
- [10] T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1089–1092.
- [11] R. N. Grimes, *Carboranes*, 2. Auflage, Academic Press/Elsevier Inc., London, UK, **2011**.
- [12] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694.
- [13] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 1238–1249.
- [14] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275.
- [15] J. Plešek, T. Jelínek, E. Drdakova, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1559–1562.
- [16] A. S. Batsanov, M. A. Fox, A. E. Goeta, A. K. Howard, A. K. Hughes, J. M. Malget, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2624–2631.
- [17] A. Franken, N. J. Bullen, T. Jelínek, M. Thornton-Pett, S. J. Teat, W. Clegg, J. D. Kennedy, M. J. Hardie, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1499–1505.
- [18] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1985**, *50*, 1376–1382.

- [19] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819–829.
- [20] M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 947–962.
- [21] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5208–5249.
- [22] C. Douvris, J. Michl, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, PR179–PR233.
- [23] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462–6465.
- [24] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332.
- [25] R. W. Reed, Z. Xie, J. Manning, R. Mathur, R. Bau, C. A. Reed, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93-94*, 485.
- [26] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922–2928.
- [27] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101–104.
- [28] K.-C. Kim, C. A. Reed, G. S. Long, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7662–7663.
- [29] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796–1804.
- [30] C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314–6315.
- [31] A. G. Douglass, K. Czuprynski, M. Mierzwa, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.* **1999**, *8*, 2391–2398.
- [32] P. Kaszynski, in *Boron Science - New Technologies and Applications* (Ed.: N. S. Hosmane), Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, **2012**, 319–353.
- [33] J. Kanazawa, R. Takita, A. Jankowiak, S. Fujii, H. Kagechika, D. Hashizume, K. Shudo, P. Kaszyński, M. Uchiyama, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8175–8179.
- [34] K. Vyakaranam, J. B. Barbour, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5610–5611.

- [35] H. Mei, C. Douvris, V. Volkis, P. Hanefeld, N. Hildebrandt, J. Michl, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2552–2558.
- [36] V. Volkis, H. Mei, R. K. Shoemaker, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *131*, 3132–3133.
- [37] J. A. P. Sprenger, M. Finze, B. B. Schaack, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2708–2716.
- [38] M. J. Nava, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4726–4728.
- [39] B. Ringstrand, A. Jankowiak, L. E. Johnson, P. Kaszynski, D. Pocięcha, E. Górecka, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4874–4880.
- [40] M. Drisch, J. A. P. Sprenger, M. Finze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1134–1139.
- [41] 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.
- [42] M. Finze, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11857–11867.
- [43] A. Himmelpach, M. Finze, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1337–1345.
- [44] A. Himmelpach, G. J. Reiss, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2679–2688.
- [45] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159–167.
- [46] A. Himmelpach, M. Finze, A. Vöge, D. Gabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 512–519.
- [47] W. R. Hertler, W. H. Knoth, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5434–5439.
- [48] T. Jelínek, J. Plešek, F. Mares, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1981–1986.
- [49] S.-A. Khan, J. H. Morris, M. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 119–126.
- [50] O. Bondarev, A. A. Khan, X. Tu, Y. V. Sevryugina, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13204–13211.
- [51] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3–10.
- [52] M. Bardají, A. Laguna, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 201–203.

- [53] N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1410–1412.
- [54] V. W.-W. Yam, S. W.-K. Choi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4227–4232.
- [55] D. Li, X. Hong, C.-M. Che, W.-C. Lo, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2929–2932.
- [56] H.-Y. Chao, W. Lu, Y. Li, M. C. W. Chan, C.-M. Che, K.-K. Cheung, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14696–14706.
- [57] T. E. Müller, S. W.-K. Choi, D. M. P. Mingos, D. Murphy, D. J. Williams, V. Wing-Wah Yam, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 209–224.
- [58] V. Mishra, A. Raghuvanshi, A. K. Saini, S. M. Mobin, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *813*, 103–109.
- [59] H.-Y. Shi, J. Qi, Z.-Z. Zhao, W.-J. Feng, Y.-H. Li, L. Sun, Z.-J. Lin, H.-Y. Chao, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 6168–6175.
- [60] I. R. Whittall, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 370–371.
- [61] I. R. Whittall, M. G. Humphrey, S. Houbrechts, A. Persoons, D. C. R. Hockless, *Organometallics* **1996**, *15*, 5738–5745.
- [62] R. L. White-Morris, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1033–1040.
- [63] G. W. H. Schmidbaur, O. Steigelmann und G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 747–752.
- [64] S. Ahrland, B. Noren, A. Oskarsson, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1330–1333.
- [65] M. Gandelman, B. Rybtchinski, N. Ashkenazi, R. M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5372–5373.
- [66] J. A. Schuerman, F. R. Fronczek, J. Selbin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 336–337.
- [67] J. Lefebvre, R. J. Batchelor, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16117–16125.

- [68] M. J. Katz, P. M. Aguiar, R. J. Batchelor, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, S. Kroeker, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3669–3676.
- [69] M. J. Katz, T. Ramnial, H.-Z. Yu, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10662–10673.
- [70] H. Ecken, M. M. Olmstead, B. C. Noll, S. Attar, B. Schlyer, A. L. Balch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3715–3720.
- [71] W. E. van Zyl, J. M. López-de-Luzuriaga, A. A. Mohamed, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4579–4589.
- [72] P. M. Van Calcar, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5231–5238.
- [73] R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 313–332.
- [74] A. Sladek, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3268–3272.
- [75] D. B. Leznoff, B.-Y. Xue, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6026–6034.
- [76] D. B. Leznoff, B.-Y. Xue, B. O. Patrick, V. Sanchez, R. C. Thompson, *Chem. Commun.* **2001**, 259–260.
- [77] M. J. Katz, H. Kaluarachchi, R. J. Batchelor, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, D. B. Leznoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8804–8807.
- [78] A. Zhdanko, M. E. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7760–7764.
- [79] A. Toledo, I. Meana, A. C. Albéniz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13216–13220.
- [80] H. Peng, Y. Xi, N. Ronaghi, B. Dong, N. G. Akhmedov, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13174–13177.
- [81] X.-K. Wan, Q. Tang, S.-F. Yuan, D.-e. Jiang, Q.-M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 652–655.
- [82] X.-K. Wan, S.-F. Yuan, Q. Tang, D.-e. Jiang, Q.-M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5977–5980.
- [83] S. S. Tang, C. P. Chang, I. J. B. Lin, L. S. Liou, J. C. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2294–2300.
- [84] T. J. Brown, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 6003–6009.
- [85] L. Jašíková, J. Roithová, *Organometallics* **2013**, *32*, 7025–7033.

- [86] T. N. Hooper, M. Green, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2313–2315.
- [87] A. Himmelpach, M. Finze, S. Raub, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2676–2679.
- [88] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 756–797.
- [89] C.-M. Che, M.-C. Tse, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2464–2468.
- [90] Y.-M. Lin, Z.-J. Guan, K.-G. Liu, Z.-G. Jiang, Q.-M. Wang, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2439–2446.
- [91] X.-Y. Li, H.-F. Su, R.-Q. Zhou, S. Feng, Y.-Z. Tan, X.-P. Wang, J. Jia, M. Kurmoo, D. Sun, L.-S. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 3019–3028.
- [92] F. Gruber, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5044–5046.
- [93] D. Rais, J. Yau, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3572–3575.
- [94] L. Zhao, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14966–14967.
- [95] T. C. W. Mak, L. Zhao, *Chem. - Asian J.* **2007**, 2, 456–467.
- [96] Y. Zhao, P. Zhang, B. Li, X. Meng, T. Zhang, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9097–9105.
- [97] P.-S. Cheng, S. Marivel, S.-Q. Zang, G.-G. Gao, T. C. W. Mak, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 4519–4529.
- [98] Y.-P. Xie, S. A. Al-Thabaiti, M. Mokhtar, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 31, 54–57.
- [99] S. C. K. Hau, P.-S. Cheng, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2014**, 33, 3231–3234.
- [100] R. Zhang, X. Hao, X. Li, Z. Zhou, J. Sun, R. Cao, *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 2505–2513.
- [101] Y.-Y. Lin, S.-W. Lai, C.-M. Che, K.-K. Cheung, Z.-Y. Zhou, *Organometallics* **2002**, 21, 2275–2282.
- [102] M. F. Espada, J. Campos, J. López-Serrano, M. L. Poveda, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15379–15384.

- [103] B. Li, T. Zhang, *Organometallics* **2015**, *34*, 4796–4797.
- [104] U. Halbes-Letinois, J.-M. Weibel, P. Pale, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 759–769.
- [105] J. McNulty, K. Keskar, R. Vemula, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14727–14730.
- [106] T. Wang, S. Chen, A. Shao, M. Gao, Y. Huang, A. Lei, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 118–121.
- [107] C. Wei, Z. Li, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4473–4475.
- [108] X. Yao, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4395–4398.
- [109] Z. Li, C. Wei, L. Chen, R. S. Varma, C.-J. Li, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2443–2446.
- [110] W.-J. Guo, Y.-T. Wang, D.-X. Kong, J.-Y. Wang, Q.-H. Wei, G.-N. Chen, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4205–4208.
- [111] M. C. Blanco, J. Cámara, M. C. Gimeno, A. Laguna, S. L. James, M. C. Lagunas, M. D. Villacampa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9777–9779.
- [112] L.-J. Xu, J.-Y. Wang, L.-Y. Zhang, L.-X. Shi, Z.-N. Chen, *Organometallics* **2013**, *32*, 5402–5408.
- [113] O. Schuster, U. Monkowius, H. Schmidbaur, R. S. Ray, S. Krüger, N. Rösch, *Organometallics* **2006**, *25*, 1004–1011.
- [114] J. Vicente, M.-T. Chicote, M. M. Alvarez-Falcón, P. G. Jones, *Organometallics* **2005**, *24*, 4666–4675.
- [115] I. O. Koshevoy, Y.-C. Lin, A. J. Karttunen, M. Haukka, P.-T. Chou, S. P. Tunik, T. A. Pakkanen, *Chem. Commun.* **2009**, 2860–2862.
- [116] I. O. Koshevoy, A. J. Karttunen, I. S. Kritchenkou, D. V. Krupenya, S. I. Selivanov, A. S. Melnikov, S. P. Tunik, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3663–3673.
- [117] L.-J. Xu, J.-Y. Wang, X.-F. Zhu, X.-C. Zeng, Z.-N. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3033–3042.
- [118] V. Wing-Wah Yam, K.-L. Cheung, E. Chung-Chin Cheng, N. Zhu, K.-K. Cheung, *Dalton Trans.* **2003**, 1830–1835.

- [119] K. Zhou, C. Qin, L.-K. Yan, W.-E. Li, X.-L. Wang, H.-N. Wang, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, *Dyes Pigm.* **2015**, *113*, 299–306.
- [120] J. G. Pecyna, B. Ringstrand, P. Kaszyński, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5353–5359.
- [121] J. H. Wright, C. E. Kefalidis, F. S. Tham, L. Maron, V. Lavallo, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6223–6229.
- [122] M. Valášek, J. Štursa, R. Pohl, J. Michl, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10247–10254.
- [123] N. J. Bullen, A. Franken, C. A. Kilner, J. D. Kennedy, *Chem. Commun.* **2003**, 1684–1685.
- [124] D. Hnyk, J. Holub, A. Růžička, Z. Padělková, M. Bühl, *Struct. Chem.* **2013**, *24*, 927–932.
- [125] M. Hailmann, Diplomarbeit, Universität Würzburg, Würzburg, **2012**.
- [126] M. Finze, G. J. Reiss, *Acta Crystallogr. E* **2012**, *E68*, o640.
- [127] M. Finze, J. A. P. Sprenger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1538–1542.
- [128] M. Hailmann, L. Herkert, A. Himmelpach, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15745–15758.
- [129] F. H. Allen, W. D. Samuel Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 25–34.
- [130] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1999**.
- [131] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [132] M. Hailmann, S. Z. Konieczka, A. Himmelpach, J. Löblein, G. J. Reiss, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9385–9399.
- [133] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10712–10722.
- [134] P. Kaszynski, S. Pakhomov, V. G. Young, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 1061–1083.
- [135] S. Pakhomov, P. Kaszynski, V. G. Young, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2243–2245.

- [136] K. Su, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10004–10017.
- [137] N. J. Patmore, C. Hague, J. H. Cotgreave, M. F. Mahon, C. G. Frost, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2088–2098.
- [138] S. Z. Konieczka, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2011**.
- [139] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. A. Pankratov, V. V. Korshak, *Russ. Chem. Bull.* **1976**, *25*, 210–211.
- [140] L. J. Zakharkin, V. N. Kalinin, E. G. Rys, *Russ. J. Gen. Chem.* **1974**, *44*, 152–157 (Russ. Ed.).
- [141] W. Adcock, G. Butt, G. B. Kok, S. Marriott, R. D. Topsom, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2551–2557.
- [142] D. Rosenberg, J. W. De Haan, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 1387–1393.
- [143] D. J. Craik, R. T. C. Brownlee, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, 1–73.
- [144] A. G. Proidakov, G. A. Kalabin, F. V. Sergey, *Russ. Chem. Rev.* **1990**, *59*, 23.
- [145] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1990**, *22*, 209–253.
- [146] E. Kleinpeter, A. Schulenburg, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3869–3875.
- [147] M. Rubin, A. Trofimov, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10243–10249.
- [148] J. M. Oliva, L. Serrano-Andres, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 524–535.
- [149] E. Kleinpeter, A. Frank, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4418–4421.
- [150] D. A. Dawson, W. F. Reynolds, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 373–382.
- [151] A. Himmelpach, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2012–2024.
- [152] P. v. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3454–3470.
- [153] R. B. King, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1283–1291.
- [154] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3339–3342.

- [155] M. Otsuka, R. Takita, J. Kanazawa, K. Miyamoto, A. Muranaka, M. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15082-15085.
- [156] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [157] B. Ringstrand, A. Balinski, A. Franken, P. Kaszynski, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9561–9566.
- [158] B. Ringstrand, H. Monobe, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4805–4812.
- [159] B. Ringstrand, P. Kaszynski, V. G. Young, Z. Janoušek, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1166–1179.
- [160] B. Ringstrand, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9613–9615.
- [161] B. Ringstrand, P. Kaszynski, V. G. Young, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2654–2660.
- [162] J. G. Pecyna, R. P. Denicola, B. Ringstrand, A. Jankowiak, P. Kaszynski, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2505–2513.
- [163] M. Finze, G. J. Reiss, M. Zähres, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9873–9883.
- [164] B. Venkataramanan, M.-A. Saifudin, V. Jagadese J, V. Suresh, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 284–289.
- [165] N. Wolf, Masterarbeit, Universität Würzburg, Würzburg, **2014**.
- [166] S. S. Y. Chui, M. F. Y. Ng, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1739–1749.
- [167] K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5955–5959.
- [168] M. J. Ingleson, M. F. Mahon, N. J. Patmore, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3846–3849.
- [169] M. J. Ingleson, G. Kociok-Köhn, A. S. Weller, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1571-1580.
- [170] M. A. Fox, M. F. Mahon, N. J. Patmore, A. S. Weller, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4567–4573.
- [171] C. Hague, N. J. Patmore, C. G. Frost, M. F. Mahon, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2001**, 2286–2287.

- [172] A. Westcott, N. Whitford, M. J. Hardie, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3663–3672.
- [173] Y.-P. Xie, T. C. W. Mak, *J. Cluster Sci.* **2014**, *25*, 189–204.
- [174] E. M. Njogu, B. Omondi, V. O. Nyamori, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 3389–3431.
- [175] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 1265–1284.
- [176] J.-H. Liao, C. Latouche, B. Li, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2260–2267.
- [177] V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au, S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589–7728.
- [178] V. Wing-Wah Yam, K. Kam-Wing Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323–334.
- [179] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, K. M.-C. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 3–30.
- [180] G. S. M. Tong, S. C. F. Kui, H.-Y. Chao, N. Zhu, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10777–10789.
- [181] M. Hailmann, N. Wolf, R. Renner, T. C. Schäfer, B. Hupp, A. Steffen, M. Finze, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10663–10667.
- [182] S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2741–2760.
- [183] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370–412.
- [184] J. Nitsch, F. Lacemon, A. Lorbach, A. Eichhorn, F. Cisnetti, A. Steffen, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2932–2935.
- [185] Q. Benito, I. Maurin, T. Cheisson, G. Nocton, A. Fargues, A. Garcia, C. Martineau, T. Gacoin, J.-P. Boilot, S. Perruchas, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5892–5897.
- [186] W.-X. Ni, Y.-M. Qiu, M. Li, J. Zheng, R. W.-Y. Sun, S.-Z. Zhan, S. W. Ng, D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9532–9535.
- [187] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931–1951.
- [188] A. C. Jahnke, K. Pröpper, C. Bronner, J. Teichgräber, S. Dechert, M. John, O. S. Wenger, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2938–2941.

- [189] A. Sundararaman, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jakle, *Chem. Commun.* **2005**, 1708–1710.
- [190] C.-M. Che, S.-W. Lai, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296–1309.
- [191] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625–3648.
- [192] P. C. Ford, A. Vogler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 220–226.
- [193] M. Kriechbaum, J. Hölbling, H.-G. Stammer, M. List, R. J. F. Berger, U. Monkowius, *Organometallics* **2013**, *32*, 2876–2884.
- [194] C. Yang, O. Elbjeirami, C. S. P. Gamage, H. V. R. Dias, M. A. Omary, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7434–7436.
- [195] J. Yuan, T. Sun, X. He, K. An, J. Zhu, L. Zhao, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11489.
- [196] S. M. Socol, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3487–3493.
- [197] C. Santini, G. Gioia Lobbia, C. Pettinari, M. Pellei, G. Valle, S. Calogero, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 890–900.
- [198] G. Gioia Lobbia, J. V. Hanna, M. Pellei, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2004**, 951–958.
- [199] E. M. Menger, W. S. Veeman, *J. Magn. Reson.* **1982**, *46*, 257–268.
- [200] D. L. Vanderhart, *J. Magn. Reson.* **1981**, *44*, 117–125.
- [201] G. Wu, R. E. Wasylshen, H. Pan, C. W. Liu, J. P. Fackler, M. Shang, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 734–738.
- [202] P. Sinha, A. K. Wilson, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12488–12489.
- [203] W. Schlenk, *Methoden der organischen Chemie, Vol. 3*, Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Wuppertal, **1924**
- [204] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A B* **1921**, *54*, A142–A158.
- [205] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie* **2000**, Duisburg.
- [206] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Auflage, Butterworth-Heinemann/Elsevier, **2003**.
- [207] W. Gombler, H. Willner, *Int. Lab.* **1984**, 84.
- [208] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.

- [209] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1906**, *19*, 289-306.
- [210] M. Sharma, S. Yashonath, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17207-17211.
- [211] A. Gierer, K. Wirtz, *Z. Naturforsch., A* **1953**, *8*, 532-538.
- [212] H.-C. Chen, S.-H. Chen, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5118-5121.
- [213] D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Organometallics* **2005**, *24*, 3476-3486.
- [214] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [215] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [216] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [217] A. L. Spek, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2010**.
- [218] A. Spek, *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [219] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [220] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [221] K. Brandenburg, H. Putz, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999-2011**.
- [222] L. Porrès, A. Holland, L.-O. Pålsson, A. P. Monkman, C. Kemp, A. Beeby, *J. Fluoresc.* **2006**, *16*, 267–273.

Publikationsverzeichnis

Artikel:

1. Generation of Dicoordinate Boron(I) Units by Fragmentation of a Tetra-Boron(I) Molecular Square.

M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14680–14684.

2. Unprecedented Efficient Structure Controlled Phosphorescence of Silver(I) Clusters Stabilized by Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl Ligands.

M. Hailmann, N. Wolf, R. Renner, T. C. Schäfer, B. Hupp, A. Steffen, M. Finze, *Angew. Chem.* **2016**, *35*, 10507–10511.

3. Polyfluorinated carba-*closo*-dodecaboranes with amino and ammonio substituents bonded to boron.

S. Z. Konieczka, M. Drisch, K. Edkins, M. Hailmann, M. Finze, *Dalton Trans.* **2015**, *45*, 19576–19586.

4. Salts of the dianions $[\text{Hg}(12\text{-X-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10})_2]^{2-}$ (X = I, C≡CH, C≡CFc, C≡CSiPr₃): synthesis and spectroscopic and structural characterization.

A. Himmelpach, J. Warneke, M. Schäfer, M. Hailmann, M. Finze, *Organomet.* **2015**, *2*, 462–469.

5. The Hexacyanodiborane(6) Dianion $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$.

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem.* **2015**, *38*, 11411–11416.

6. Carba-*closo*-dodecaborate Anions with Two Functional Groups: $[1\text{-R-}12\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ (R = CN, NC, CO₂H, C(O)NH₂, NHC(O)H).

M. Hailmann, S. Z. Konieczka, A. Himmelpach, J. Loeblein, G. J. Reiss, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2014**, *17*, 9385–9399.

7. Difunctionalized $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ Clusters: 1- and 2-Amino-12-ethynylcarba-*closo*-dodecaborates.

M. Hailmann, L. Herkert, A. Himmelspach, M. Finze, *Chem. Eur. J* **2013**, *46*, 15745–15758.

8. Metal-Organic Framework Luminescence in the Yellow Gap by Codoping of the Homoleptic Imidazolate $\infty^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ with Divalent Europium.

J.-C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Götzendörfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6896–6902.

9. Fluorescence Spectroscopy of Gel-Immobilized Single-Wall Carbon Nanotubes with Microfluidic Control of the Surfactant Environment.

F. F. Bergler, F. Schöppler, F. K. Brunecker, M. Hailmann, T. Hertel, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *25*, 13318–13323.

10. Synthesis, Characterization, and Selected Properties of 7- and 12-Ammoniocarba-*closo*-dodecaboranes.

S. Z. Konieczka, A. Himmelspach, M. Hailmann, M. Finze *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 134–146.

Poster:

1. Gold(I)-Cluster mit funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaboranyl-ethynylliganden – Lumineszenz und Struktur

M. Hailmann, A. Steffen, A. Himmelspach, M. Finze, *Wöhler Tagung 2012*, Göttingen.

2. Boranylethynylgold(I) complexes of 12-vertex *closo*-boron clusters: preferences for the formation of mono- and dinuclear complexes

M. Hailmann, A. Himmelspach, M. Finze *IMEBoron 2014*, Prag.

3. Mehrfach-funktionalisierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen und deren Anwendung als Liganden in der Chemie von Gold(I)-Komplexen

M. Hailmann, S. Z. Konieczka, A. Himmelspach, M. Finze, *Wöhler Tagung 2014*, Saarbrücken.

4. Gold(I)-Cluster mit funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaboranyl-ethynylliganden
M. Hailmann, A. Steffen, A. Himmelspach, M. Finze, *ChemSysTm* **2014**, Würzburg.
5. Unprecedented Phosphorescent Silver(I) Clusters with Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl Ligands
M. Hailmann, N. Wolf, B. Hupp, A. Steffen, M. Finze, *Boron Summer School* **2016**, Würzburg.
6. Efficient Structure Controlled Phosphorescence of Silver(I) Clusters stabilized by Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl Ligands
M. Hailmann, N. Wolf, B. Hupp, A. Steffen und M. Finze, *Wöhler Tagung* **2016**, Berlin.
7. Efficient structure controlled phosphorescence of silver(I) clusters stabilized by Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl ligands
M. Hailmann, N. Wolf, B. Hupp, A. Steffen, M. Finze, *ChemSysTm* **2016**, Würzburg.

Vorträge:

1. Funktionalisierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen
42. Borchemiker-Treffen **2012**, Heigenbrücken.
2. Funktionalisierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen
43. Borchemiker-Treffen **2013**, Reimlingen.
3. Gold(I)-Komplexe mit *closo*-Boranyl- und *closo*-Carboranylalkinyl-Derivaten
44. Borchemiker-Treffen **2014**, Durbach.
4. Silber(I)-Komplexe und Cluster mit dem Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl-Liganden
45. Borchemiker-Treffen **2015**, Blaubeuren.
5. Münzmetall-Komplexe und Cluster mit dem Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl-Liganden
46. Borchemiker-Treffen **2016**, Hirschberg-Großsachsen.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Würzburg, den 04.04.2017

Michael Hailmann

Danksagung

Das erste Dankeschön geht an meinen Doktorvater Prof. Dr. Maik Finze. Maik, vielen Dank für die Möglichkeit in deinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen, vor allem für die stets offene Tür, die hilfreichen Diskussionen und, nicht zu vergessen, die zahlreichen Tagungen, die du mich hast besuchen lassen, um auch die akademische Welt außerhalb der Universität Würzburg kennen zu lernen.

Bei Dr. Andreas Steffen und Benjamin Hupp möchte ich mich bedanken für die zahlreichen Photophysik-Messungen und die hervorragende Zusammenarbeit. Des Weiteren hatte zum Erfolg dieser Arbeit sicherlich die NMR-Abteilung des Hauses um Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Luise Schäfer beigetragen. Ein grober Überschlag würde bestimmt ein bis zwei Millionen Scans ergeben, die meine Proben von ihren Geräten abverlangten, aber natürlich auch die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Messungen war für mich eine große Hilfe. Dr. Matthias Grüne soll an dieser Stelle natürlich nicht vergessen werden, der für diverse Spezialmessungen zur Verfügung stand, obwohl im organischen Institut beheimatet. Bei Dr. Stephan Wagner und Dr. David Schmidt möchte ich mich für die Messung und Hilfe bei der Interpretation der MALDI-Massenspektren bedanken. Die Tür von Dr. Krzysztof Radacki stand immer offen für Fragen im Bereich der Kristallographie und auch bei Problemen, die theoretische Rechnungen mit sich brachten. Er war zu jeder Stunde für seine X-Minions zur Stelle, auch wenn sie an einem Samstagabend Probleme mit dem Diffraktometer hatten. Vielen Dank dafür! Bei Prof. Ingo Fischer und seinen Mitarbeitern Hans-Christian Schmitt und Philipp Constantinidis möchte ich mich bedanke für die Möglichkeit Raman-Messungen durchzuführen. Nicht vergessen möchte ich die Mitarbeiter des AK Müller-Buschbaum, hier im speziellen Thomas Schäfer, der für mich im Bereich von Pulvermessungen unabdingbar war. Den übrigen Serviceabteilungen des Instituts möchte ich meinen Dank aussprechen für die freundliche Zusammenarbeit: Frau Timmroth und Frau Michels (Elementaranalyse), Herrn Obert, Herrn Ruf und Herrn Reinhart aus der

Werkstatt, Herrn Fertig (der stets gut gelaunte Glasbläser), den Sekretärinnen des Hauses Frau Walther, Frau Zepke und Frau Tietze sowie Herrn Schertzer und Frau Wunderling.

Des Weiteren gilt mein Dank natürlich der gesamten Arbeitsgruppe. Es war immer eine lockere und umgängliche Atmosphäre. Hier geht natürlich besonderer Dank an die weltbeste Laborkollegin (ich hatte ja nicht so viele) die Taddl, den Mad Matti aka MC Häring Oberhart (manchmal auch das Prinzesschen), den Shorty alias Killer oder Meister Bäuchle, den Hans ("Oh Honey"), dem Raphael (hast Glück, mir fällt gerade außer Raphi nichts ein), Dr. J. Arke Sprenger alias der Bierbaron und natürlich dem Dr. Drisch, wobei ich hier keine Spitznamen aufführen möchte, da die meisten wohl nicht jugendfrei sind. Bedanken muss ich mich natürlich bei sämtlichen Praktikanten, namentlich Lorena Herkert, Natalia Wolf, Manuel Weber, Rebecca Renner, Marius Berthel, Waldemar Waigel, Jochen Löblein und Peter Hentschel. Der Rest des 3.Stocks darf natürlich auch nicht zu kurz kommen, insbesondere die Mitglieder des AK Radius Toni, Heidi (11 Jahre sind das jetzt gewesen!!), Rumpel, Ulli, Katha, Kuntze und Laura. Vielen Dank für die schöne Zeit mit euch.

An die schöne Zeit, die ich mit den ehemaligen Mitarbeitern im dritten Stock verbringen durfte, werde ich mich sicherlich immer erinnern, welche da wären: Dr. Max Würtemberger, Dr. Sabrina Pietsch-Würtemberger, Dr. Szymon Konieczka, Dr. Florian Hering, Dr. Daniel Ertler, Dr. Marius Schäfer und Dr. David Schmidt.

Für die schöne Zeit am Institut haben natürlich zahlreiche Leute beigetragen. Hier muss ich so vielen Leuten meinen Dank aussprechen, dass ich an dieser Stelle nur auszugsweise Leute erwähnen möchte. Der Rest bekommt bei Gelegenheit bestimmt noch ein kurzes Pläuschchen ab. Fangen wir mal zu Beginn mit den Leuten an mit denen ich in den letzten Monaten die meiste Zeit verbracht habe, die Computerraumconnection (auch die „Depri-Gang“ genannt): Heidi, die ULLI und den Toni: Kopf hoch, irgendwann kommt jeder hier raus.

Als nächstes seien die Regenbogenkrieger genannt, auch wenn wir es nicht so häufig geschafft haben die Cafété unsicher zu machen. Schöne Abende hat man

auch immer mal bei Marco und Kuntze in der Küche verbracht (sorry nochmal wegen dem Tisch). Nicht zu vergessen sind auch Abende an diversen Borchemikertreffen, die mir sehr viel Freude bereitet haben (Namen möchte ich an dieser Stelle aus Diskretionsgründen nicht nennen).

Den Korrekturlesern und -leserinnen muss ich natürlich auch meinen Dank aussprechen, welche da wären: Dr. Jan Sprenger, Julia Schuster, Dr. David Schmidt, Johannes Landmann, Heidi Schneider, Toni Eichhorn, Tatjana Ribbeck, Felix Lindl, Mathias Häring, Raphael Wirthensohn, Christoph Kerpen und Prof. Dr. Maik Finze. Für die Korrektur der englischen Zusammenfassung möchte ich Dr. Rian Dewhurst herzlichst Danken.

Zu guter Letzt muss ich meiner Familie danken, die mich über all die Jahre stets unterstützt hat. Ihr seid mir in jeglicher Lage stets kompromisslos zur Seite gestanden und ich bin mir sicher, dass ich das ohne euch nicht geschafft hätte.