

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg



*closo-Borcluster-oberflächenmodifizierte
Chromatographiematerialien*

-sowie-

*Trialkylammonium-Salze von
polyhalogenierten und nicht-halogenierten
1-Amino-carba-closo-dodecaboraten*

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Fabian Keppner

aus Würzburg

Würzburg 2020



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze
2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am:

.....

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2017 bis März 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Maik Finze durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

AIBN	Azobisisobutyronitril
Bn	Benzyl
BNCT	<i>Boron Neutron Capture Therapy</i> , Bor-Neutroneneinfangtherapie
BOPs	<i>Boron Organic Polymers</i> , organische Borpolymere
CV	<i>Column Volume</i> , Säulenvolumen
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
et al.	<i>et alii</i> , und andere
Et	Ethyl
HATU	1-[Bis(dimethylamin)methylen]-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol[4,5- <i>b</i>]pyridinium-3-oxid-hexafluorophosphat
HOSA	Hydroxylamin- <i>O</i> -sulfonsäure
IR	Infrarot
Me	Methyl
Naph	Naphthyl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernresonanz
<i>n</i> Oct	<i>n</i> -Octyl
Ph	Phenyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
Tris	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
TSOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
WCA	<i>weakly coordinating anion</i> , schwach koordinierendes Anion

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1 Ikosaedrische <i>closo</i> -Borcluster in der medizinischen und biologischen Chemie	1
1.2 Chromatographie	4
1.3 Ikosaedrische <i>closo</i> -Borcluster in der Polymerchemie	6
2. ZIELSETZUNG	9
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	11
3.1 Adamantan- und <i>closo</i> -Borcluster-Derivate für die Oberflächenfunktionalisierung von Chromatographiematerialien	11
3.1.1 Einleitung	11
3.1.2 Synthese von Amin-funktionalisierten <i>closo</i> -Borclustern	13
3.1.3 Charakterisierung der Amin-funktionalisierten <i>closo</i> -Borcluster	21
3.1.4 Allyl-Funktionalisierung von Adamantan und <i>closo</i> -Borclustern	27
3.1.5 Charakterisierung Allyl-funktionalisierter Adamantane und <i>closo</i> -Borcluster	39
3.2 Oberflächenmodifizierung von Chromatographiematerialien	73
3.2.1 Einleitung	73
3.2.2 Epoxidöffnung	83
3.2.3 Radikalische Polymerisation	91
3.2.4 Amid-Bildung	101
3.2.5 Entwicklung einer Eintopfsynthese von Eshmuno [®] _{B12}	119
3.2.6 Verbesserung der Beladungs- und Elutionsbedingungen	125
3.3 Trialkylammonium-Salze von halogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba- <i>closo</i> -dodecaborat-Anionen	129
3.3.1 Einleitung	129
3.3.2 Synthese der Trialkylammonium-Salze von polyhalogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba- <i>closo</i> -dodecaborat-Anionen	133
3.3.3 Protonenaffinität und schwach koordinierende Eigenschaften von polyhalogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba- <i>closo</i> -dodecaborat-Anionen	147
4. ZUSAMMENFASSUNG	159

5. SUMMARY	167
6. EXPERIMENTELLER TEIL	175
6.1 Allgemeine Arbeitstechniken	175
6.2 Synthese von Adamantan- und <i>closo</i> -Borcluster-Derivaten für die Oberflächenfunktionalisierung von Chromatographiematerialien	183
6.2.1 Synthese von bedeutenden <i>closo</i> -Borcluster Vorstufen	184
6.2.2 Synthese von Amin-funktionalisierten <i>closo</i> -Borcluster-Derivaten	188
6.2.3 Synthese von Allyl-funktionalisierten Adamantan- und <i>closo</i> -Borcluster-Derivaten	196
6.3 Umsetzung von Amin-funktionalisierten Adamantan- und <i>closo</i> -Borcluster-Derivaten mit Styrol- und Propylenoxid	219
6.4 Synthese von modifizierten Chromatographiematerialien	225
6.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von Amin-funktionalisierten Adamantan- und <i>closo</i> -Borcluster-Derivaten mit Eshmun [®] _{Epoxy} Materialien	225
6.4.2 Allgemeine Vorschrift zur Graft-Polymerisation auf Eshmun [®]	229
6.4.3 Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von Amin-funktionalisierten Adamantan- und <i>closo</i> -Borcluster-Derivaten mit Eshmun [®] _{COO} Materialien	237
6.4.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von modifizierten Materialien mit <i>closo</i> -Dodecaborat-Anionen	248
6.4.5 Eintopfsynthese von modifizierten Chromatographiematerialien	252
6.4.6 Verbesserung der Beladungs- und Elutionsbedingungen	257
6.5 Trialkylammonium-Salze von halogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba- <i>closo</i> -dodecaborat-Anionen	261
6.5.1 Trialkylammonium-Salze des [1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ -Anions	261
6.5.2 Trialkylammonium-Salze des [1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ Cl ₁₁] ⁻ -Anions	266
6.5.3 Trialkylammonium-Salze des [1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ I ₁₁] ⁻ -Anions	271
7. KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL	275
8. LITERATURVERZEICHNIS	287

1. Einleitung

1.1 Ikosaedrische *closo*-Borcluster in der medizinischen und biologischen Chemie

Krebserkrankungen gehören heutzutage zu den Top zwei der Todesursachen in der Bundesrepublik Deutschland.^[1] Besonders die Anzahl der Krebserkrankungen hat sich im Vergleich zu den 1970er Jahren fast verdoppelt. Die Krebssterblichkeit geht jedoch seit Anfang der 1990er Jahre stetig zurück. Dieser kontroverse Zusammenhang ist auf die verbesserten Therapiemöglichkeiten und Früherkennungen zurückzuführen.^[2] Eine wichtige Therapiemöglichkeit stellt in diesem Zusammenhang die Chemotherapie mit der Kombination aus Bestrahlung und operativem Entfernen des Tumors dar. Ein großer Nachteil dieser Therapie ist, dass die Bestrahlung nicht immer gezielt Anwendung auf die Tumorzellen findet.^[3] Eine Möglichkeit diese Problematik zu umgehen stellt die „Boron Neutron Capture Therapy“ (BNCT) dar.^[4] Bei dieser Therapiemöglichkeit werden ^{10}B -Kerne mit Neutronen beschossen, was zu einem Zerfall des Kerns zu ^4He , ^7Li und der Radiation eines α -Teilchens zur Folge hat.^[5] Diese Alphastrahlung ist hochenergetisch (cytotoxisch) und besitzt eine geringe Eindringtiefe in Materie (ein Zelldurchmesser). Durch die gezielte Anreicherung von ^{10}B -Kernen in der Tumorzelle und dem Beschuss des Tumors mit Neutronen wird somit eine lokale Bestrahlung möglich (siehe Abbildung 1.1.1).^[6]

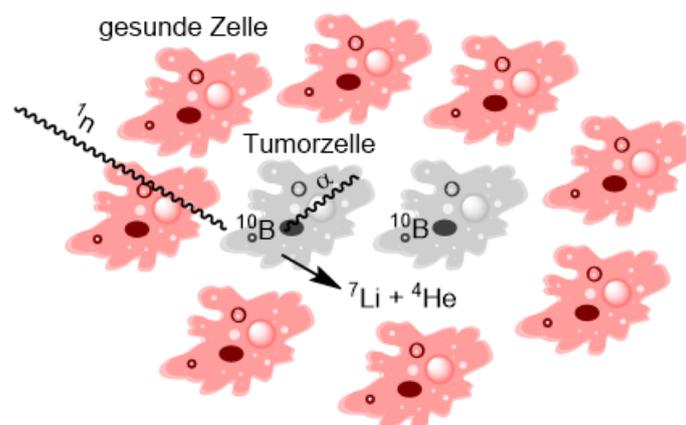


Abbildung 1.1.1: BNCT-Therapie auf zellulärer Ebene.

Für die Anreicherung des Elements Bor in der Tumorzelle, sind vor allem ikosaedrische Borcluster infolge ihrer hohen Anzahl von Borkernen pro Molekül eine interessante Verbindungsklasse. In der Forschung finden in diesem Zusammenhang besonders ikosaedrische *closo*-Borcluster-Verbindungen, die Carba-*closo*-dodecaborane,^[7-9] Carba-*closo*-dodecaborat-^[10] oder *closo*-Dodecaborat-Anionen^[11-13] Anwendung (siehe Abbildung 1.1.2).

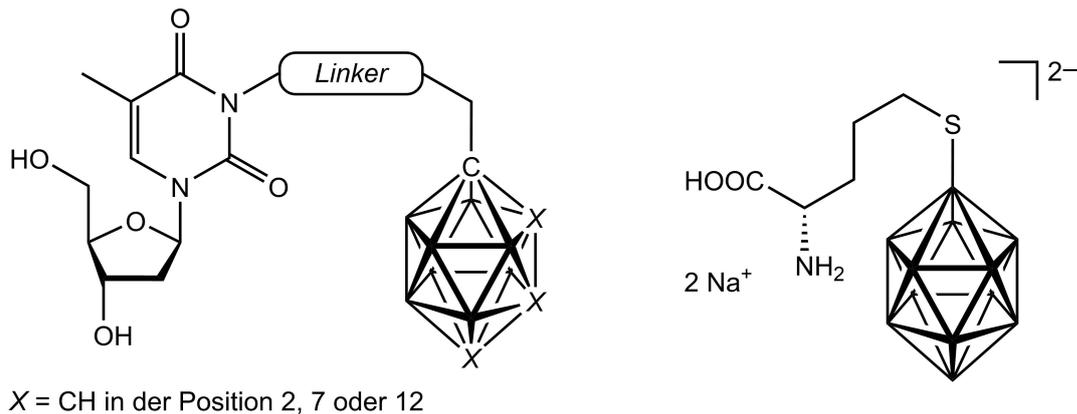


Abbildung 1.1.2: Strukturen zweier BNCT-Medikamente.^[5]

Grund dafür bilden die Eigenschaften der nicht vorhandenen Toxizität^[14, 15], sowie der hohen thermischen als auch chemischen Stabilität, die auf ihrer einzigartigen Bindungssituation, einer dreidimensionalen Aromatizität (σ -Aromatizität), beruht.^[16-18] Somit besitzen *closo*-Borcluster im Vergleich zu Arenen eine der π -Aromatizität ähnlichen Bindungssituation. Ebenfalls nehmen *closo*-Borcluster im Raum ein ähnliches Volumen wie Arene ein.^[19, 20] Die Carba-*closo*-dodecaborane, Carba-*closo*-dodecaborat- und *closo*-Dodecaborat-Anionen unterscheiden sich jedoch in Bezug auf die Anzahl ihrer CH-Einheiten und der daraus resultierenden Elektronendichteverteilung und Ladung. So wird bei dem zweifach negativ geladenen *closo*-Dodecaborat-Anion eine für alle BH-Einheiten identische Elektronendichteverteilung festgestellt, die durch den formellen Austausch einer, beziehungsweise zweier BH-Einheiten, durch CH-Einheiten von der Position dieser beeinflusst wird.^[21] Die dadurch schwach sauren CH-Einheiten der neutralen Dicarba-*closo*-dodecaborane und einfach negativ geladenen Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen können deprotoniert werden und bieten somit die Voraussetzungen für eine Substitutionsreaktion.^[22] Bei den Dicarba-*closo*-dodecaboranen ist jedoch zu berücksichtigen, dass durch die Anzahl ihrer CH-Einheiten drei mögliche Isomere existieren, die alle Anwendung in der Synthese von

BNCT-Medikamenten finden. Die *ortho*-, *metha*- und *para*-Derivate unterscheiden sich bezüglich der Position ihrer CH-Einheit im Borclustergerüst und ihrer thermodynamischen Stabilität. In diesem Zusammenhang ist das *para*-Derivat das thermodynamisch stabilste, weshalb eine Umlagerung der anderen Derivate zu diesem bei Temperaturen um 600°C bis 700°C erfolgt. Die CH-Einheiten des *ortho*-Derivates befinden sich in Position eins und zwei, die des *metha*-Derivates in Position eins und sieben und die des *para*-Derivates in Position eins und zwölf (siehe Abbildung 1.1.3).^[23-25]

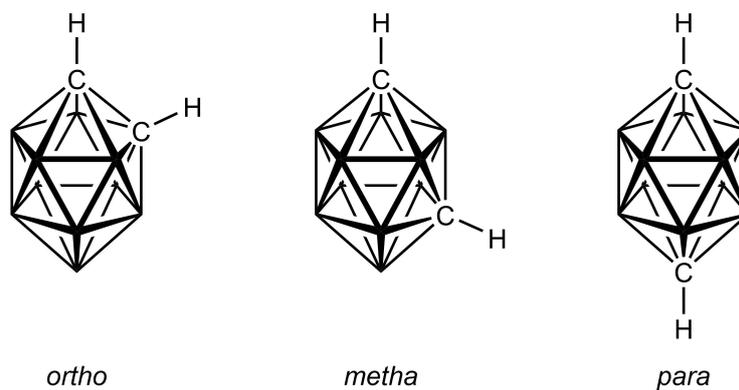


Abbildung 1.1.3: Die *ortho*-, *metha*- und *para*-Isomere des Dicarba-*closo*-dodecaborans.^[23-25]

Durch die Synthese neuer BNCT-Medikamente und der damit verbundenen Erfüllung der „Lipinski Rule of five“^[26] sind die Wechselwirkungen zwischen ikosaedrischen *closo*-Borclustern und verschiedenen Proteinen sowohl theoretisch, als auch experimentell bestimmt worden (siehe Abbildung 1.1.4).^[27-30] In diesem Zusammenhang ist neben einer Verbesserung der Medikamente auch die Grundlage für einen möglichen Einsatz von *closo*-Borclustern im Bereich der Chromatographie gelegt worden.

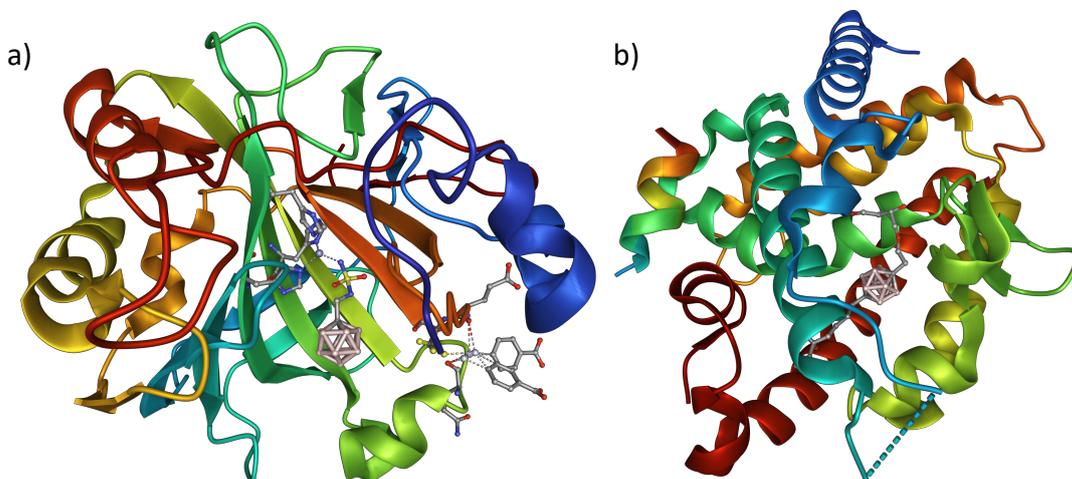


Abbildung 1.1.4: Molekülstruktur der α -Carboxanhydrase (a) und des Vitamin-D-Rezeptors (b) mit den jeweiligen Dicarba-*closo*-dodecaboran-Inhibitoren.^[29, 30]

1.2 Chromatographie

Die Chromatographie besitzt auf Grund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten eine große Bedeutung in der medizinischen, pharmazeutischen, organischen, aber auch in der präparativen Chemie.^[31-34] In all diesen Fällen findet die Chromatographie für die Trennung von Molekülen sowohl in einem großtechnischen, als auch in einem Mikrogramm-Maßstab Anwendung.^[35, 36] Ein Großteil dieser Applikationen wird in diesem Zusammenhang als Säulenchromatographie durchgeführt, bei der in einem zylindrischen Rohr ein chromatographisch aktives Material vorhanden ist, welches als stationäre Phase dient. Die zu trennende Substanz befindet sich in der mobilen Phase, die meist eine Lösung der zu trennenden Moleküle darstellt. Die Trennung findet auf Grund der unterschiedlichen Eigenschaften der Moleküle (zum Beispiel: Größe, Polarität und Ladungsverteilung) und der jeweils verwendeten stationären Phase statt. Die geläufigsten Trennungsmethoden sind die Gelfiltration, die Ionenaustauschchromatographie und die Affinitätschromatographie, die in Abbildung 1.2.1 dargestellt sind.^[32]

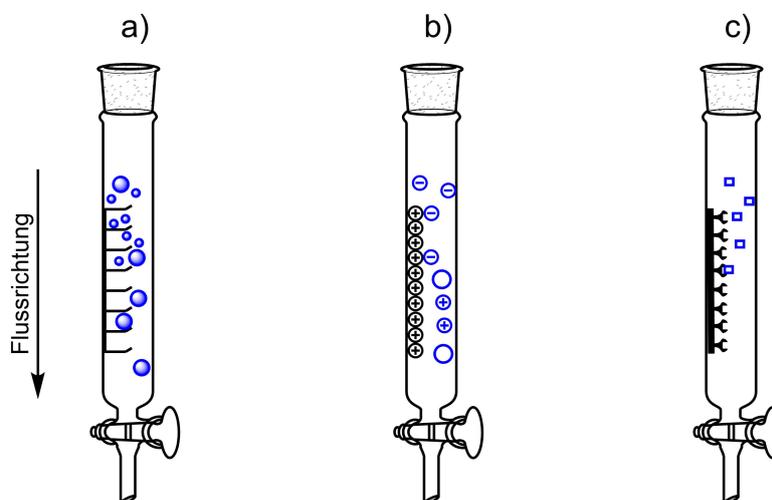


Abbildung 1.2.1: Schematische Darstellung der Gelfiltration (a), der Ionenaustauschchromatographie (b) und der Affinitätschromatographie (c).^[32]

Bei der Gelfiltration wird ein poröses Polymer, wie Sepharose verwendet, welches Moleküle auf Grund ihres Molekülvolumens trennt. Dies geschieht durch die Diffusion der kleinen Moleküle in die Poren der stationären Phase, wodurch eine Verzögerung der Elution hervorgerufen wird. Moleküle mit größerem Molekülvolumen als die Poren der stationären Phase erfahren keine Verzögerung und eluieren zuerst. Die Ionenaustauschchromatographie

nutzt die ionischen Wechselwirkungen eines Polymers mit ionischen funktionellen Gruppen eines Moleküls, wodurch eine Trennung der Moleküle auf Grund ihrer unterschiedlichen Ladungen erfolgt. Durch die Variation des pH-Wertes der mobilen Phase erfolgt eine anschließende Elution. Eine besondere chromatographische Trennmethode ist die Affinitätschromatographie. In diesem Fall wird die stationäre Phase individuell auf das zu isolierende Molekül abgestimmt, wodurch nur diese Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingeht und isoliert werden kann.^[32, 37] Somit stellt diese Trennungsmethode besondere Anforderungen an die stationäre Phase, die durch die Funktionalisierung der Chromatographiepolymere erreicht wird. Die drei wichtigsten Methoden der Polymerfunktionalisierung sind das Blending, Curing und Grafting, welche in Abbildung 1.2.2 dargestellt sind.^[38]

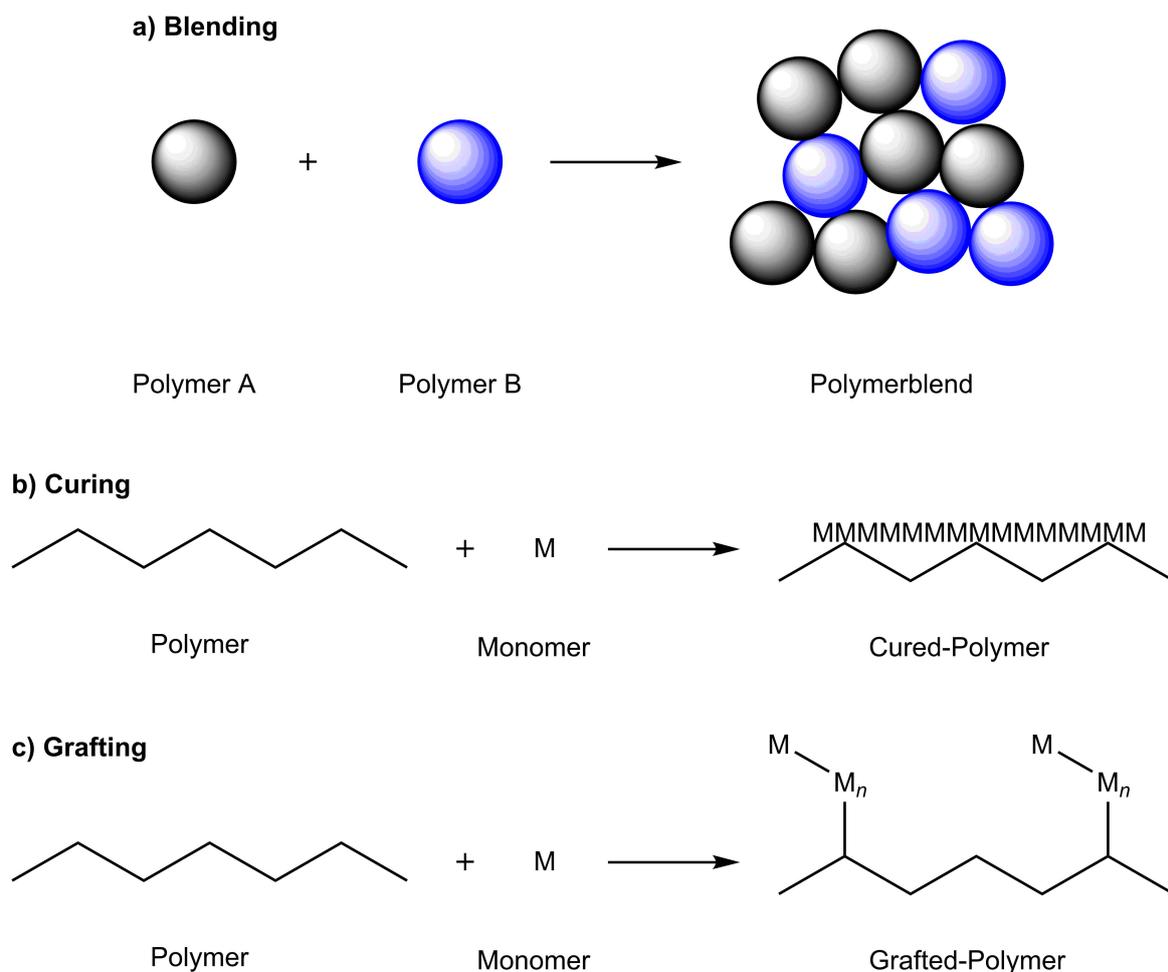


Abbildung 1.2.2: Schematische Darstellung der drei wichtigsten Polymerfunktionalisierungen.

Bei Polymerblends handelt es sich um ein Gemisch mehrerer Polymere, die zusammen ein neues Material mit variablen Eigenschaften ergeben. Dadurch wird die potenzielle Anwendungsbreite bestehender Polymere vergrößert und die Kosten der Entwicklung neuer Polymere eingespart. Nicht alle Polymerblends bilden jedoch ein homogenes Gemisch, weshalb eine Kompatibilität teilweise durch weitere Methoden wie das Grafting erhöht werden muss.^[38] ^[39] Bei dem Curing polymerisiert das Monomer auf der Oberfläche eines Trägersubstrates und beschichtet dieses vollständig. Durch diesen Vorgang gehen die Eigenschaften des Trägermaterials vollständig verloren und die Wahl des Monomers entscheidet über die Eigenschaften des Cured-Polymers.^[38] Im Gegensatz zu einem Cured-Polymer bleiben bei dem Grafted-Polymer die Eigenschaften und Morphologie der Homopolymere bestehen, wodurch diese Methode bei der Modifizierung von Membranen, Hydrogelen, Fasern und Granulaten verwendet wird.^[40] Meist wird in diesem Zusammenhang das Monomer über ein radikalisches oder ionisches Intermediat an das Polymer gebunden. Für die Generierung eines freien Radikals oder des ionischen Intermediates am Polymer können verschiedene Methoden, wie das Fenton Reagenz ($\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$), die Reduktion eines Übergangmetalls, eine strahlungsinduzierte Radikalbildung oder die Autooxidation verwendet werden.^[40-42]

1.3 Ikosaedrische *closo*-Borcluster in der Polymerchemie

Um die in Kapitel 1.1 beschriebenen besonderen Eigenschaften der ikosaedrischen *closo*-Borcluster in der Chromatographie verwenden zu können, werden Polymere mit diesen benötigt. Ein möglicher Ansatz stellt in diesem Zusammenhang die Synthese von *closo*-Dodecaborat-Anionen in einer Polymermatrix (BOPs) dar. In diesem Fall wird das *closo*-Dodecaborat-Anion von einem organischen Polymer umschlossen, besitzt aber noch die Möglichkeit, Wechselwirkungen zu den Zielmolekülen auszubilden. Auf Grund des Einschlusses des *closo*-Borclusters wird jedoch der Anwendungsbereich dieses Polymers eher in der Abwasseraufbereitung gesehen als in der Affinitätschromatographie.^[43] Des Weiteren existieren bereits erste Polymere (Silikone und Polyethylene), bei denen Derivate des *ortho*-, *meta*- und *para*-Dicarba-*closo*-dodecaborans Verwendung finden und direkt in das Polymer eingebaut oder durch eine Graft-Polymerisation an das Polymer gebunden werden. In diesem Zusammenhang wird vor allem zwischen Polymeren unterschieden, bei denen der

closo-Borcluster in das Rückgrat eingebaut ist oder als funktionelle Gruppe erhalten bleibt (siehe Abbildung 1.3.1). Dies ist von Bedeutung, da die Polymere, bei denen der *closo*-Borcluster in das Rückgrat eingebaut ist, auf Grund der sterischen Abschirmung des Carba-*closo*-dodecaborans nicht mehr die zu erzielenden Eigenschaften besitzen.^[44, 45] Im Gegensatz dazu stehen die Polymere mit einem einfach gebundenen *closo*-Borcluster, die zum Beispiel eine hohe Affinität gegenüber Cyclodextrinen aufweisen.^[45]

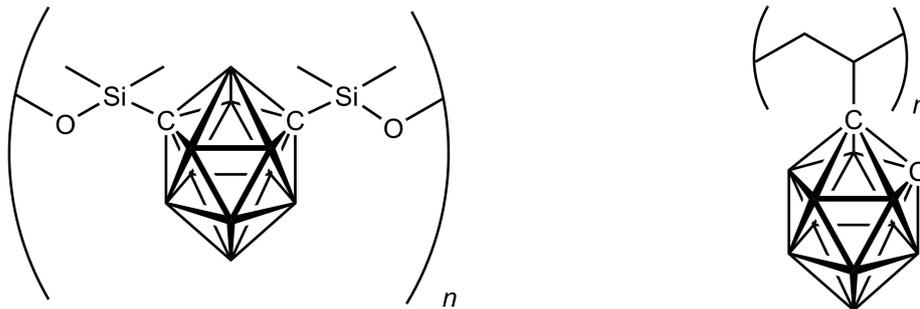


Abbildung 1.3.1: Silikone und Polyethylene mit Dicarba-*closo*-dodecaboranen.^[44]

Identisch verhält es sich auch mit *closo*-Dodecaborat-Anionen, die durch eine Graft-Polymerisation auf einen Basisträger aufgebracht wurden (siehe Abbildung 1.3.2). Diese Polymere besitzt interessante Eigenschaften, wie zum Beispiel eine hohe ionische Leitfähigkeit. Sie spielen jedoch auf Grund der Verwendung einer säure- und

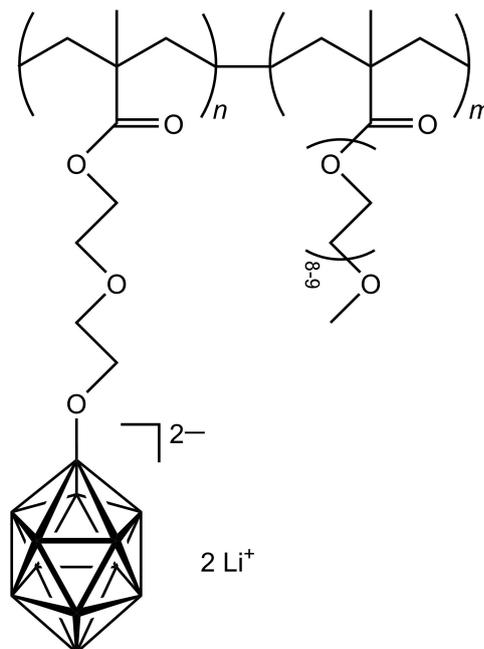


Abbildung 1.3.2: Polyethylen mit Dicarba-*closo*-dodecaboranen.^[46]

basenempfindlichen Ester-Bindung bei der Graft-Polymerisation keine Rolle als Affinitätschromatographiematerial.^[46]

Eine Vielzahl dieser Entdeckungen wurden erst in den letzten Jahren getätigt, weshalb eine genauere Betrachtung von ikosaedrischen *c/oso*-Borclustern in der Polymerchemie von großem Interesse ist.

2. Zielsetzung

Auf Grund der in der Einleitung gezeigten hohen Affinität von *closo*-Borclustern zu Proteinen, stellen mit *closo*-Borclustern modifizierte Chromatographiematerialien mögliche neuartige Chromatographiematerialien in der biologischen und pharmazeutischen Chemie dar. Im Zuge dieser Arbeit sollen Synthesen von Amin- und Allyl-funktionalisierten *closo*-Borclustern (Dicarba-*closo*-dodecaborane, Carba-*closo*-dodecaborat-, *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen) entwickelt werden, die sich für eine anschließende Oberflächenmodifikation eignen. Als Vergleichsverbindung mit einem organischen Grundgerüst dienen Amantadin und Allyl-funktionalisierte Adamantan-Derivate. Diese Verbindungen sollen auf die Oberfläche von Materialien aufgebracht und diese anschließend charakterisiert werden. Besonders die Untersuchung bezüglich ihrer Fähigkeit der dynamischen Bindungskapazität gegenüber Bovin-Albumin-Serum Fraktion V ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit. Hierbei wird vor allem der Vergleich zu dem käuflich erwerblichen Capto™ Blue gezogen.

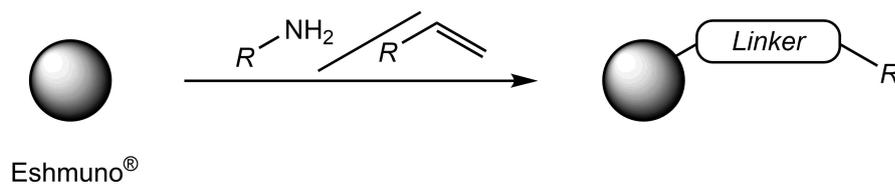
Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Trialkylammonium-Salzen von halogenierten und nicht halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen. Hierbei steht vor allem die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Kationen und dem Anion im Fokus. Zu diesem Zweck wurden Synthesen hinführend zu den jeweiligen Salzen entwickelt und die erhaltenen Produkte umfassend charakterisiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Adamantan- und *closo*-Borcluster-Derivate für die Oberflächenfunktionalisierung von Chromatographiematerialien

3.1.1 Einleitung

Auf Grundlage der in Kapitel 1 von Calvaresi *et al.* und Goszczyński *et al.* beschriebenen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen *closo*-Borclustern und Proteinen, wurde eine Funktionalisierung eines Chromatographiematerials mit Dicarba-*closo*-dodecaboranen, Carba-*closo*-dodecaborat-, *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen durchgeführt.^[27, 28] Dies erfolgte durch den Einsatz von Amin- oder Allyl-funktionalisierten *closo*-Borclustern (siehe Schema 3.1.1.1).^[47]



R = Adamantan, *closo*-Borcluster oder über einen Linker gebundene *closo*-Borcluster

Schema 3.1.1.1: Allgemeine Oberflächenfunktionalisierung von Eshmuno®.

Die verschiedenen Möglichkeiten, die Modifizierung des Chromatographiematerials durchzuführen, sind in Kapitel 3.2 genauer dargestellt. In diesem Zusammenhang stellen die unterschiedlichen Syntheserouten besondere Anforderungen an die Amine und Allyl-funktionalisierten *closo*-Borcluster. Einerseits müssen alle Derivate eine Luft- und Wasserstabilität, sowie eine Wasserlöslichkeit aufweisen. Andererseits müssen die Allyl-funktionalisierten Derivate eine reduzierbare Doppelbindung besitzen und eine gewisse Stabilität gegenüber Radikalen zeigen. Im Gegensatz dazu müssen die Amin-funktionalisierten Derivate eine Amin-Funktion besitzen, die einen niedrigen pK_s -Wert aufweist und somit in einem neutralen bis leicht sauren wässrigen Medium nicht zum Ammonium-Salz protoniert wird.

Neben der Verwendung von Amin- und Allyl-funktionalisierten *closo*-Clustern wurden auch Amin- und Allyl-funktionalisierte Adamantane verwendet. Diese dienen als Referenzverbindung, um einen rein sterischen Effekt bei der Messung der dynamischen Bindungskapazität auf Bovin-Albumin-Serum Fraktion V auszuschließen. Hierbei eignet sich das Adamantan-Grundgerüst auf Grund seiner ähnlichen Größe und Volumen im Vergleich zu Dicarba-*closo*-dodecaboranen, Carba-*closo*-dodecaborat-, *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen gut als Modelstruktur. Dies wird durch die in Abbildung 3.1.1.1 dargestellten Atomabstände des Amantadins,^[48] des [1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]⁻-Anions^[49] und des [2-H₃N-*closo*-B₁₀H₉]⁻-Anions^[50] deutlich.

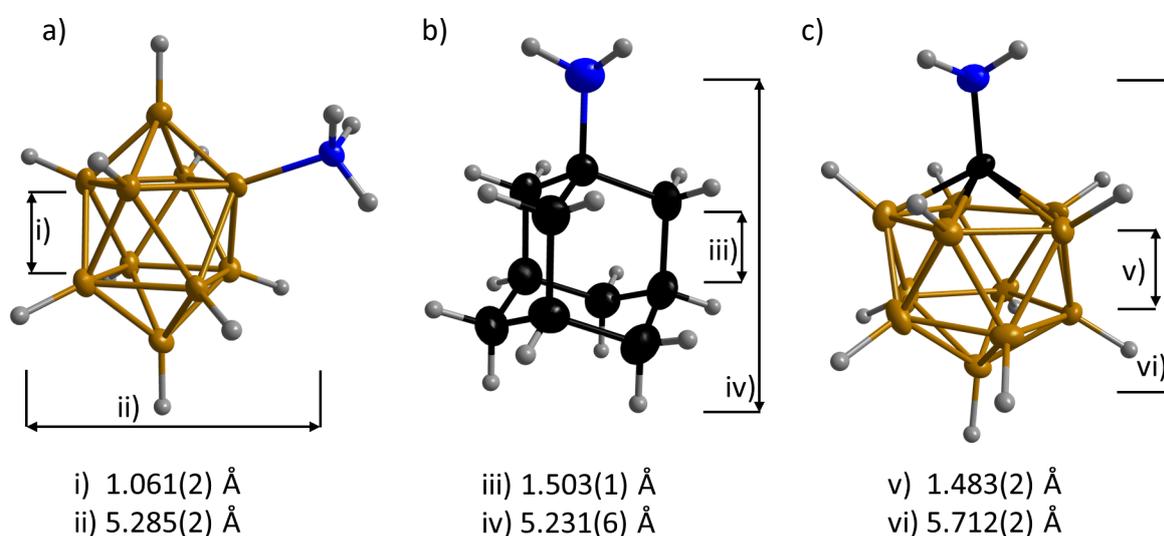


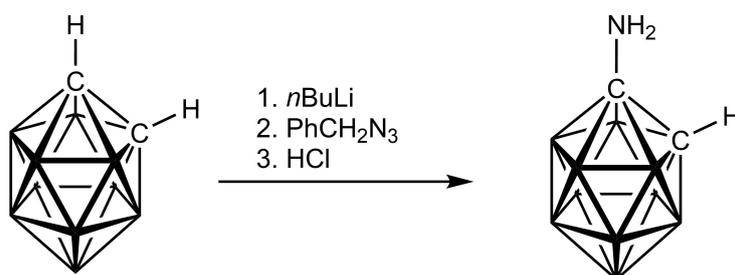
Abbildung 3.1.1.1: Vergleich von ausgewählten Atomabständen des Amantadins (a)^[48], des [1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]⁻-Anions (b)^[49] und des [2-H₃N-*closo*-B₁₀H₉]⁻-Anions (c).^[50]

3.1.2 Synthese von Amin-funktionalisierten *closo*-Borclustern

Die im folgenden Kapitel synthetisierten Verbindungen weisen alle die vorausgesetzte Luft- und Wasserstabilität auf und besitzen eine ausreichende Löslichkeit in Wasser, falls nicht anders beschrieben.

3.1.2.1 Synthese von 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁

Die Synthese von 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ wurde 2015 von Nie *et al.* veröffentlicht.^[51] Ausgehend von *closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₂ wurde durch Deprotonierung einer CH-Einheit mit *n*-Butyllithium als Base *in situ* Li[*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁] synthetisiert. Dieses Anion griff in einem zweiten Schritt Benzylazid unter der Bildung eines Triazans nukleophil an. Durch anschließende saure thermische Aufarbeitung wurde das Triazan heterolytisch gespalten und das Amin gebildet. Triebkraft dieser Reaktion war die Bildung und Freisetzung (entropischer Effekt) von elementarem Stickstoff. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung wurden Nebenprodukte, wie das zweifach substituierte Dicarba-*closo*-dodecaboran, abgetrennt und 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ wurde in Ausbeuten von 72% erhalten (siehe Schema 3.1.2.1.1). Trotz seiner Wasserunlöslichkeit war 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ ein geeigneter Amin-funktionalisierter *closo*-Borcluster, da eine Löslichkeit in einem Lösemittelgemisch aus Wasser und *tert*-Butanol (60 : 40 Vol-%) gegeben war.

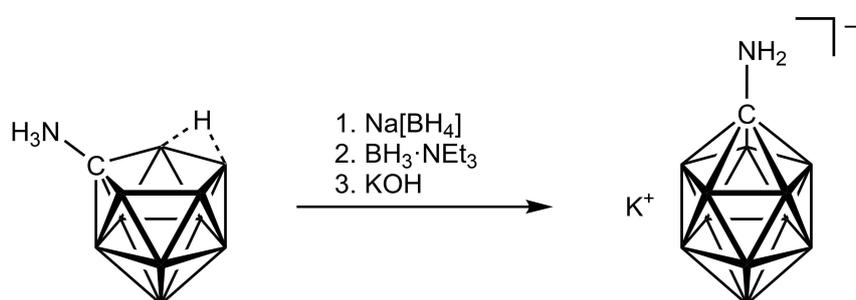


Schema 3.1.2.1.1: Synthese von 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁.^[51]

Weitere Möglichkeiten sind 1-H₂N-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-H₂N-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁. Die Synthese dieser erfolgte jedoch über die Darstellung der einzelnen Carbonsäure-Derivate mit anschließender Curtius-Reaktion oder Hofmann-Umlagerung. Da diese Synthesen nur eine geringe Ausbeute erzielten, sind 1-H₂N-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-H₂N-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ keine geeigneten Startmaterialien.^[52, 53]

3.1.2.2 Synthese von $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$

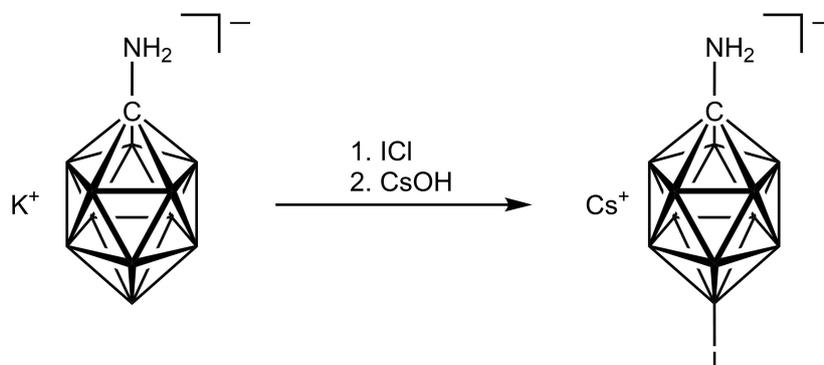
$K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ wurde durch eine modifizierte literaturbekannte Clusteraufbaureaktion, ausgehend von $7-H_3N-nido-7-CB_{10}H_{12}$, synthetisiert.^[54-56] Dieses wurde mit Natriumborhydrid und dem Boran-Triethylamin-Addukt zu $1-H_3N-closo-CB_{11}H_{11}$ umgesetzt. In einem zweiten Schritt wurde durch Deprotonierung mit Kaliumhydroxid, das Kalium Salz des $[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]^-$ -Anions in einer Ausbeute von 53% erhalten (siehe Schema 3.1.2.2.1).



Schema 3.1.2.2.1: Synthese von $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$.^[54, 55]

3.1.2.3 Synthese von $Cs[1-H_2N-12-I-closo-CB_{11}H_{10}]$

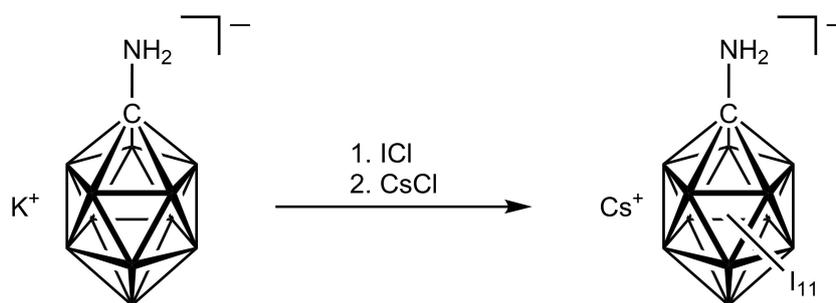
Das in Position zwölf iodidierte 1-Amino-carba-closo-dodecaborat-Anion wurde nach Finze *et al.* dargestellt.^[55] Hierbei wurde $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ mit Iodmonochlorid umgesetzt und im Anschluss durch Umsalzung mit Caesiumhydroxid als $Cs[1-H_2N-12-I-closo-CB_{11}H_{10}]$ in einer Ausbeute von 77% isoliert (siehe Schema 3.1.2.3.1).



Schema 3.1.2.3.1: Synthese von $Cs[1-H_2N-12-I-closo-CB_{11}H_{10}]$.^[55]

3.1.2.4 Synthese von Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁]

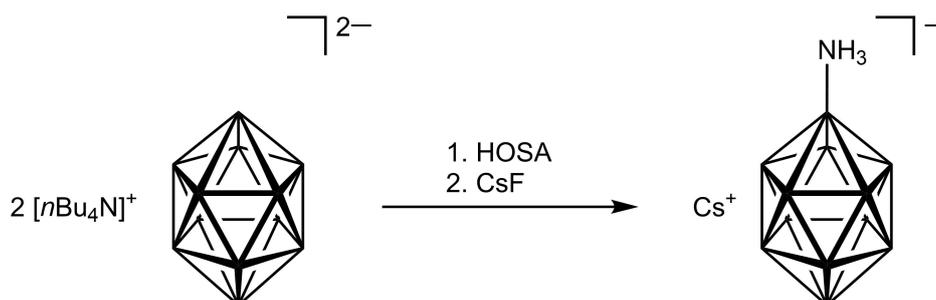
Die Synthese des polyiodierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions erfolgte nach der Literatursynthese von Srivastava *et al.*^[57] Hierbei wurde durch Umsetzung von K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] mit 22 Äquivalenten Iodmonochlorid eine vollständige Iodierung des Clusters erreicht. Durch anschließende Umsetzung mit Caesiumchlorid, wurde das Caesium-Salz des [1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁]⁻-Anions in einer Ausbeute von 78% erhalten (siehe Schema 3.1.2.4.1).



Schema 3.1.2.4.1: Synthese von Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁].^[57]

3.1.2.5 Synthese von Kat[1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁] (Kat = [nBu₄N], Cs)

Das *closo*-Dodecaborat-Derivat [1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁]⁻ wurde durch die Umsetzung des Tetrabutylammonium-Salzes des *closo*-Dodecaborat-Anions mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (HOSA) synthetisiert.^[58] Hierbei wurde [nBu₄N][1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁] in einer Ausbeute von 56% erhalten. Die Metathese zum wasserlöslichen Caesium-Salz erfolgte durch Umsetzung mit Caesiumfluorid in Ausbeuten von 90% (siehe Schema 3.1.2.5.1). Im Gegensatz zu den in den Kapiteln 3.1.2.1 bis 3.1.2.4 beschriebenen Amin-funktionalisierten *closo*-Borclustern, ist die Aminogruppe in diesem Fall an ein Boratom gebunden. Dieses weist im Vergleich zu

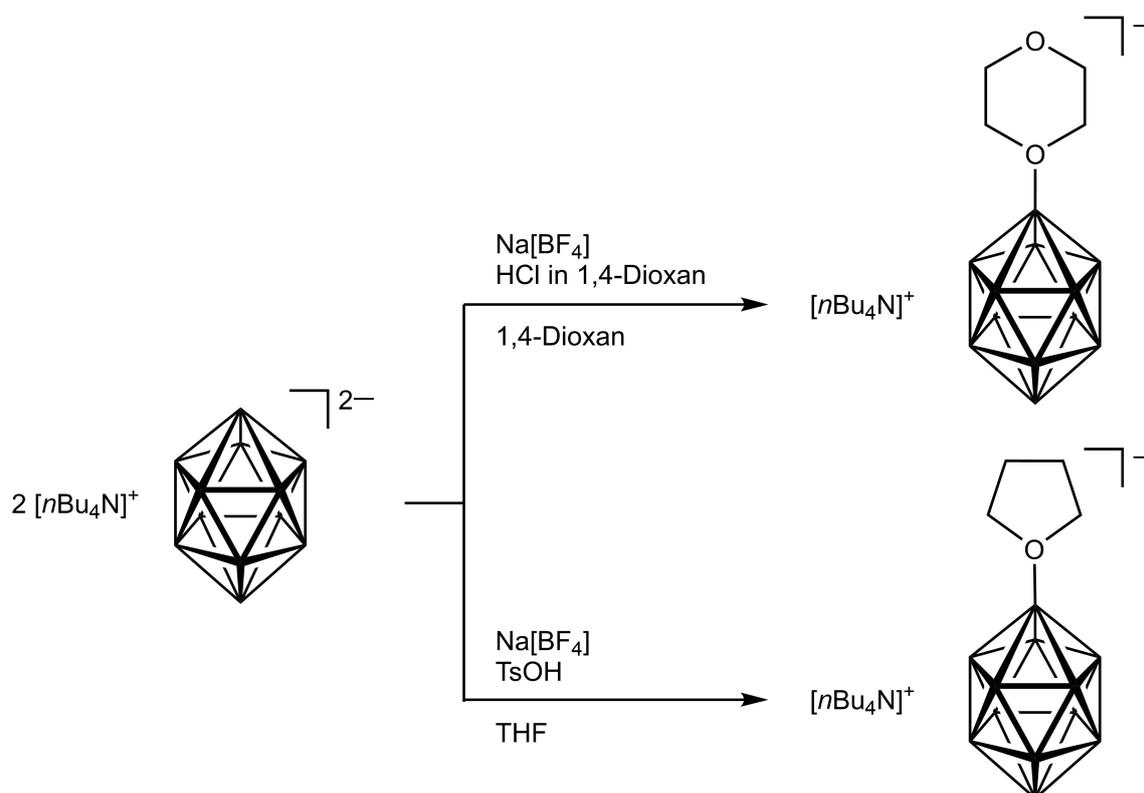


Schema 3.1.2.5.1: Synthese von Cs[1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁].^[58]

Kohlenstoff eine geringere Elektronegativität auf, was zu einem +I-Effekt des *closo*-Dodecaborat-Anions auf das Stickstoffatom führt. Somit ist das Amin basischer und liegt in der Regel protoniert als inneres Salz vor. Nur mit Hilfe sehr starker Basen, wie Kalium-*tert*-butanolat oder Natriumhexamethyldisilazid ist eine Deprotonierung möglich.^[59, 60] Analog verhält es sich für Amin-funktionalisierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen, bei denen die Amin-Funktion über ein Boratom an das Clustergerüst gebunden ist. Ein Beispiel ist 12-H₃N-*closo*-CB₁₁H₁₁, welches bei einem pH-Wert von 12.5 teilweise als Ammonium-Salz vorliegt.^[61] Dies lässt auf einen hohen *p**k*_s-Wert dieser Verbindung schließen. Somit ist ein wichtiges Kriterium für die Amin-funktionalisierten *closo*-Cluster nicht gegeben, weshalb das [1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁]⁻-Anion hier keine weitere Rolle für die Oberflächenmodifizierung von Chromatographiematerialien spielt.

3.1.2.6 Synthese von *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen mit Amin-funktionalisierten organischen Linkern

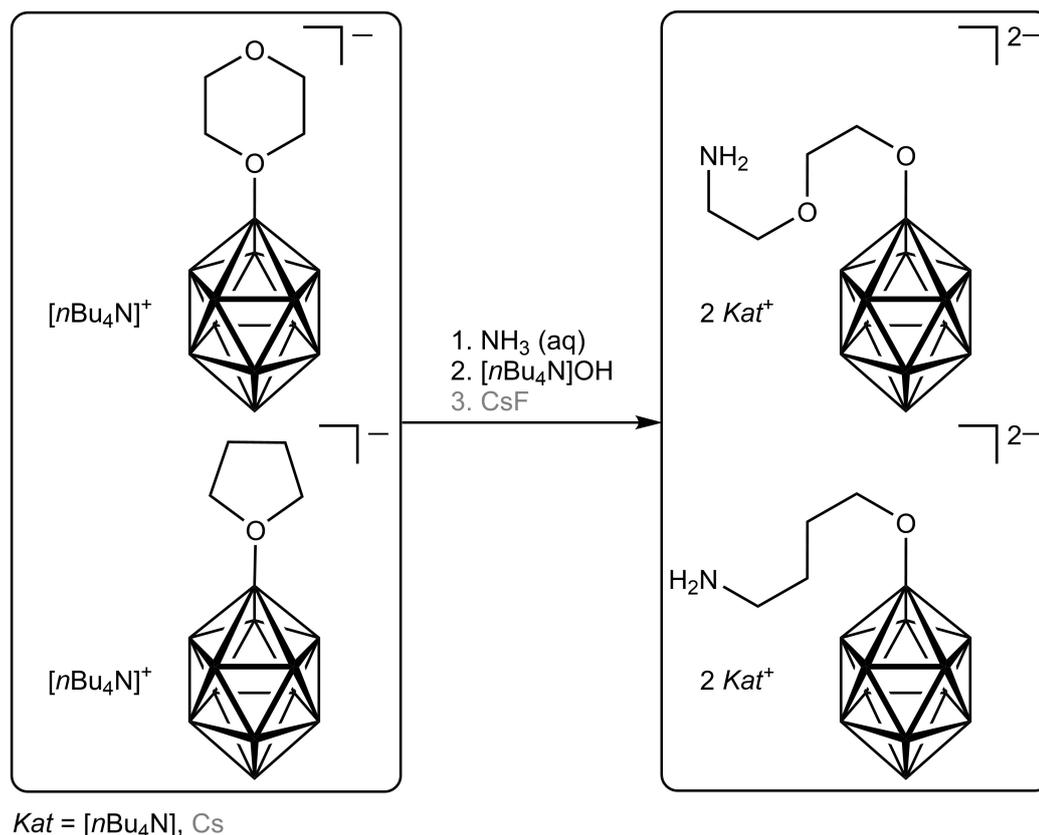
Um den +I-Effekt des *closo*-Dodecaborat-Anions auf das Amin zu verringern, wurden organische Linker eingebaut. Zu diesem Zweck wurden die Oxonium-Salze von 1,4-Dioxan



Schema 3.1.2.6.1: Synthese von $[nBu_4N][1-O(C_2H_4)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$ und $[nBu_4N][1-(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$.^[62, 63]

($[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$) und Tetrahydrofuran ($[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$) ausgehend von dem *closo*-Dodecaborat-Anion synthetisiert. Die Synthesen wurden im Multigrammmaßstab nach Sivaev *et al.* und Schaffran *et al.* mit Ausbeuten von 73% und 65% durchgeführt (siehe Schema 3.1.2.6.1). Durch die Reaktion des Tetrabutylammonium-Salzes des *closo*-Dodecaborat-Anions mit Natriumtetrafluoroborat und Brønsted-Säuren, wie Chlorwasserstoff oder *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH), wird das $[closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion gebildet.^[64] Dazu wird *in situ* in einem ersten Schritt die nicht-nukleophile Brønsted-Säure $\text{H}[\text{BF}_4]$ synthetisiert, die in einem zweiten Schritt durch Protonierung des *closo*-Dodecaborat-Anions das $[closo\text{-B}_{12}\text{H}_{13}]^-$ -Anion bildet. Unter Wasserstoffabspaltung reagiert das $[closo\text{-B}_{12}\text{H}_{13}]^-$ -Anion zu dem elektrophilen $[closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion. Ein anschließender nukleophiler Angriff des Sauerstoffatoms des Lösemittels (1,4-Dioxan oder Tetrahydrofuran) führt zu den jeweiligen Oxonium-Salzen.^[62, 63, 65] Diese Anionen besitzen interessante Reaktivitäten gegenüber Nucleophilen, wie Alkoholen, Alkoholaten, Hydroxiden, Cyaniden, Sulfiden und Aminen. Reaktionen von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ mit diesen Nucleophilen verlaufen unter nukleophilem Angriff an das Kohlenstoffatom, benachbart zum dreifach gebundenen Oxonium-Sauerstoffatom. Hierdurch wird eine Ringöffnung induziert und eine Etherfunktion als organischer Linker zwischen dem Nucleophil und dem *closo*-Dodecaborat-Anion gebildet.^[65] Somit sind diese Oxonium-Salze ideale Ausgangssubstanzen für die Synthese von Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anionen.

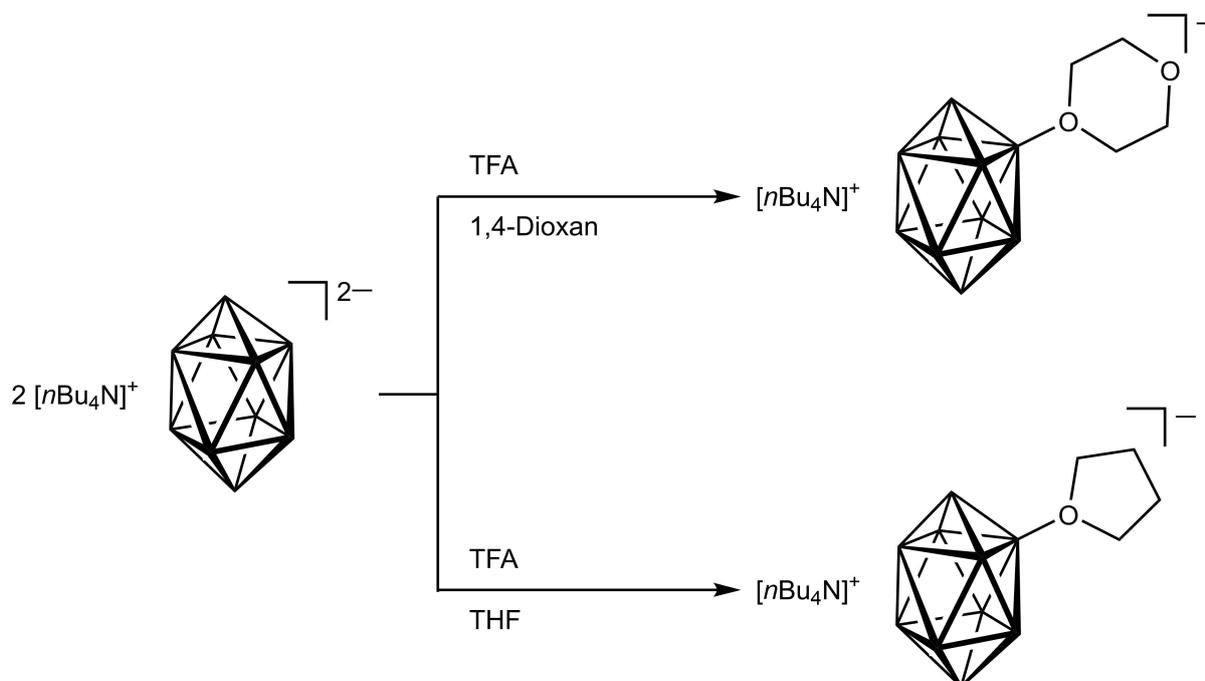
Die Umsetzung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ mit wässriger 25%-iger-Ammoniak-Lösung resultierte in den geöffneten Ammonium substituierten *closo*-Dodecaborat-Anionen. Hierbei verlief die Reaktion analog zu dem vorher beschriebenen Reaktionsmechanismus für die Umsetzung der Oxonium-Salze mit Nucleophilen. Eine anschließende Deprotonierung der Ammoniumgruppe mit Tetrabutylammoniumhydroxid ergab $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ in Ausbeuten von 99% und 91%.^[66-68] Die Überführung in wasserlösliche Caesium-Salze erfolgte mit Hilfe von Caesiumfluorid zu $\text{Cs}_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und $\text{Cs}_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ in Ausbeuten von 93% und 77% (siehe Schema 3.1.2.6.2).



Schema 3.1.2.6.2: Synthese von $\text{Kat}_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ und $\text{Kat}_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ ($\text{Kat} = [n\text{Bu}_4\text{N}], \text{Cs}$).^[66-68]

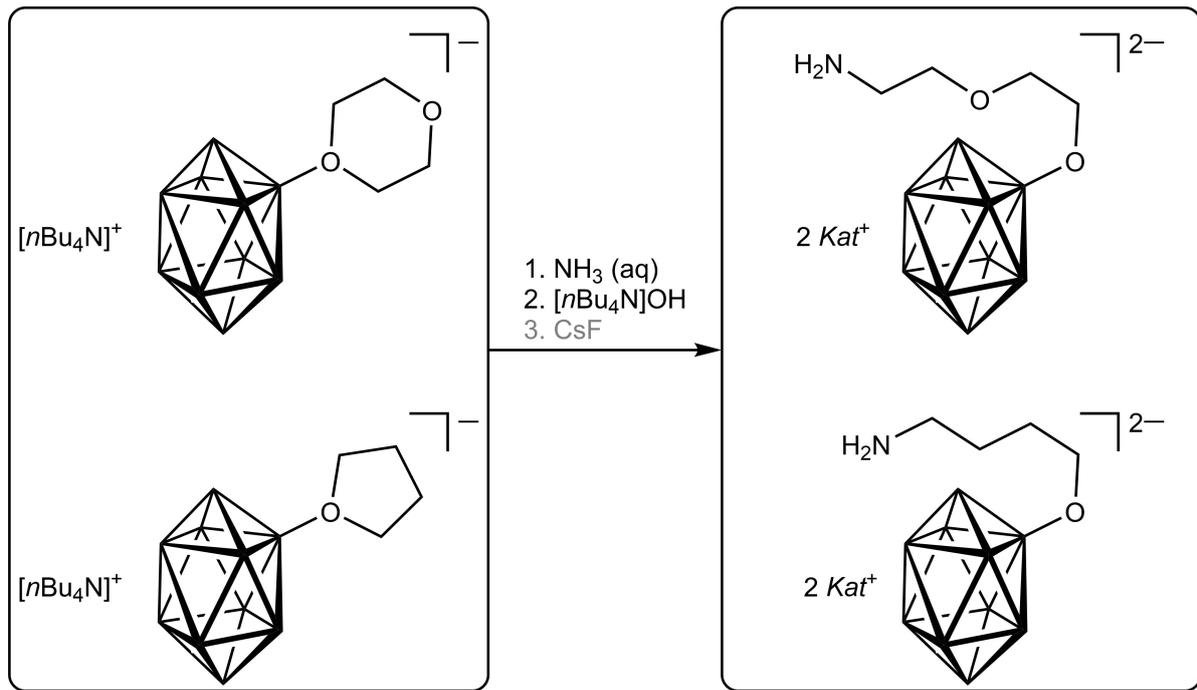
Neben dem $[1\text{-H}_3\text{N-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion liegt auch der analoge Vertreter der *closo*-Decaborat-Anionen, das $[2\text{-H}_3\text{N-closo-B}_{10}\text{H}_9]^-$ -Anion, als Ammonium-Derivat vor. Dies beruht ebenfalls auf dem +I-Effekt des *closo*-Decaborat-Anions.^[58] Um diesen Effekt erneut zu umgehen, wurden analog die Oxonium-Derivate der *closo*-Decaborat-Anionen synthetisiert. Ausgehend von dem Tetrabutylammonium-Salz des *closo*-Decaborat-Anions wurde durch Umsetzung mit der nicht-nukleophilen Brønsted-Säure Trifluoressigsäure (TFA) das $[closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^-$ -Anion, unter Hydrid-Abspaltung, *in situ* synthetisiert. Der Reaktionsmechanismus ist hierbei identisch zu dem des $[closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anions, wobei TFA anstelle der nicht-nukleophilen Brønsted-Säure $\text{H}[\text{BF}_4]$ zum Einsatz kommt. Des Weiteren findet die Hydrid-Abspaltung, im Gegensatz zu dem *closo*-Dodecaborat-Anion, aus Symmetriegründen selektiv an Position zwei des *closo*-Decaborat-Anions statt. Durch den anschließenden nukleophilen Angriff des Sauerstoffatoms des Lösemittels (1,4-Dioxan oder Tetrahydrofuran) wurden $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ im Multigrammmaßstab in Ausbeuten von 31% und 39% erhalten (siehe Schema 3.1.2.6.3).^[69, 70] Die Oxonium-Salze von 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran mit dem *closo*-Decaborat-Anion besitzen hierbei dieselben interessanten Reaktivitäten gegenüber

Nukleophilen (Alkohole, Alkoholate, Hydroxide, Cyanide, Sulfide und Amine), wie die Oxonium-Salze von 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran mit dem *closo*-Dodecaborat-Anion. Der Reaktionsmechanismus ist hierbei analog zu der Umsetzung der Oxonium-Salze des *closo*-Dodecaborat-Anions.^[71]



Schema 3.1.2.6.3: Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$.^[69, 70]

So wurde $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ mit einer wässrigen 25%-igen Ammoniak-Lösung zu den jeweiligen Ammonium-substituierten *closo*-Decaborat-Anionen umgesetzt. Eine anschließende Deprotonierung des Ammoniums mit Tetrabutylammoniumhydroxid ergab die Amin-funktionalisierten *closo*-Decaborat-Anionen als Tetrabutylammonium-Salze $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ ^[71] und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ in Ausbeuten von 98% und 53%. Eine Metathese zu den wasserlöslichen Caesium-Salzen erfolgte durch Umsetzung mit Caesiumfluorid in Ausbeuten von 42% für $\text{Cs}_2[2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ und 53% für $\text{Cs}_2[2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ (siehe Schema 3.1.2.6.4).



$\text{Kat} = [\text{nBu}_4\text{N}], \text{Cs}$

Schema 3.1.2.6.4: Synthese von $\text{Kat}_2[2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ und $\text{Kat}_2[2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$
 ($\text{Kat} = [\text{nBu}_4\text{N}], \text{Cs}$).

3.1.3 Charakterisierung der Amin-funktionalisierten *closo*-Borcluster

¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die ¹¹B-NMR-Spektren der Verbindungen 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁,^[51] K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁],^[54, 55] Cs[1-H₂N-12-*l-closo*-CB₁₁H₁₀],^[55] Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁l₁₁],^[57] Kat[1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁] (Kat = [nBu₄N], Cs)^[58] sind bereits literatur bekannt. Um jedoch eine Vergleichbarkeit mit in Kapitel 3.2 folgenden ¹¹B{¹H}-MAS-NMR-Spektren der oberflächenmodifizierten Chromatographiematerialien erzielen zu können, sind die Verschiebungen der einzelnen Borkerne der jeweiligen Verbindungen in Tabelle 3.1.3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1.3.1: Verschiebungen der einzelnen Borkerne der Amin-funktionalisierten *closo*-Borcluster.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^{[a]}$				
	Zuordnung der Borkerne				
1-H ₂ N- <i>closo</i> -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₁ ^[51]	-2.2 B9,12	-10.3 B4,5	-11.3 B8,10	-12.5 B7,8	-13.6 B3,6
K[1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₁] ^[54, 55]	-10.2 B12		-13.2 B2-6		-14.8 B7-11
Cs[1-H ₂ N-12- <i>l-closo</i> -CB ₁₁ H ₁₀] ^[55]	-12.0 B2-6		-13.1 B7-11		-21.7 B12
Cs[1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ l ₁₁] ^[57]		-12.2 B12		-15.3 B2-11	
Cs[1-H ₃ N- <i>closo</i> -B ₁₂ H ₁₁] ^[58]	-7.2 B1	-15.3 B2-6	-15.8 B7-11	-18.9 B12	

[a] δ in ppm.

Analog verhält es sich mit den ¹¹B-NMR-Spektren von [nBu₄N]₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁]^[66], [nBu₄N]₂[1-H₂N(CH₂)₄O-*closo*-B₁₂H₁₁]^[65] und [nBu₄N]₂[2-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₀H₉]^[71] (siehe Tabelle 3.1.3.2). Einzig die Daten des [2-H₂N(CH₂)₄O-*closo*-B₁₀H₉]²⁻-Anions sind unbekannt. Es ergeben sich wegen der lokalen C_s-Symmetrie des Borkäfigs im ¹¹B-NMR-Spektrum sieben Signale (Intensitätsverteilung 1:1:2:1:2:2:1), die jedoch infolge von Überlagerungen in sechs Signale (Intensitätsverteilung 1:1:1:4:2:1) im Bereich von -1.8 bis -34.4 ppm zusammenfallen. Hierbei spalten alle Signale, ausgenommen das Signal bei -1.8 ppm, in Dubletts mit Kopplungskonstanten von 136 bis 153 Hz auf. Somit wird das Signal bei -1.7 ppm dem Borkern B2 zugeordnet. Die Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen des Borkerns B2 ist auf den -I-Effekt und den +M-Effekt des gebundenen

Sauerstoffatoms zurückzuführen.^[68] Eine Zuordnung der übrigen Signale erfolgte mit Hilfe eines $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY-NMR-Spektrums}$: -3.4 B10, -5.8 B1, -23.8 B3,5,7,8, -30.0 B6,9, -34.4 ppm B4. In Tabelle 3.1.3.2 sind die Verschiebungen der einzelnen Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen dargestellt. Es zeigt sich keine große Abweichung zu den Verschiebungen der bekannten Amin-funktionalisierten *closo*-Decaborat-Anionen. Ein weiterer Vergleich der Verschiebungen der $^{11}\text{B-NMR-Signale}$ der Tetrabutylammonium-Salze im Vergleich zu den Caesium-Salzen der Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anionen und *closo*-Decaborat-Anionen zeigte keinen Einfluss des Kations auf die Verschiebung im $^{11}\text{B-NMR-Spektrum}$.

Tabelle 3.1.3.2: Verschiebungen der einzelnen Borkerne der Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborate und *closo*-Decaborate.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^{[a]}$					
	B1	B2–6	B7–11	B12		
<i>Kat</i> ₂ [1- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}$] ^{[b][66]}	6.4	-16.7	-18.1	-22.8		
<i>Kat</i> ₂ [1- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}$] ^{[b][65]}	6.5	-16.7	-18.3	-22.8		
	B2	B10	B1	B3,5,7,8	B6,9	B4
<i>Kat</i> ₂ [2- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9$] ^{[b][71]}	-1.8	-3.2	-5.7	-23.8	-29.6	-34.4
<i>Kat</i> ₂ [2- $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9$] ^[b]	-1.8	-3.4	-5.8	-23.8	-30.0	-34.4

[a] δ in ppm, [b] *Kat* = [*n*Bu₄N], Cs.

^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des $[2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ -Anionen werden zwei Signale (Triplets) bei 3.33 und 2.90 ppm mit $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 5.0 und 5.7 Hz beobachtet. Das Signal bei 3.33 ppm wird den Wasserstoffkernen der Methylen-Gruppe nächst des Amins und das Signal bei 2.90 ppm den Wasserstoffkernen der Methylen-Gruppe nächst des Ethers zugeordnet. Des Weiteren wird für die übrigen Wasserstoffkerne ein Multiplett von 1.12 bis 1.08 ppm beobachtet. Die Signale der Wasserstoffkerne des *closo*-Decaborat-Anionen werden mit Hilfe von $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR- und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Experimenten wie folgt zugeordnet: 2.96 B1-H, 0.87 B3,5-H, 0.44 B7,8-H, 0.12 B6,9-H und -0.37 ppm B4-H. Der

Wasserstoffkern des Amids wird auf Grund der Messung in einem protischen Lösemittel und dem damit einhergehenden Protonenaustausch nicht beobachtet.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist zwei Signale bei 50.3 und 48.2 ppm auf, die den Kohlenstoffkernen nächst des Amins und des Ethers zugeordnet werden. Die Signale bei 28.2 und 22.9 ppm entsprechen hierbei den übrigen Methylen-Gruppen. Der Vergleich der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen mit den bereits bekannten $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Signale und der Kopplungskonstanten.^[65]

IR-spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Daten der Verbindungen $1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$,^[51] $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$,^{[54,}
^{55]} $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-12-I-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{10}]$,^[55] $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$,^[57] $\text{Kat}[1\text{-H}_3\text{N-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ ($\text{Kat} = [\text{nBu}_4\text{N}]$, Cs)^[58] sind literaturbekannt. Um jedoch im späteren Verlauf eine Vergleichbarkeit der IR-Daten zu denen der oberflächenmodifizierten Chromatographiematerialien erzielen zu können, sind die Valenzschwingungen und deren berechnete Werte in Tabelle 3.1.3.3 dargestellt.

Tabelle 3.1.3.3: Wellenzahlen der ausgewählten Valenzschwingungen der Amin-funktionalisierten *closo*-Borcluster.

Verbindung	Wellenzahl der Valenzschwingung ^[a]			
	N–H		C _{Cluster} –H	B–H
$1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ^{[b][51]}	3432	3362	3064	2592
	3662	3563	3210	2675
$\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ^{[b][54, 55]}	3367	3306	-	2513
	3583	3504	-	2603
$\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-12-I-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ ^{[b][55]}	3368	3307	-	2548
	3588	3509	-	2636
$\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ^{[b][57]}	3304	3272	-	-
	3587	3499	-	-
$\text{Cs}[1\text{-H}_3\text{N-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ ^{[b][58]}		3240	-	2554
		3538	-	2577

[a] in $[\text{cm}^{-1}]$, [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

Im Gegensatz dazu sind die IR-Spektren der Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen nicht bekannt. Hierbei werden in allen vier Fällen keine N–H-Schwingung beobachtet, was auf die geringe IR-Aktivität dieser Valenzschwingung zurückzuführen ist. Den C–H-Valenzschwingungen der etherischen Linker werden die Signale

im Bereich von 2959 bis 2861 cm^{-1} zugeordnet und stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Analog verhält es sich auch mit den B–H-Valenzschwingungen, die für alle vier Verbindungen im Bereich von 2471 bis 2437 cm^{-1} liegen. Ein Vergleich der berechneten zu den bestimmten Valenzschwingungen ist in Tabelle 3.1.3.4 gezeigt.

Tabelle 3.1.3.4: Wellenzahlen der ausgewählten Valenzschwingungen der über einen organischen Linker Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen im Vergleich zu den berechneten Werten.

Verbindung	Wellenzahl der Valenzschwingung ^[a]		
	N–H	C–H	B–H
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₂ N(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O- <i>closo</i> -B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	n.d. 3488	2959, 2872 2984, 2903	2458 2519
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₂ N(CH ₂) ₄ O- <i>closo</i> -B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	n.d. 3476	2900, 2861 2944, 2909	2471 2518
<i>Kat</i> ₂ [2-H ₂ N(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O- <i>closo</i> -B ₁₀ H ₉] ^[b,c]	n.d. 3484	2959, 2871 2985, 2925	2437 2517
<i>Kat</i> ₂ [2-H ₂ N(CH ₂) ₄ O- <i>closo</i> -B ₁₀ H ₉] ^[b,c]	n.d. 3470	2958, 2872 2964, 2886	2439 2483

[a] in $[\text{cm}^{-1}]$, [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift, [c] *Kat* = [*n*Bu₄N], Cs.

Einkristallstrukturanalysen

Von den Tetrabutylammonium-Salzen der Oxonium-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen wurden Kristalle, die für die Strukturanalyse durch Röntgenstrahlbeugung geeignet sind, durch langsames Einengen einer gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten. Die Kristallstruktur von [*n*Bu₄N][1-O(C₂H₄)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁], gemessen bei 120 K ist literaturbekannt und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ mit *Z* = 4 (siehe Abbildung 3.1.3.1). Um eine Vergleichbarkeit bei 100 K zu gewährleisten wurden die Daten dieser Verbindung erneut aufgenommen.^[62] Im Gegensatz dazu kristallisiert [*n*Bu₄N][1-(CH₂)₄O-*closo*-B₁₂H₁₁] in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit *Z* = 8 (siehe Abbildung 3.1.3.1). Die Atomabstände der Anionen sind in Tabelle 3.1.3.5 zusammengefasst. Die Werte weisen keine Besonderheiten auf, weswegen auf eine nähere Betrachtung an dieser Stelle verzichtet wird.

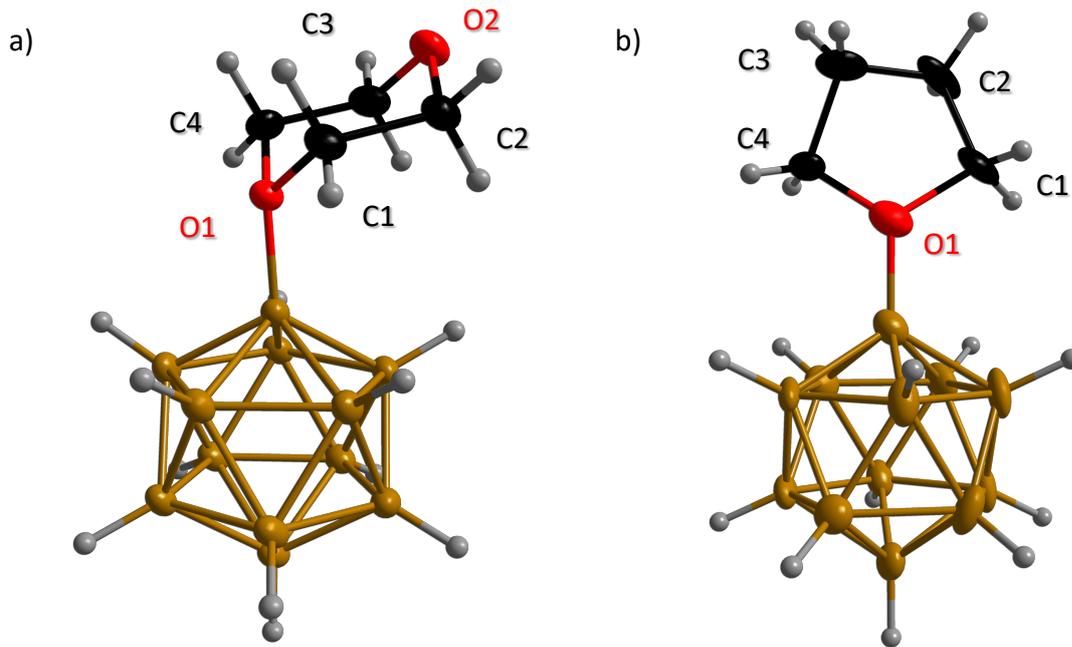


Abbildung 3.1.3.1: Die Molekülstruktur der Anionen $[1-(C_2H_4)_2O-closo-B_{12}H_{11}]^-$ (a) und $[1-(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]^-$ (b) in ihren $[nBu_4N]^+$ -Salzen im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Tetrabutylammonium-Kationen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Tetrabutylammonium-Salze der Oxonium-*closo*-Decaborate sind literaturunbekannt, wobei $[nBu_4N][2-O(C_2H_4)_2O-closo-B_{10}H_9]$ und $[nBu_4N][2-(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit $Z = 4$ beziehungsweise in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ kristallisieren (siehe Abbildung 3.1.3.2). Der Vergleich mit den literaturbekannten Atomabständen der Anionen in ihren Naphthylmethyl-triphenylphosphonium- und Tetraphenylphosphonium-Salzen sind in Tabelle 3.1.3.5 aufgeführt. Sie zeigen keine großen Unterschiede, weswegen an dieser Stelle auf eine Diskussion der Bindungsparameter verzichtet wird.^[70]

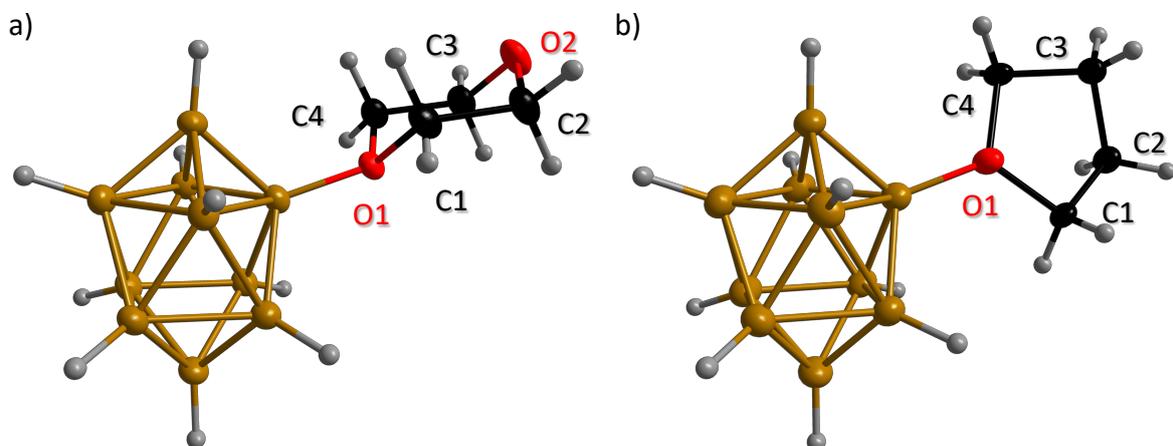


Abbildung 3.1.3.2: Die Molekülstruktur der Anionen $[2-(C_2H_4)_2O-closo-B_{10}H_9]^-$ (a) und $[2-(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]^-$ (b) in ihren $[nBu_4N]^+$ -Salzen im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Tetrabutylammonium-Kationen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 3.1.3.5: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen der Anionen [1-O(C₂H₄)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁]⁻(**1**), [1-(CH₂)₄O-*closo*-B₁₂H₁₁]⁻(**2**), [2-O(C₂H₄)₂O-*closo*-B₁₀H₉]⁻(**3**) und [2-(CH₂)₄O-*closo*-B₁₀H₉]⁻(**4**).

Atomabstände ^[a]	Verbindung					
	1 ^{[b][c]}	2 ^{[b][c]}	3 ^{[b][c]}	3 ^{[b][d][70]}	4 ^{[b][c]}	4 ^{[b][e][70]}
B1–B (obere Spitze)	1.770(3) <i>1.751</i>	1.768(6) <i>1.752</i>	1.699(3) <i>1.697</i>	1.685(5) <i>1.697</i>	1.701(2) <i>1.697</i>	1.680(8) <i>1.697</i>
OB–B (oberer Ring)	1.798(3) <i>1.798</i>	1.795(5) <i>1.798</i>	1.823(3) <i>1.821</i>	1.821(4) <i>1.821</i>	1.829(2) <i>1.818</i>	1.811(8) <i>1.818</i>
B–B (Mitte)	1.783(3) <i>1.780</i>	1.778(6) <i>1.780</i>	1.820(2) <i>1.815</i>	1.807(5) <i>1.815</i>	1.820(2) <i>1.816</i>	1.813(8) <i>1.816</i>
B–B (unterer Ring)	1.778(3) <i>1.791</i>	1.788(6) <i>1.791</i>	1.838(3) <i>1.840</i>	1.824(5) <i>1.840</i>	1.837(2) <i>1.840</i>	1.822(8) <i>1.840</i>
B10/12–B (untere Spitze)	1.784(2) <i>1.784</i>	1.791(6) <i>1.785</i>	1.704(3) <i>1.701</i>	1.683(5) <i>1.701</i>	1.702(2) <i>1.701</i>	1.723(9) <i>1.701</i>
B–O1	1.532(3) <i>1.589</i>	1.528(5) <i>1.570</i>	1.538(2) <i>1.592</i>	1.550(3) <i>1.592</i>	1.514(2) <i>1.586</i>	1.513(6) <i>1.586</i>
C1–C2	1.500(3) <i>1.516</i>	1.507(6) <i>1.521</i>	1.505(3) <i>1.515</i>	1.492(4) <i>1.515</i>	1.511(2) <i>1.527</i>	1.434(2) <i>1.527</i>
C2–C3	-	1.492(9) <i>1.538</i>	-	-	1.522(2) <i>1.539</i>	1.620(2) <i>1.539</i>
C3–C4	1.502(3) <i>1.516</i>	1.534(8) <i>1.525</i>	1.505(3) <i>1.516</i>	1.483(4) <i>1.516</i>	1.511(2) <i>1.520</i>	1.539(2) <i>1.520</i>
C1–O1	1.475(2) <i>1.461</i>	1.469(5) <i>1.467</i>	1.475(2) <i>1.463</i>	1.483(3) <i>1.463</i>	1.483(1) <i>1.473</i>	1.459(6) <i>1.473</i>
C4–O1	1.472(3) <i>1.461</i>	1.486(5) <i>1.472</i>	1.474(2) <i>1.459</i>	1.483(3) <i>1.459</i>	1.474(2) <i>1.465</i>	1.450(6) <i>1.465</i>
C2–O2	1.435(3) <i>1.426</i>	-	1.425(3) <i>1.427</i>	1.415(4) <i>1.427</i>	-	-
C3–O2	1.428(3) <i>1.426</i>	-	1.428(2) <i>1.426</i>	1.413(4) <i>1.426</i>	-	-

[a] in [Å], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift, [c] als [nBu₄N]⁺-Salz, [d] als [Ph₃PNaph]⁺-Salz, [e] als [Ph₄P]⁺-Salz.

3.1.4 Allyl-Funktionalisierung von Adamantan und *closo*-Borclustern

Die Synthese der Allyl-funktionalisierten Derivate erfolgte über die Knüpfung einer Amid-Bindung, die durch die Reaktion eines Amins mit einem Säurechlorid realisiert wurde.^[72] Die daraus resultierenden zwei Bindungsmuster der Adamantane und *closo*-Borcluster sind in Abbildung 3.1.4.1 dargestellt. Das Bindungsmuster **1** wurde durch die Umsetzung eines Amin-funktionalisierten Adamantans oder *closo*-Borclusters mit Acrylsäurechlorid in Anwesenheit einer Brønsted-Base verwirklicht. Dabei bindet die funktionelle Einheit über den Stickstoff an das Adamantan beziehungsweise den *closo*-Borcluster. Als Ausgangsverbindung für das Bindungsmuster **2** dienten Carbonsäure-funktionalisierte Adamantane oder *closo*-Borcluster, die in einem zusätzlichen Schritt zum Säurechlorid umgesetzt wurden. Anschließende Reaktion mit einem Überschuss Allylamin führte zu Bindungen des Typs **2**, bei dem die funktionelle Einheit über das Kohlenstoffatom bindet. Hierbei diente das Allylamin sowohl als Reaktant als auch als Brønsted-Base. Die in diesem Kapitel synthetisierten Verbindungen weisen alle die geforderte Luft- und Wasserstabilität auf und sind in Wasser löslich.

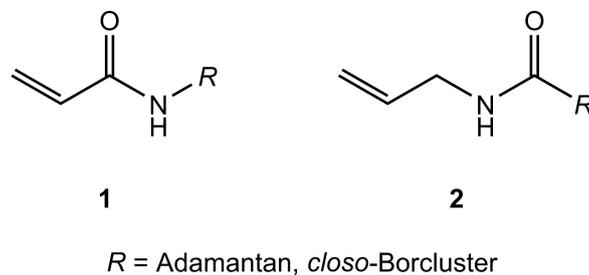
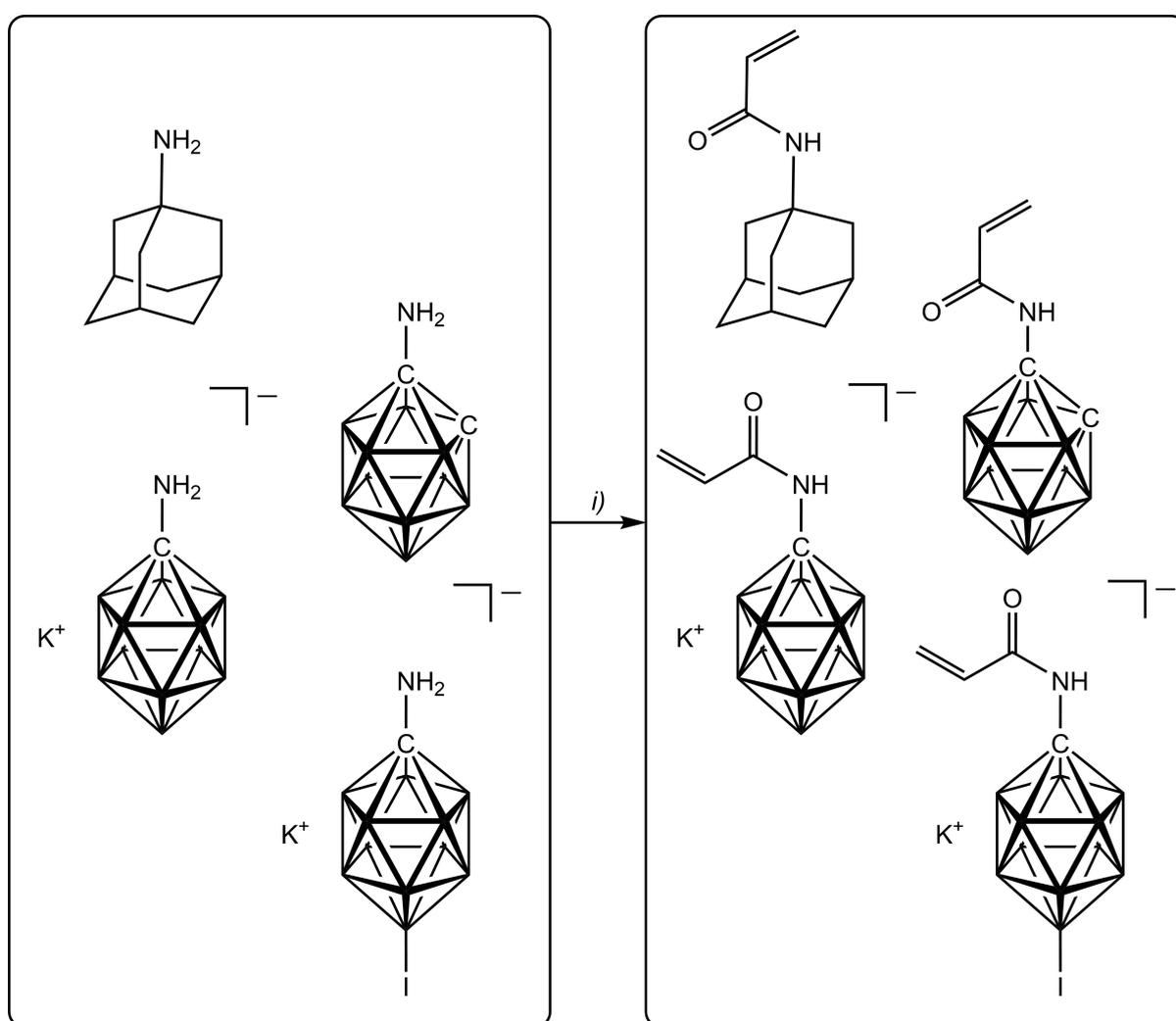


Abbildung 3.1.4.1: Bindungsmuster von Adamantan oder *closo*-Borclustern an die Amid-Bindung.

3.1.4.1 Synthese von Allyl-funktionalisierten Adamantanen und *closo*-Borclustern nach Bindungsmuster 1

Ausgehend von Amantadin und den in Kapitel 3.1.2 dargestellten Amin-funktionalisierten *closo*-Borclustern, wurde durch die Reaktion dieser mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin eine Vielzahl von Allyl-funktionalisierten *closo*-Borclustern synthetisiert, die teilweise in Abbildung 3.1.4.1.1 dargestellt sind. In diesem Zusammenhang wurde *N*-Adamantanacrylamid nach Sokolov *et al.* synthetisiert und nach säulen-chromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 62% erhalten.^[73] Analog zu diesem Vorgehen wurde 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁, ausgehend von 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁,

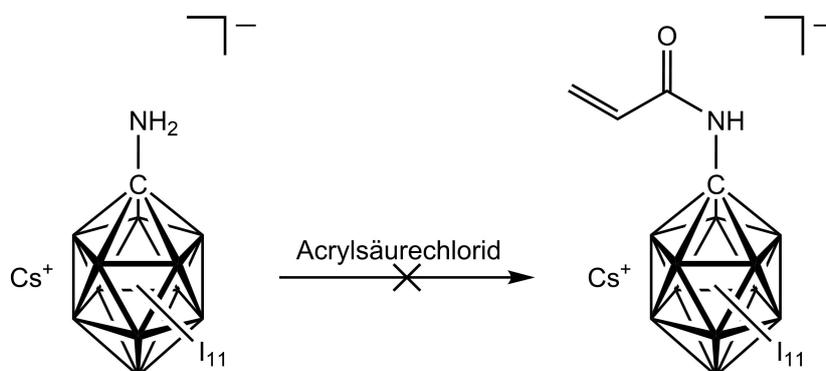
hergestellt. In diesem Fall wurde das Produkt nach der säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 35% isoliert. Die Synthese von $K[1-H_3C_2(O)HN-closo-CB_{11}H_{11}]$ wurde bereits 2015 in unserem Arbeitskreis, ausgehend von $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ mit Ausbeuten von 73%, entwickelt.^[74] Das in Position zwölf iodidierte 1-Amino-carba-*closo*-Dodecaborat-Anion wurde identisch zu der Umsetzung von $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin zu $K[1-H_3C_2(O)HN-12-I-closo-CB_{11}H_{10}]$ mit einer Ausbeute von 58% umgesetzt. Eine Übersicht der beschriebenen Umsetzungen zu den Allylfunktionalisierten Adamantanen und *closo*-Borclustern ist in Schema 3.1.4.1.1 gezeigt.



i) Acrylsäurechlorid, Triethylamin

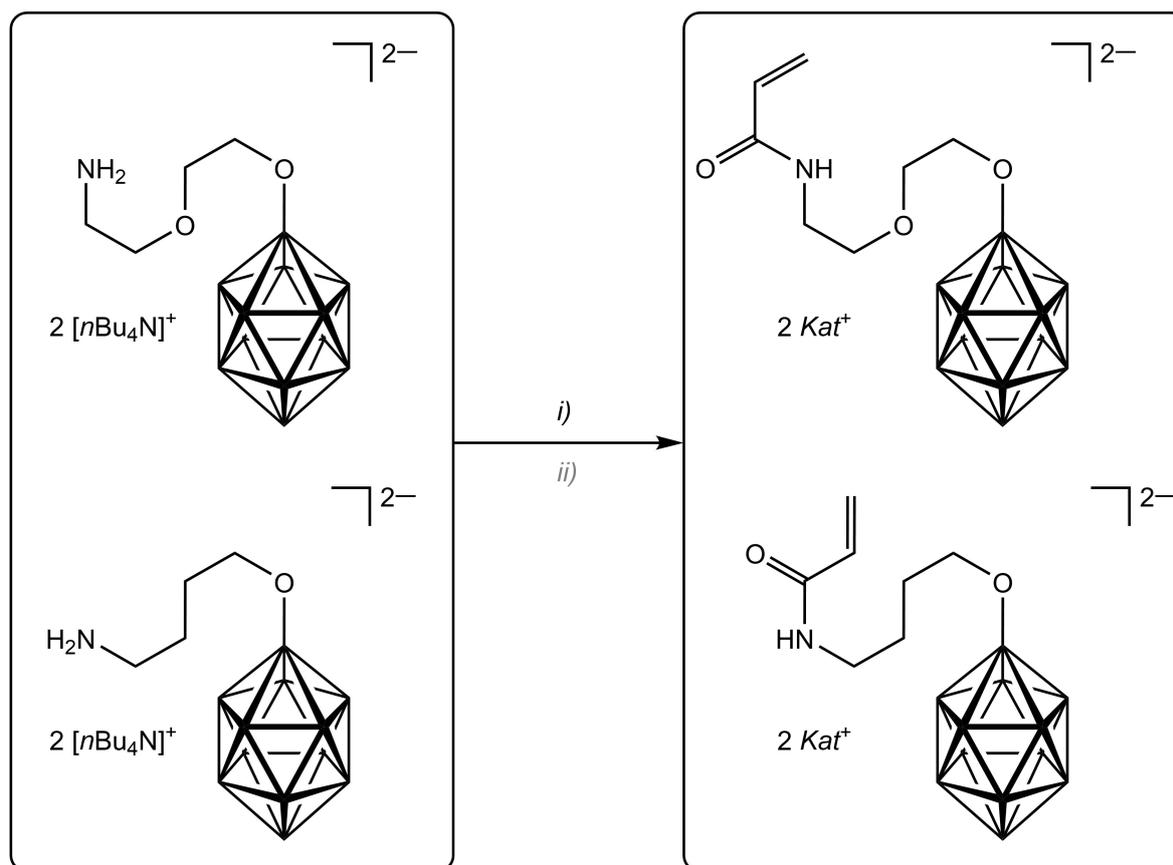
Schema 3.1.4.1.1: Synthese von *N*-Adamantanacrylamid,^[73] $1-H_3C_2C(O)HN-closo-1,2-C_2B_{10}H_{11}$, $K[1-H_3C_2(O)HN-closo-CB_{11}H_{11}]$ ^[74] und $K[1-H_3C_2(O)HN-12-I-closo-CB_{11}H_{10}]$.

Bei der Umsetzung von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin in Acetonitril wurde keine Reaktion beobachtet. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ für zwölf Stunden oder die Umsetzung in einer Mikrowelle bei 200 W für 20 Minuten führte zu keiner Umsetzung. Ebenso war der Wechsel des Lösemittels von Acetonitril zu Dichlormethan beziehungsweise Diethylether ohne Erfolg. Eine Erhöhung der Basizität durch den Einsatz von *n*-Butyllithium, Kaliumhexamethyldisilazid oder Kaliumhydrid in Diethylether anstelle von Triethylamin blieb ebenfalls ohne Erfolg (siehe Schema 3.1.4.1.2). Diese Ergebnisse veranschaulichen, warum bis heute keine Folgereaktionen mit dem $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anion bekannt sind, was auf die veränderte elektronische Struktur des $\{closo\text{-CB}_{11}\text{I}_{11}\}$ -Gerüsts und des sterischen Effektes der Iodatome zurück zu führen ist.^[57]



Schema 3.1.4.1.2: Umsetzung von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ mit Acrylsäurechlorid.

Analog wurden die Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anionen $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin umgesetzt, um eine Allyl-Funktion nach Bindungsmuster **1** aufzubauen. $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ wurden in Ausbeuten von 50% und 56% erhalten. Eine Metathese zu den wasserlöslichen Caesium-Salzen erfolgte mit Hilfe von Caesiumfluorid in Ausbeuten von 90% und 74% (siehe Schema 3.1.4.1.3).



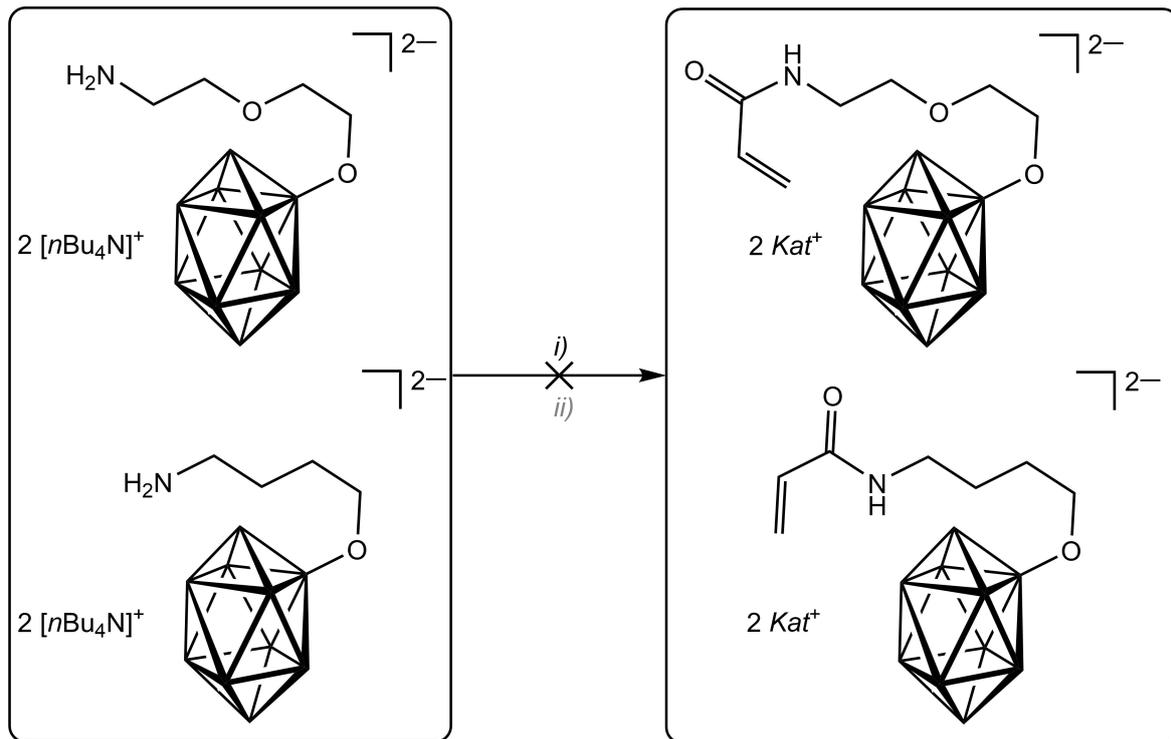
$Kat = [nBu_4N], Cs$

i) Acrylsäurechlorid, Triethylamin

ii) CsF

Schema 3.1.4.1.3: Synthese von $Kat_2[1-H_3C_2C(O)HN(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$ und $Kat_2[1-H_3C_2C(O)HN(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$ ($Kat = [nBu_4N], Cs$).

Entsprechend zu den Synthesen von $[nBu_4N]_2[1-H_3C_2C(O)HN(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$ und $[nBu_4N]_2[1-H_3C_2C(O)HN(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$ wurden auch die Amine der *closo*-Decaborat-Anionen $[nBu_4N]_2[2-H_2N(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{10}H_9]$ und $[nBu_4N]_2[2-H_2N(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]$ mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin umgesetzt. Es wurde keine erfolgreiche Umsetzung beobachtet. Stattdessen wurde eine unselektive Clusteröffnung des *closo*-Decaborat-Anions und unbekannte Spezies detektiert (siehe Schema 3.1.4.1.4). Ursache der Clusteröffnung war der *in situ* entstandene Chlorwasserstoff, der in Anwesenheit von koordinierenden Lösemitteln, wie Acetonitril, Dimethylsulfid oder Triethylamin, das *closo*-Decaborat-Anion zu dem *arachno*- $B_{10}H_{12}L_2$ ($L = CH_3CN, SMe_2$ oder NEt_3) öffnet.^[75] Somit ist dies ein Indiz für eine erfolgreiche Amid-Bildung, bei der jedoch das *closo*-Decaborat-Anion anstelle des Triethylamins als Brønsted-Säure-Fänger dient.



$Kat = [nBu_4N], Cs$

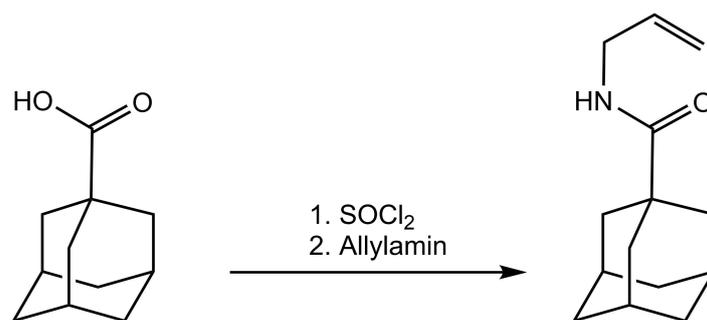
i) Acrylsäurechlorid, Triethylamin

ii) CsF

Schema 3.1.4.1.4: Umsetzung von $[nBu_4N]_2[2-H_2N(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{10}H_9]$ und $[nBu_4N]_2[2-H_2N(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]$ mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin.

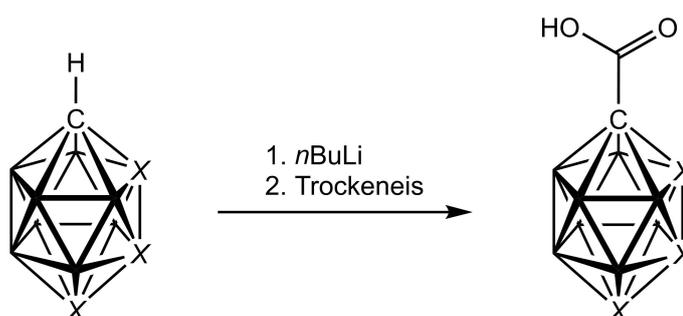
3.1.4.2 Synthese von Allyl-funktionalisierten Adamantan und *closo*-Borclustern nach Bindungsmuster 2

Ausgehend von 1-Adamantancarbonsäure wurde durch die Reaktion mit Thionylchlorid das entsprechende Säurechlorid *in situ* synthetisiert. Dieses reagiert mit Allylamin zu 1- $H_5C_3HNC(O)-C_{10}H_{15}$. Für die vollständige Reaktion müssen mindestens zwei Äquivalente Allylamin eingesetzt werden, da dieses sowohl als Nukleophil als auch als Brønsted-Base reagiert. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung in Ausbeuten von 70% erhalten (siehe Schema 3.1.4.2.1). Hierbei stellt dieser Syntheseweg eine neue Möglichkeit dar, Allyl-funktionalisierte Adamantan-Derivate ohne Kupplungsreagenzien wie 1-[Bis(dimethylamin)methylen]-1*H*-1,2,3-triazol[4,5-*b*]pyridinium-3-oxid-hexafluorophosphat (HATU) oder 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) darzustellen.^[76]



Schema 3.1.4.2.1: Synthese von $\text{H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-C}_{10}\text{H}_{15}$.

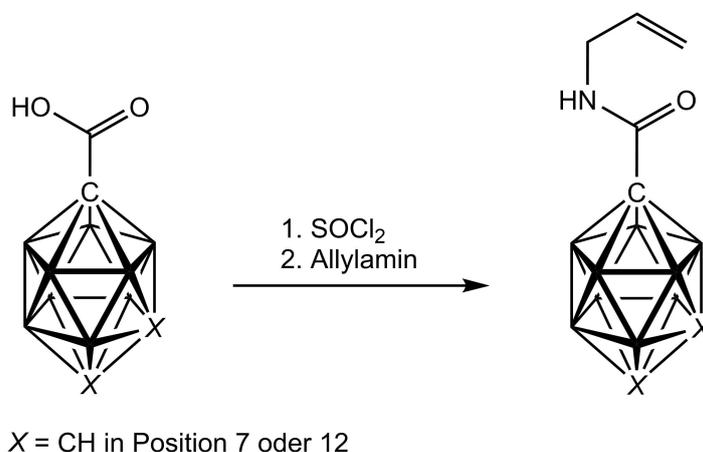
Die Synthese von *meta*- und *para*-Isomeren von Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaboranen erfolgte entsprechend Bindungsmuster 2. Das Bindungsmuster 1 ist wegen der schlechten Ausbeuten der Mehrstufensynthese der Amin-funktionalisierten *meta*- und *para*-Dicarba-*closo*-dodecaborane nicht untersucht worden. Um diese zu synthetisieren, wurden zuerst die jeweiligen Carbonsäure-Derivate synthetisiert und anschließend in einem Curtius-Abbau zu Aminen umgesetzt. Für den Aufbau von Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaboranen entfällt somit die Curtius-Reaktion. Die Carbonsäuren der Dicarba-*closo*-dodecaborane $1\text{-HO}_2\text{C-closo-1},X\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ($X = 2, 7$ oder 12) stellten geeignete Startmaterialien für die Synthese von Allyl-funktionalisierten *closo*-Borclustern nach Bindungsmuster 2 dar. Hierbei wurde durch die Umsetzung der *ortho*-, *meta*- und *para*-Carborane mit *n*-Butyllithium das saure Proton einer CH-Einheit durch ein Lithium-Kation ersetzt. Es existiert jedoch ein Gleichgewicht zwischen monolithiertem, dilithiertem und nicht lithiertem Dicarba-*closo*-dodecaboran, das im Verhältnis von 8:1:1 vorliegt.^[19] Um dieses Gleichgewicht auf die Seite des monolithiertem Derivates zu verschieben, wurde mit stark verdünnten Lösungen dieser Verbindungen in Diethylether gearbeitet. Eine anschließende Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid (Trockeneis), ergab die *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomere in Ausbeuten von 90%, 88% und 98% (siehe Schema 3.1.4.2.2).^[77, 78]



$X = \text{CH}$ in der Position 2, 7 oder 12

Schema 3.1.4.2.2: Synthese von $1\text{-HO}_2\text{C-closo-1},X\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ($X = 2, 7$ oder 12).^[77, 78]

In einem zweiten Schritt wurde 1-HO₂C-*closo*-1,X-C₂B₁₀H₁₁ (X = 7 oder 12) mit Thionylchlorid intermediär zu den entsprechenden Carbonsäurechloriden des Dicarba-*closo*-dodecaborans umgesetzt.^[78] Durch Zugabe von drei Äquivalenten Allylamin wurden die *meta*- und *para*-Isomere 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ synthetisiert. Bei dieser Reaktion diente das Allylamin wiederum als Base für den Abfang des freiwerdenden Chlorwasserstoffs, als auch als Nukleophil für den Angriff an dem Carbonsäurechlorid. Eine säulenchromatographische Aufreinigung lieferte die Verbindungen in Ausbeuten von 40% und 88% (siehe Schema 3.1.4.2.3).



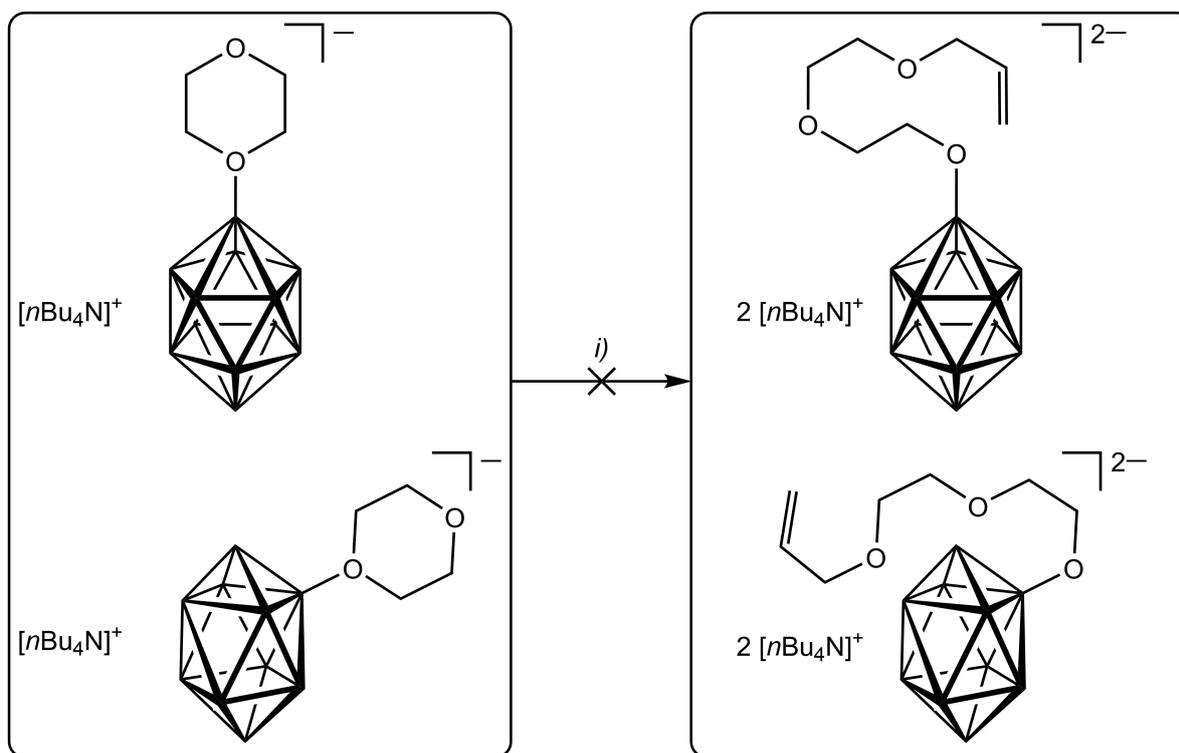
Schema 3.1.4.2.3: Synthese von 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁.

3.1.4.3 Synthese von Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen

Die Synthese von Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen erfolgte ausgehend von den Oxonium-Salzen [nBu₄N][1-O(C₂H₄)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁], [nBu₄N][1-(CH₂)₄O-*closo*-B₁₂H₁₁], [nBu₄N][2-O(C₂H₄)₂O-*closo*-B₁₀H₉] und [nBu₄N][2-(CH₂)₄O-*closo*-B₁₀H₉], deren Synthesen bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurden. Vor allem ihre Reaktivität gegenüber Nukleophilen, wie Alkoholen, Alkoholaten und Aminen sind von Bedeutung für die Synthese Allyl-funktionalisierter *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen.^[66, 79, 80] Hierbei wurden Allylalkohol, Natriumallylalkoholat und Allylamin als mögliche Nukleophile für die Funktionalisierung eingesetzt.

Umsetzung mit Allylkohol

Die Umsetzung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ mit Allylkohol zeigte keine Reaktion (siehe Schema 3.1.4.8). Ursache ist die zu geringe Nukleophilie des Allylkohols, trotz der Zugabe von Kaliumcarbonat.

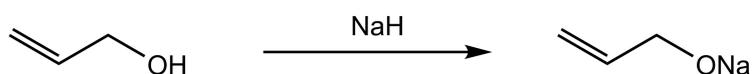


i) Allylkohol, Kaliumcarbonat

Schema 3.1.4.3.1: Umsetzung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ mit Allylkohol.

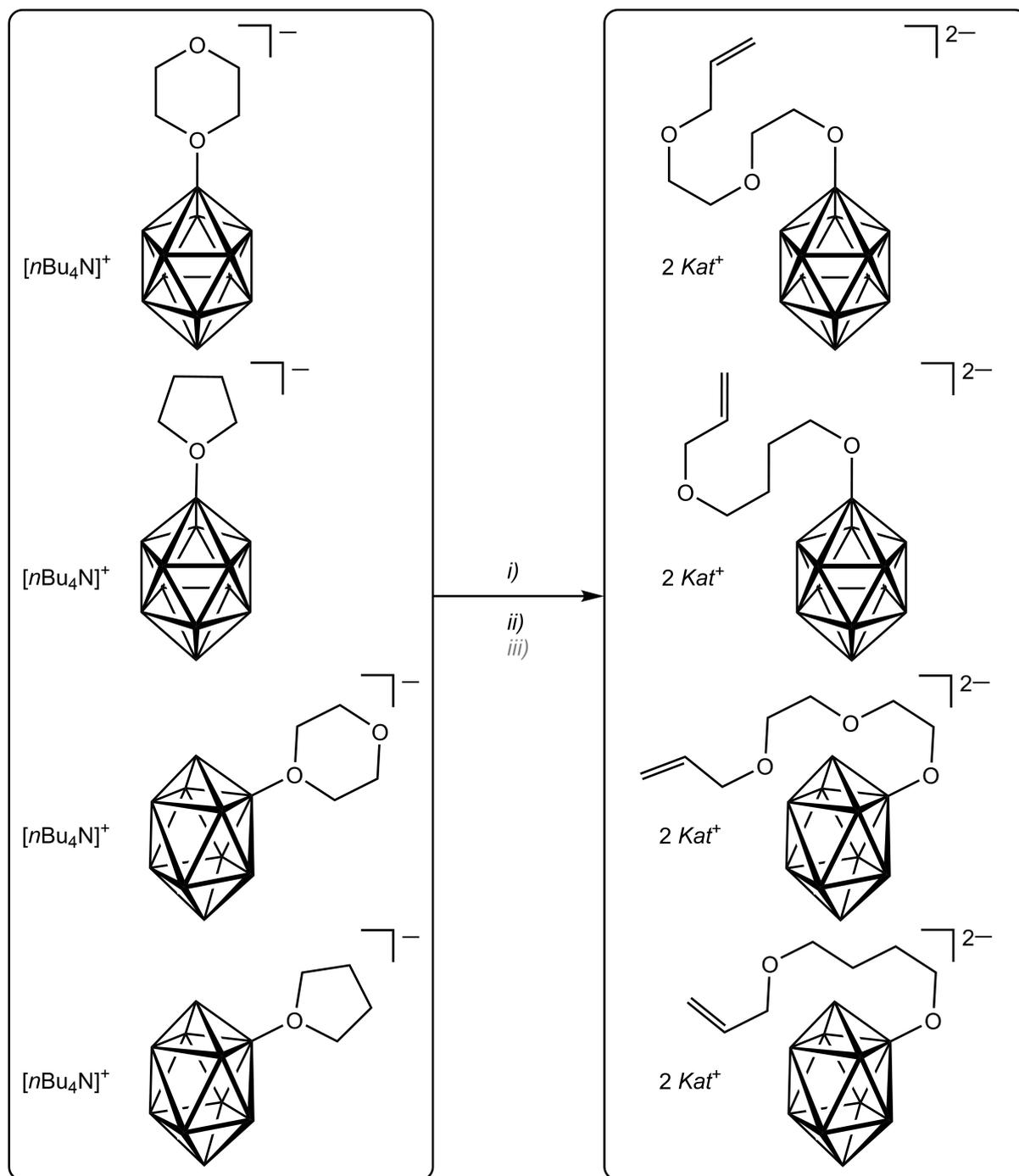
Umsetzung mit Natriumallylkoholat

Um die Nukleophilie des Allylkohols zu erhöhen, wurde dieser mit Natrium- oder Kaliumhydrid in das jeweilige Natrium- oder Kaliumallylkoholat überführt.^[62, 81] Hierbei wird die starke Nukleophilie durch die deprotonierte Hydroxygruppe hervorgerufen, die durch die jeweiligen Metall-Kationen stabilisiert wird. Die Alkoholate sind jedoch nicht wasserstabil, weswegen eine Handhabung unter inerten Bedingungen erforderlich war.



Schema 3.1.4.3.2: Synthese von Natriumallylkoholat.

Die Umsetzung des Natriumallylalkoholates mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ in Anwesenheit von Kaliumcarbonat ergab die Tetrabutylammonium-Salze der Anionen $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$, $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$, $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ und $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$. Hierbei wurde auf Grund der erhöhten Reaktivität von Alkoholaten stets unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff gearbeitet. Das Allylalkoholat besitzt die benötigte Nukleophilie, um einen Angriff an dem Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom des Oxonium-Kations durchzuführen. Die Ringöffnung verläuft unter der Bildung eines Tri- oder Diethers zwischen der Allyl-Gruppe und dem *closo*-Dodecaborat- beziehungsweise *closo*-Decaborat-Anion. Die hierbei entstandenen gemischten Natrium- und Tetrabutylammonium-Salze wurden mit Tetrabutylammoniumhydroxid zu den jeweiligen Tetrabutylammonium-Salzen umgesetzt. Hierbei wurden Ausbeuten von 77% für $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, 70% für $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, 85% für $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und 85% für $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ erzielt. Um die wasserunlöslichen Salze in wasserlösliche zu überführen, wurden diese mit Caesiumfluorid in die jeweiligen Caesiumsalze überführt. Die Ausbeuten betragen 80% für $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, 48% für $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, 28% für $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und 57% für $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$. Die Reaktionen mit Natriumallylalkoholat zu den jeweiligen Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen sind in Schema 3.1.4.3.3 dargestellt.



$Kat = [nBu_4N], Cs$

i) Natriumallylalkoholat, Kaliumcarbonat

ii) Tetrabutylammoniumhydroxid

iii) Caesiumfluorid

Schema 3.1.4.3.3: Synthese von $Kat_2[1-H_5C_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$, $Kat_2[1-H_5C_3O(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$, $Kat_2[2-H_5C_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{10}H_9]$ und $Kat_2[2-H_5C_3O(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]$ ($Kat = [nBu_4N], Cs$).

Umsetzung mit Allylamin

Ein alternatives Nukleophil zu Natriumallylalkoholat ist Allylamin. Dieses ist im Vergleich zu Allylalkoholat weniger nukleophil aber stärker nukleophil als Allylalkohol (siehe Abbildung 3.1.4.3.4).^[82] Des Weiteren ist die Handhabung von Allylamin im Gegensatz zu Natriumallylalkoholat ohne Schutzgasatmosphäre möglich.

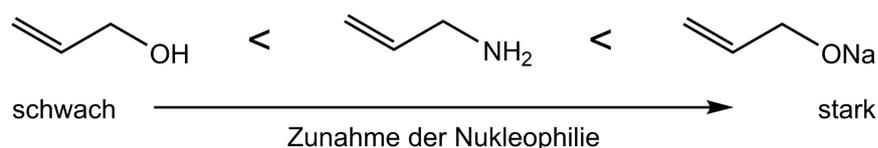
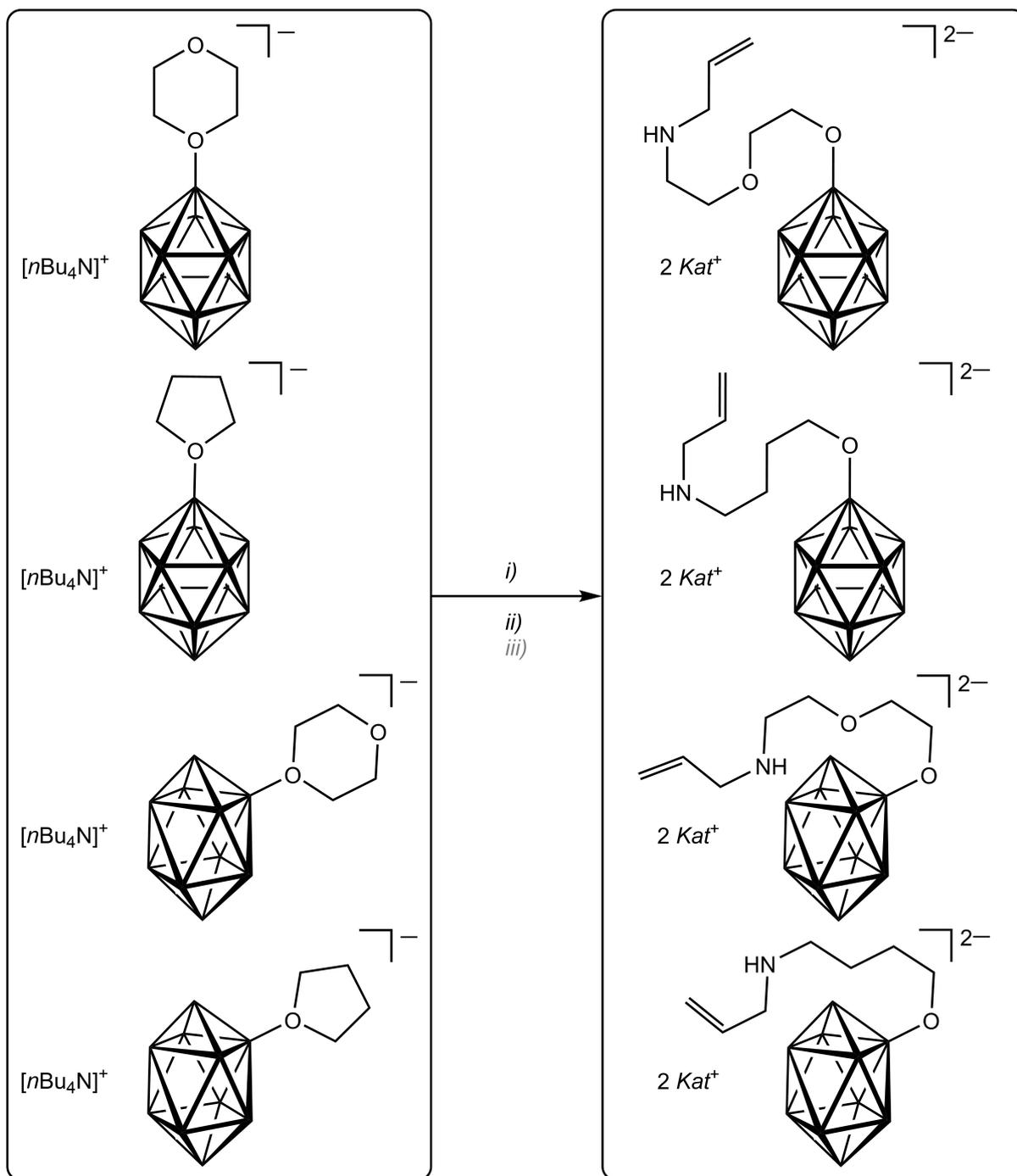


Abbildung 3.1.4.3.4: Vergleich der Nukleophilie von Allylalkohol, Allylamin und Natriumallylalkoholat.^[82]

Die Reaktion von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ mit Allylamin ergab die Tetrabutylammonium-Salze der Anionen $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$, $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$, $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^-$ und $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^-$. Hierbei wird analog zu der Reaktion mit dem Allylalkoholat, das Kohlenstoffatom in α -Position zum Sauerstoffatom des Oxonium-Kations nukleophil angegriffen. Die Ringöffnung liefert Di- oder Monoether als organische Linker zwischen der Allyl-Funktion und dem *closo*-Dodecaborat- beziehungsweise *closo*-Decaborat-Anion. Die Deprotonierung zum Amin erfolgt in einem zweiten Schritt mit Tetrabutylammoniumhydroxid. Die daraus resultierenden Tetrabutylammonium-Salze $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$, $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ wurden in Ausbeuten von 85% bis 99% erhalten. Eine Metathese zu wasserlöslichen Caesium-Salzen erfolgte mit Caesiumfluorid in Ausbeuten von 39% bis 84%. Die Reaktionen mit Allylamin zu den jeweiligen Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen ist in Schema 3.1.4.3.4 dargestellt.



$Kat = [nBu_4N], Cs$

- i) Allylamin, Kaliumcarbonat
- ii) Tetrabutylammoniumhydroxid
- iii) Caesiumfluorid

Schema 3.1.4.3.5: Synthese von $Kat_2[1-H_5C_3HN(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$ und $Kat_2[1-H_5C_3HN(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$
 $Kat_2[1-H_5C_3HN(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$ und $Kat_2[1-H_5C_3HN(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$ ($Kat = [nBu_4N], Cs$).

3.1.5 Charakterisierung Allyl-funktionalisierter Adamantane und *closo*-Borcluster

Die Charakterisierung der einzelnen Wasserstoff- und Kohlenstoffkerne von Allyl-funktionalisierten Adamantan- und *closo*-Borclustern erfolgte mit Hilfe der in Abbildung 3.1.5.1 gezeigten Zählmustern.

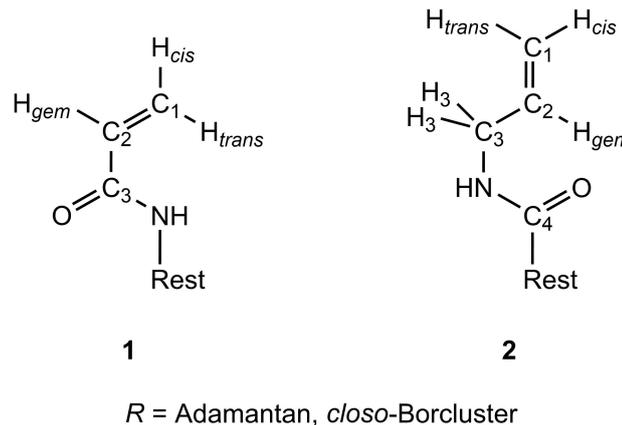


Abbildung 3.1.5.1: Allyl-funktionalisierte Adamantan- und *closo*-Borcluster mit dem Zählmuster **1** und **2**.

¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Charakterisierung: Vorbemerkung

Im folgenden Abschnitt sollen zunächst die zu erwartenden NMR-spektroskopischen Daten für die jeweiligen Zählmuster dargestellt werden. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten werden anhand von bekannten Werten abgeschätzt.^[83-85] Das Zählmuster **1** besitzt vier Signale im ¹H-NMR-Spektrum für die Wasserstoffkerne H_N, H_{gem}, H_{cis} und H_{trans}. H_N liegt in einem Bereich von 5.4 bis 9.6 ppm als Singulett vor, wird jedoch wegen seiner Acidität in Abhängigkeit des Lösemittels nur sehr schwach und/oder verbreitert detektiert. Die Signale der drei allylischen Wasserstoffkerne kommen im Bereich von 5.9 bis 6.7 ppm als Dublett von Dubletts mit einer ³J_{HH-cis}- (circa 11.6 Hz) und/oder ³J_{HH-trans}- (circa 19.1 Hz) und/oder ²J_{HH-geminalen}-Kopplung (circa 2.5 Hz) vor. Die *trans*-Kopplung besitzt in diesem Zusammenhang stets die größten Werte.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektren werden für das Zählmuster **1** zwei Signale (Singulett) für die allylischen Kohlenstoffkerne C1 und C2 erwartet, die in einem Bereich von 90 bis 155 ppm vorliegen. Das Signal des Kohlenstoffkerns C3 wird in einem Bereich von 155 bis 175 ppm angenommen.

Das Zählmuster **2** weist im Vergleich zu dem Zählmuster **1** eine zusätzliche Methylengruppe auf. Infolge dessen werden im ¹H-NMR-Spektrum fünf Signale für die

Wasserstoffkerne H_N , H_3 , H_{gem} , H_{cis} und H_{trans} erwartet. Dabei wird analog zu **1** für die Wasserstoffkerne H_N , H_{trans} und H_{cis} auf Grund ihrer identischen chemischen Umgebung keine Unterschiede in ihren Kopplungskonstanten und Aufspaltungsmustern erwartet. Jedoch erfahren die Signale der Wasserstoffkerne H_{gem} , H_{cis} und H_{trans} eine Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen (4.6 bis 6.0 ppm). Auch wird für den Wasserstoffkern H_{gem} eine Aufspaltung in ein Dublett von Dubletts von Triplets mit einer $^3J_{HH-cis}$ - (circa 11.6 Hz), $^3J_{HH-trans}$ - (circa 19.1 Hz) und $^3J_{HH}$ -Kopplung (circa 5.0 bis 8.0 Hz) erwartet. Das Signal der Methylengruppe (2.8 bis 3.7 ppm) sollte in ein Dublett von Dubletts von Dubletts mit den $^4J_{HH-trans}$ - (1.0 bis 2.5 Hz), den $^4J_{HH-cis}$ - (1.0 bis 2.5 Hz) und $^3J_{HH-gem}$ -Kopplungskonstanten (5 bis 8 Hz) aufspalten.

Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum werden für die Kohlenstoffkerne C1, C2 und C4 des Zählusters **2** auf Grund ihrer identischen chemischen Umgebung im Vergleich zu **1** keine Unterschiede in ihren zu erwartenden Kopplungskonstanten, Aufspaltungsmustern und Verschiebungsbereichen angenommen. Für das Signal des Kohlenstoffkerns C3 wird ein Signal im Bereich von 35 bis 70 ppm erwartet.

3.1.5.1 Allyl-funktionalisierte Adamantane

¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten von *N*-Adamantanacrylamid wurden bereits von Sokolov *et al.* publiziert. Sie dienen im Folgenden als Vergleichsreferenz für Allyl-funktionalisierte Derivate nach Zählmuster **1**.^[73, 86] Diesbezüglich werden die Signale bei 6.22, 6.03 und 5.54 ppm den Wasserstoffkernen H_{trans}, H_{gem} und H_{cis} zugeordnet. Die ²J_{HH}- und ³J_{HH}-Kopplungskonstanten betragen für H_{trans} 1.7 und 16.9 Hz, für H_{gem} 16.9 und 10.0 Hz und für die ²J_{HH}- und ³J_{HH}-Kopplung des H_{cis} 10.0 und 1.7 Hz. Des Weiteren wird ein Signal bei 5.50 ppm für den Wasserstoffkern H_N beobachtet. Somit stimmen die detektierten Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Allyl-funktionalisierten Derivate nach Zählmuster **2** gut mit den abgeschätzten Werten überein. Für das Adamantan Grundgerüst werden zwei Signale, die als Multiplet vorliegen, bei 2.09 und 1.74 ppm erfasst.

So wie *N*-Adamantanacrylamid als Vergleichsreferenz für Zählmuster **1** dient, kommt 1-H₅C₃HNC(O)-C₁₀H₁₅ beim Zählmuster **2** zum Einsatz. Hierbei sind die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten bereits von Derosa *et al.* beschrieben worden.^[76] Die Signale der allylischen Wasserstoffkerne werden bei 5.83 (H_{gem}), 5.14 (H_{trans}) und 5.10 ppm (H_{cis}) beobachtet. Ihre ²J_{HH}- und ³J_{HH} Kopplungskonstanten betragen 17.1, 10.2 und 6.1 Hz für H_{gem}, 17.1 und 1.6 Hz für H_{trans} und 10.4 und 1.4 Hz für H_{cis}. Für die Wasserstoffkerne H₃ wird ein Signal bei 3.85 ppm erfasst, welches in ein Triplet von Triplets aufspaltet. Dies entspricht nicht der getroffenen Abschätzung, ist aber auf eine identische ⁴J_{HH}-Kopplungskonstante (circa 1.5 Hz) der Wasserstoffkerne H_{cis} und H_{trans} und durch eine ³J_{HH}-Kopplung (5.7 Hz) des Wasserstoffkerns H_{gem} zurückzuführen. Das Signal bei 5.77 ppm wird dem Wasserstoffkern H_N zugeordnet. Im Gegensatz zu *N*-Adamantanacrylamid ergibt sich für das Adamantan Grundgerüst drei Signale bei 2.03, 1.85 und 1.71 ppm. In Abbildung 3.1.5.1.1 sind die ¹H-NMR-Spektren von *N*-Adamantanacrylamid und 1-H₅C₃HNC(O)-C₁₀H₁₅ im Vergleich abgebildet.

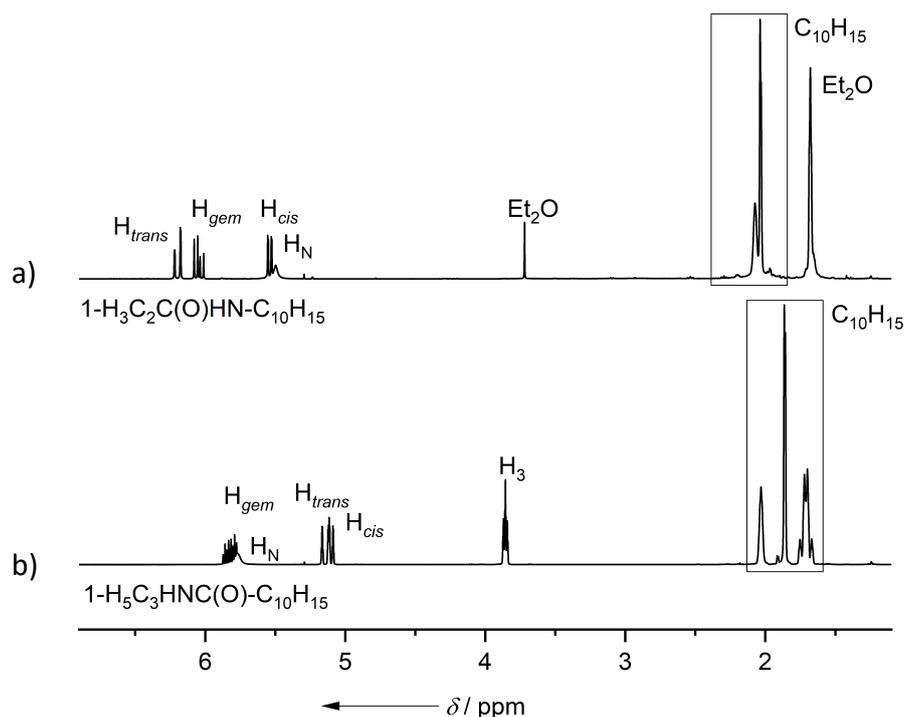


Abbildung 3.1.5.1.1: ¹H-NMR-Spektrum von *N*-Adamantanacrylamid (a) und 1-H₅C₃HNC(O)-C₁₀H₁₅ (b) in CDCl₃.

IR-spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren von *N*-Adamantanacrylamid und 1-H₅C₃HNC(O)-C₁₀H₁₅, welche in Abbildung 3.1.5.1.2 gezeigt sind, sind im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Spektren nicht publiziert. Die Wellenzahlen der einzelnen N–H-, =C–H-, C–H-, C=O- und C=C- Valenzschwingung sind in Tabelle 3.1.5.1.1 aufgelisteten und weisen im Vergleich zu den berechneten Valenzschwingungen keine signifikanten Abweichungen auf. Nur die Werte der berechneten N–H-Valenzschwingungen weichen infolge der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen von den experimentellen Werten ab.

Tabelle 3.1.5.1.1: Wellenzahlen der ausgewählten Valenzschwingungen von *N*-Adamantanacrylamid und 1-H₅C₃HNC(O)-C₁₀H₁₅.

Verbindung	Wellenzahl der Valenzschwingung ^[a]				
	NH	=CH	CH	C=O	C=C
1-H ₃ C ₂ C(O)HN-C ₁₀ H ₁₅ ^[b]	3250	3066	2902, 2854	1653	1555
	3621	3213	3028, 2994	1671	1531
1-H ₅ C ₃ HNC(O)-C ₁₀ H ₁₅ ^[b]	3299	3082	2899, 2848	1631	1541
	3644	3123	3025, 2990	1714	1536

[a] in [cm⁻¹], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

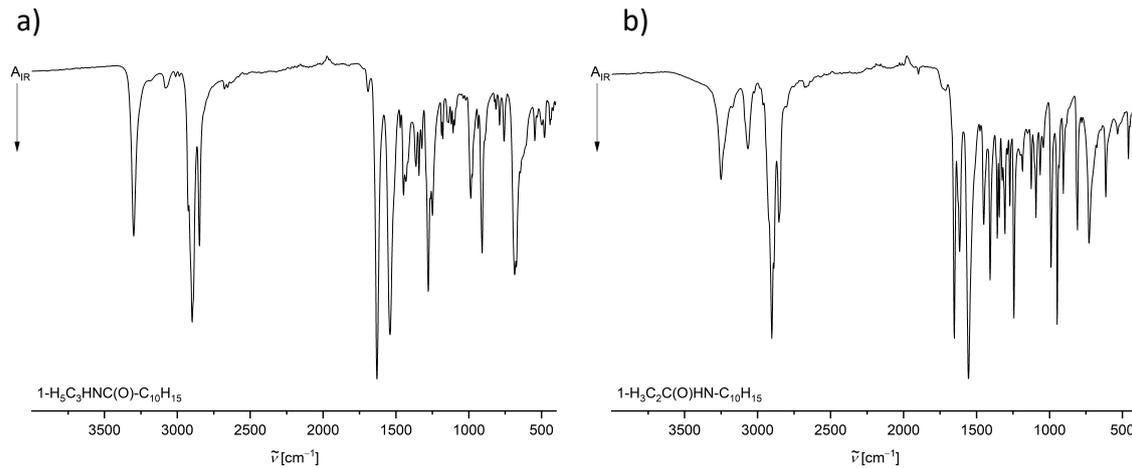


Abbildung 3.1.5.1.2: IR-Spektrum von *N*-Adamantanacrylamid (a) und $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-C}_{10}\text{H}_{15}$ (b).

Einkristallstrukturanalysen

Kristalle von *N*-Adamantanacrylamid und $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-C}_{10}\text{H}_{15}$, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, wurden durch langsames Einengen gesättigter Dichlormethan-Lösungen erhalten. Die Kristallstruktur von *N*-Adamantanacrylamid, gemessen bei 293 K ist literaturbekannt und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 8$ (siehe Abbildung 3.1.3.1). Um eine Vergleichbarkeit bei 100 K zu gewährleisten wurden die Daten dieser Verbindung erneut aufgenommen.^[86] Hierbei werden Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Molekülen ausgebildet, die eine Bindungslänge von 1.983(2) Å (NH...O) beziehungsweise 2.838(3) Å (N...O) besitzen. Dies resultiert in der Formation von einer eindimensionalen Kettenstrukturen, die in Abbildung 3.1.5.1.3 schematisch dargestellt sind. Die erhaltenen Bindungslängen dienen als Referenz für das Bindungsmuster **1** und sind in Tabelle 3.1.5.1.2 aufgelistet. $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-C}_{10}\text{H}_{15}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit $Z = 4$ (siehe Abbildung 3.1.5.1.3). Der Vergleich der Bindungslängen von $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-C}_{10}\text{H}_{15}$ mit *N*-Adamantanacrylamid zeigt keine signifikanten Abweichungen auf und ist in Tabelle 3.1.5.1.2 dargestellt. Auch in diesem Fall wird eine eindimensionale Kettenstruktur durch Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Molekülen ausgebildet, die einen Atomabstand von N–H...O 2.023(4) Å und N...O 2.842(4) Å besitzen. Die erhaltenen Bindungslängen dienen als Referenz für das Bindungsmuster **2**.

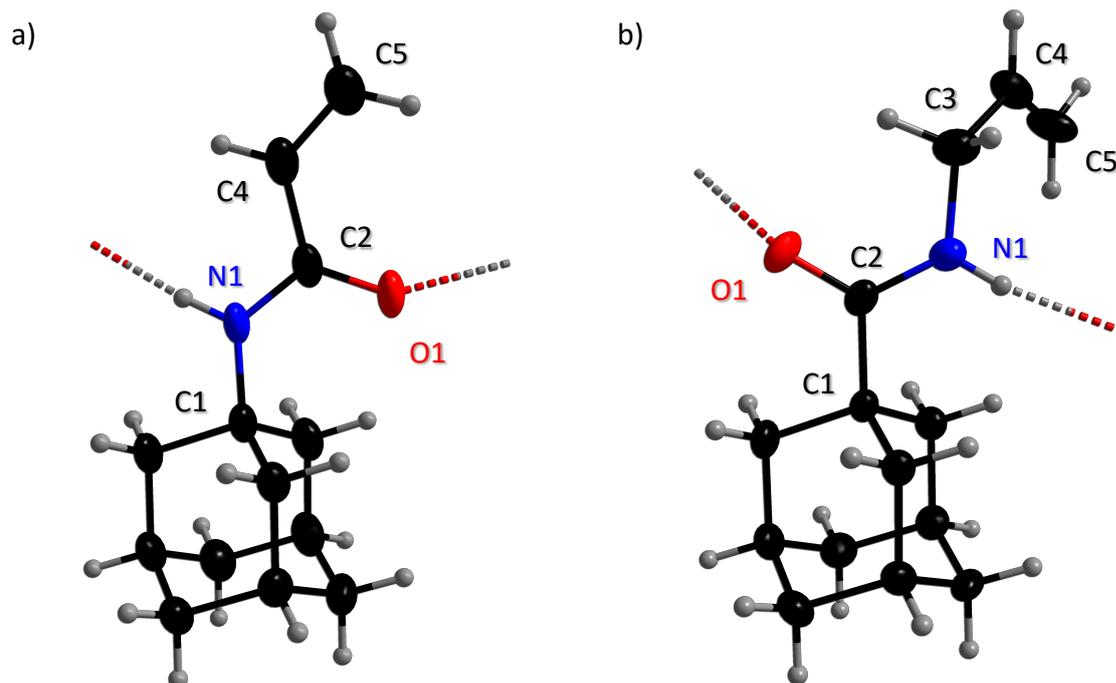


Abbildung 3.1.5.1.3: Die Molekülstruktur von *N*-Adamantanacrylamid (a) und 1-H₅C₃HNC(O)-C₁₀H₁₅ (b) im Kristall (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.1.3.5: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen von *N*-Adamantanacrylamid und 1-H₅C₃HNC(O)-C₁₀H₁₅.

Atomabstände ^[a]	Verbindung	
	<i>N</i> -Adamantanacrylamid ^[b]	1-H ₅ C ₃ HNC(O)-C ₁₀ H ₁₅ ^[b]
C–C (Adamantan)	1.530(4)	1.536(3)
	1.542	1.541
C1/2–N	1.466(3)	1.333(4)
	1.474	1.366
C1–C2	-	1.536(4)
		1.540
C2=O	1.242(3)	1.240(4)
	1.226	1.224
N–C2/3	1.338(3)	1.459(4)
	1.364	1.461
C2/3–C4	1.484(4)	1.467(5)
	1.450	1.504
C4=C5	1.312(4)	1.234(7)
	1.332	1.331
NH…O	1.983(2)	2.023(4)
N…O	2.838(3)	2.842(4)

[a] in [Å], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

3.1.5.2 Allyl-funktionalisierte Dicarba-*closo*-dodecaborane

¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Bezüglich der lokalen Punktgruppe C_s (Symmetrie des *closo*-Borkäfigs) werden im ¹¹B-NMR-Spektrum für 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ sechs Signale für die Borkerne B3,6, B4,5, B7,11, B8,10, B9 und B12 mit einer Intensitätsverteilung von 2:2:2:2:1:1 beobachtet. Auf Grund von Überlagerungen werden jedoch nur vier Signale (Dubletts) im Bereich von -4.3 bis -13.8 ppm mit Kopplungskonstanten von 145 bis 158 Hz beobachtet. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgt mit Hilfe von ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY-NMR-Spektren und lautet: -4.3 B12, -7.1 B9, -11.1 B4,5,7,8,10,11 und -13.8 ppm B3,6.

Analog zu 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ wird der *closo*-Borcluster des 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ der lokalen Punktgruppe C_s zugeordnet und besitzt ebenfalls sechs Signale für die Borkerne B2,3, B4,6, B5, B8,11, B9,10 und B12 mit einer Intensitätsverteilung von 2:2:1:2:2:1. Diese werden im Bereich von -5.9 bis -15.6 ppm beobachtet und spalten in Dubletts mit Kopplungskonstanten von 139 bis 166 Hz auf. Die Zuordnung geschieht ebenfalls mit Hilfe von ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY-NMR-Spektren und lautet: -5.9 B5, -7.5 B12, -10.9 B9,10, -11.6 B8,11, -13.2 B4,6 und -15.6 ppm B2,3.

Im Gegensatz zu den *ortho*- und *meta*-Derivaten, besitzt der *closo*-Borkäfig des 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ die lokale Punktgruppe C_{5v} . Daraus ergeben sich im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei Signale für die Borkerne B2-6 und B7-11 mit einer Intensitätsverteilung von 5:5. Diese zwei Signale werden bei -13.8 und -15.4 ppm beobachtet und spalten in Dubletts mit Kopplungskonstanten von 169 und 170 Hz auf. Die Zuordnung der Signale mit Hilfe von ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY-NMR-Spektren ergibt für das Signal bei -13.8 ppm die Borkerne B2-6 und für das Signal bei -15.4 ppm die Borkerne B7-11. Ein Vergleich der ¹¹B-NMR-Signale der Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaborane zu den jeweiligen Amin- oder Carbonsäure-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaboranen ist in Tabelle 3.1.5.2.1 aufgelistet. Des Weiteren sind in Abbildung 3.1.5.2.1 die ¹¹B-NMR-Spektren der Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaborane abgebildet.

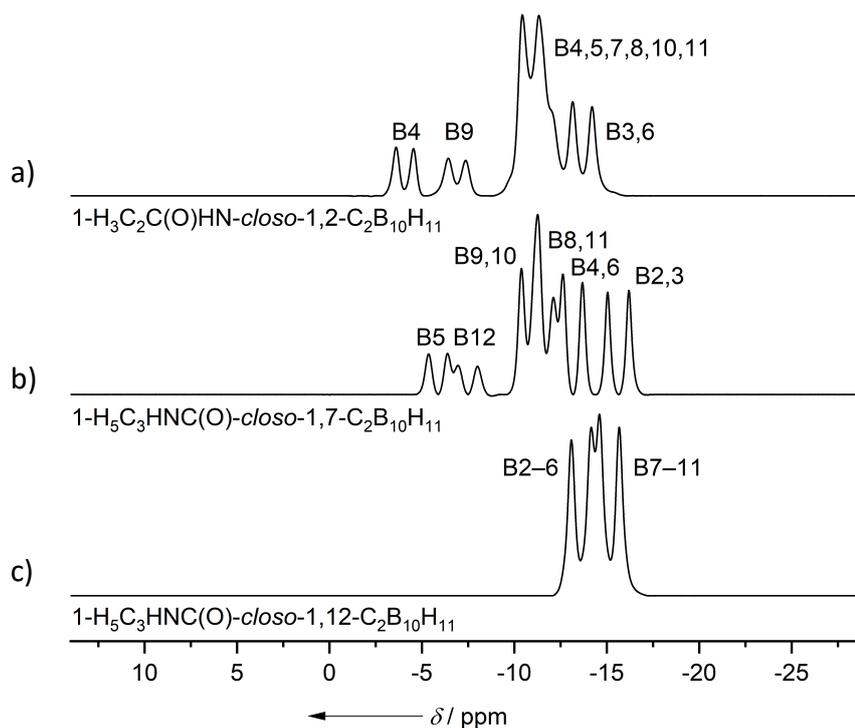


Abbildung 3.1.5.2.1: ^{11}B -NMR-Spektrum von $1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (a), $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (b) und $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (c) in CDCl_3 .

Tabelle 3.1.5.2.1: ^{11}B -NMR-Verschiebungen von Carbonsäure- und Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaboranen.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^{[\text{a}]}$					
	Zuordnung der Borkerne					
$1\text{-H}_2\text{N-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}^{[51]}$	-2.2 <i>B9,12</i>	-10.3 <i>B4,5</i>	-11.3 <i>B8,10</i>	-12.5 <i>B7,8</i>	-13.6 <i>B3,6</i>	
$1\text{-HO}_2\text{C-closo-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}^{[77, 78]}$	-4.9 <i>B5</i>	-6.6 <i>B12</i>	-10.6 <i>B9,10</i>	-11.3 <i>B8,11</i>	-13.2 <i>B4,6</i>	-15.7 <i>B2,3</i>
$1\text{-HO}_2\text{C-closo-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}^{[77, 78]}$	-13.5 <i>B2-6</i>			-15.2 <i>B7-11</i>		
$1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$	-4.3 <i>B12</i>	-7.1 <i>B9</i>	-11.1 <i>B4,5,7,8,10,11</i>		-13.8 <i>B3,6</i>	
$1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$	-5.9 <i>B5</i>	-7.5 <i>B12</i>	-10.9 <i>B9,10</i>	-11.6 <i>B8,11</i>	-13.2 <i>B4,6</i>	-15.6 <i>B2,3</i>
$1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$	-13.8 <i>B2-6</i>			-15.4 <i>B7-11</i>		

[a] δ in ppm.

¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Im Folgenden findet das Zählmusters **1** Anwendung bei $1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$, weshalb die erhaltenen Signale in dem ¹H-NMR-Spektrum diesem entsprechen. Die Signale bei 6.37 (H_{trans}), 5.99 (H_{gem}) und 5.82 ppm (H_{cis}) besitzen für die ² J_{HH} - beziehungsweise ³ J_{HH} -Kopplungskonstanten von 1.0 und 16.8 Hz, 16.8 und 10.3 Hz und 1.0 und 10.3 Hz. Ebenfalls wird ein Signal bei 6.56 ppm beobachtet, dass dem Wasserstoffkern H_N zugeordnet wird (siehe Abbildung 3.1.5.2.2). Somit liegen alle detektierten Signale und Kopplungskonstanten für das Zählmuster **1** in den erwarteten Bereichen. Die Signale der Wasserstoffkerne des Dicarba-closo-dodecaborans werden durch ¹H{¹¹B}-NMR- und ¹H{¹¹B}-¹¹B{¹H}-HMQC-NMR-Spektren folgendermaßen zugeordnet: 2.39 B_{3,6}H, 2.26 B_{9,12}H, 2.20 B_{4,5,7,8,10,11}H und 1.27 ppm C_{Cluster}H.

Im Gegensatz dazu wird $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ dem Zählmuster **2** zugeschrieben. Hierbei betragen die Signale der Wasserstoffkerne H_{gem} , H_{trans} und H_{cis} 5.78, 5.14 und 5.15 ppm und besitzen für die jeweiligen ² J_{HH} - und ³ J_{HH} -Kopplungen Konstanten von 17.0, 10.4 und 5.4 Hz, 1.6 und 17.0 Hz und 1.6 und 10.4 Hz. Des Weiteren wird das Signal bei 3.82 ppm, welches ³ J_{HH} - und ⁴ J_{HH} -Kopplungskonstanten von 5.4 und 1.6 Hz aufweist, den zusätzlichen Wasserstoffkernen der Methylen-Gruppe H_3 zugeordnet. Ebenfalls wird ein Signal

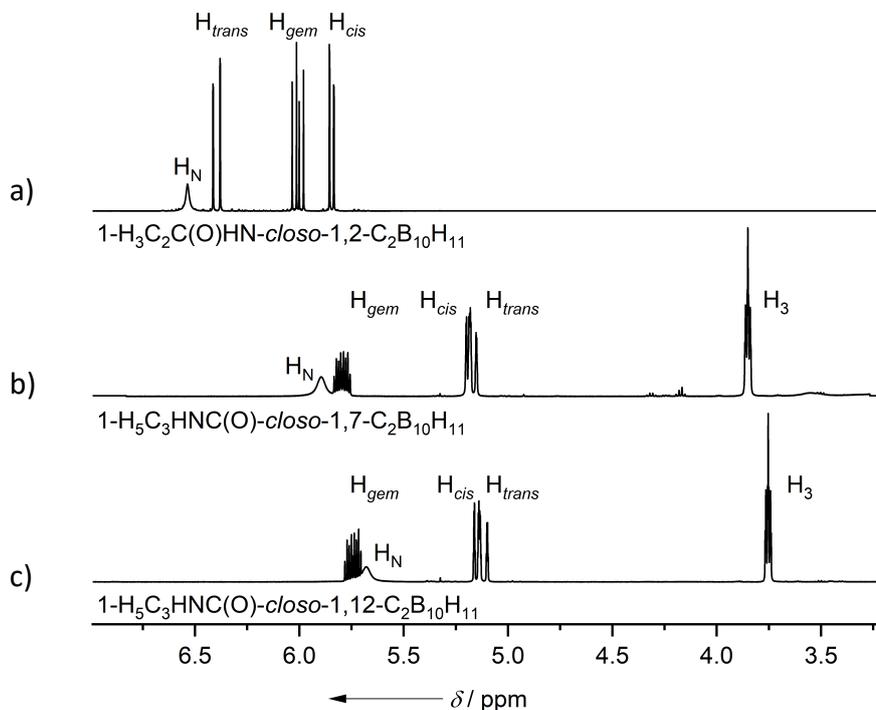


Abbildung 3.1.5.2.2: ¹H-NMR-Spektrum von $1\text{-H}_5\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (a), $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (b) und $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (c) in CDCl_3 .

bei 5.89 ppm detektiert, dass dem Wasserstoffkern H_N zugeschrieben wird (siehe Abbildung 3.1.5.2.2). Im Vergleich der experimentellen Werte zu den vorhergesagten Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Wasserstoffkerne zeigen sich keine signifikanten Abweichungen. Die Signale der Wasserstoffkerne des Dicarba-*closo*-dodecaborans werden durch $^1H\{^{11}B\}$ -NMR- und $^1H\{^{11}B\}$ - $^{11}B\{^1H\}$ -HMQC-NMR-Spektren folgendermaßen zugeordnet: 3.04 B2,3H, 2.53 B5H, 2.45 B8,11H, 2.35 B12H, 2.28 B4,6H, 2.21 B9,10H und 1.25 ppm $C_{Cluster}H$.

Analog zu 1- $H_5C_3HNC(O)$ -*closo*-1,7- $C_2B_{10}H_{11}$ bezieht sich die chemische Struktur des 1- $H_5C_3HNC(O)$ -*closo*-1,12- $C_2B_{10}H_{11}$ auf das Zählmuster **2**. Die Signale bei 5.71, 5.12 und 5.09 ppm werden den Wasserstoffkerne H_{gem} , H_{cis} und H_{trans} zugeordnet und besitzen für die $^2J_{HH}$ - und $^3J_{HH}$ -Kopplungen Werte von 17.2, 10.3 und 5.2 Hz, 1.4 und 10.2 Hz und 1.4 und 17.2 Hz. Ebenfalls wird das Signal bei 3.82 ppm den Wasserstoffkernen H_3 zugeschrieben, welches $^3J_{HH}$ - und $^4J_{HH}$ Kopplungskonstanten von 5.6 und 1.6 Hz aufweist. Das Signal bei 5.67 ppm wird dem Wasserstoffkern der Amid-Funktion H_N beigemessen (siehe Abbildung 3.1.5.2.2). Der Vergleich mit den erwarteten Verschiebungen und Kopplungskonstanten für das Zählmuster **2** ist analog zu 1- $H_5C_3HNC(O)$ -*closo*-1,7- $C_2B_{10}H_{11}$. Die Wasserstoffkerne des Dicarba-*closo*-dodecaborans werden durch $^1H\{^{11}B\}$ -NMR- und $^1H\{^{11}B\}$ - $^{11}B\{^1H\}$ -HMQC-NMR-Spektren wie folgt zugeordnet: 2.45 B2–6H, 2.28 B7–11H und 1.25 ppm $C_{Cluster}H$.

Der Vergleich zwischen den 1H -NMR-Signalen der Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaborane, ihrer berechneten Werte und Referenzen ist in Tabelle 3.1.5.2.2 aufgelistet.

Tabelle 3.1.5.2.2: 1H -NMR-Verschiebungen von Allyl-funktionalisierten Adamantanen im Vergleich zu Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaboranen und deren berechneten Verschiebungen.

Verbindung	$\delta(^1H)^{[a]}$				
	H_N	H_{trans}	H_{cis}	H_{gem}	H_3
1- $H_3C_2C(O)HN$ - $C_{10}H_{15}^{[b][73]}$	5.50 4.90	6.22 5.52	5.54 5.44	6.03 6.25	-
1- $H_5C_3HNC(O)$ - $C_{10}H_{15}^{[b][76]}$	5.77 4.72	5.14 5.31	5.10 5.19	5.83 6.01	3.85 2.89
1- $H_3C_2C(O)HN$ - <i>closo</i> -1,2- $C_2B_{10}H_{11}^{[b]}$	6.56 5.12	6.37 5.02	5.82 5.00	5.99 5.51	-
1- $H_5C_3HNC(O)$ - <i>closo</i> -1,7- $C_2B_{10}H_{11}^{[b]}$	5.89 5.33	5.14 5.30	5.15 5.37	5.78 5.95	3.82 2.98
1- $H_5C_3HNC(O)$ - <i>closo</i> - 1,12- $C_2B_{10}H_{11}^{[b]_1}$	5.67 5.09	5.09 5.34	5.12 5.27	5.71 5.91	3.75 2.91

[a] δ in [ppm], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ werden fünf Signale detektiert. Hierbei entspricht das Signal bei 163.4 ppm dem Kohlenstoffkern C3. Die Signale bei 130.5 und 128.9 ppm werden den Kohlenstoffkernen C1 und C2 der Allyl-Funktion zugeordnet. Die zwei Signale bei 78.3 und 59.5 ppm werden den Clusterkohlenstoffkernen zugeschrieben, wobei das Signal bei 78.3 ppm dem Clusterkohlenstoffkern in Position eins und das Signal bei 59.9 ppm dem Clusterkohlenstoffkern in Position zwei zugeordnet wird (siehe Abbildung 3.1.5.2.3).

Im Vergleich zu dem vorherigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ sechs Signale auf und wird somit dem Zählmuster **2** beigemessen. Hierbei entspricht das Signal bei 160.0 ppm dem Kohlenstoffkern C4 und die Signale bei 132.7, 117.0 und 42.9 ppm werden den Kohlenstoffkernen der Allyl-Funktion C2 und C1 und der Methylengruppe C3 zugeordnet. Analog zu dem *ortho*-Derivat ergeben die Clusterkohlenstoffkerne zwei Signale bei 74.2 und 54.9 ppm, wobei das Signal bei 74.2 ppm dem Clusterkohlenstoffkern in Position eins und das Signal bei 54.9 ppm dem Clusterkohlenstoffkern in Position sieben zugeschrieben wird (siehe Abbildung 3.1.5.2.3).

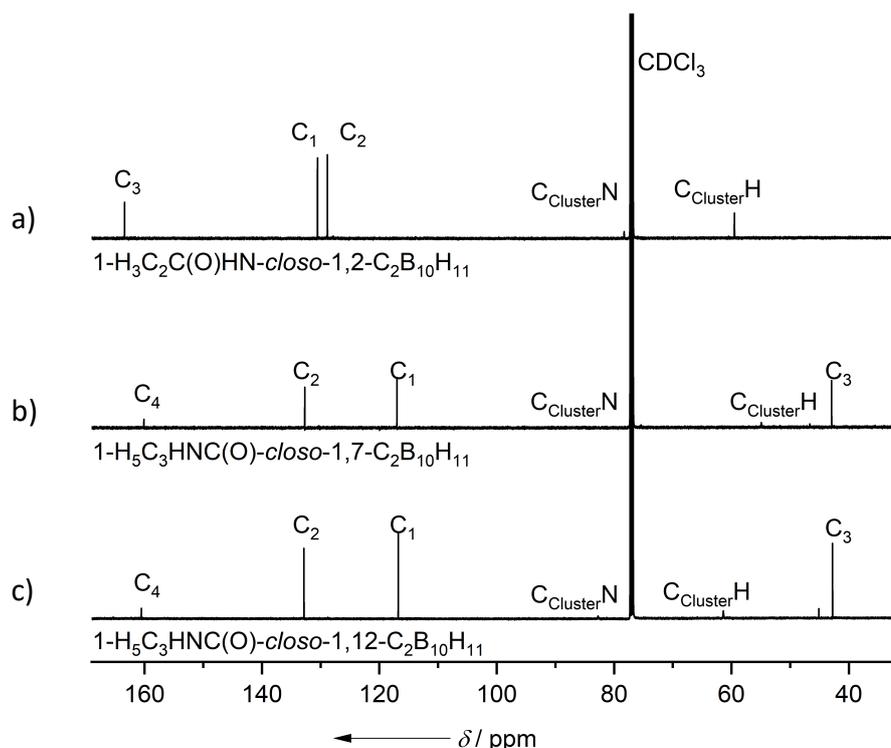


Abbildung 3.1.5.2.3: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (a), $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (b) und $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-closo-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (c) in CDCl_3 .

Die Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-}closo\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ist analog zu dem *meta*-Derivat. Hierbei befinden sich die Signale für den Kohlenstoffkern der Amid-Funktion C4 bei 160.5 ppm, die Signale der Allyl-Funktion C2 und C1 bei 132.8 und 116.7 ppm und das Signal der Methylengruppe bei 42.8 ppm. Des Weiteren werden für die Clusterkohlenstoffkerne zwei Signale bei 82.4 und 61.4 ppm beobachtet, wobei das Signal bei 82.4 ppm dem Clusterkohlenstoffkern in Position eins und das Signal bei 61.4 ppm dem Clusterkohlenstoffkern in Position zwölf zugeschrieben wird (siehe Abbildung 3.1.5.2.3).

Die detektierten Signale für die allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaborane lagen somit gut mit den abgeschätzten Werten entsprechend Zählmodells **1** und **2** überein.

IR-spektroskopische Charakterisierung

In Abbildung 3.1.5.2.4 sind die IR-Spektren der Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaborane gezeigt. Die Wellenzahlen der N–H-, =C–H-, B–H-, C=O- und C=C-Valenzschwingungen sind in Tabelle 3.1.5.2.3 aufgelistet. Hierbei zeigt sich, dass die gemessenen Werte gut mit Vergleichswerten aus der Literatur und berechneten Werten übereinstimmen.^[83] Einzig der experimentelle Wert der N–H-Valenzschwingung weicht auf Grund des Einflusses der Wasserstoffbrückenbindungen vom berechneten Wert ab, da diese in der DFT-Rechnung nicht berücksichtigt werden. Des Weiteren wird in den Spektren von

Tabelle 3.1.5.2.3: Wellenzahlen der ausgewählten Valenzschwingungen der Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaborane im Vergleich zu den berechneten Valenzschwingungen.

Verbindung	Wellenzahl der Valenzschwingung ^[a]					
	NH	=CH	CH	BH	C=O	C=C
1-H ₃ C ₂ C(O)HN- C ₁₀ H ₁₅ ^{[b][73]}	3250 3621	3066 3213	2902, 2854 3028, 2994	-	1653 1671	1555 1531
1-H ₅ C ₃ HNC(O)- C ₁₀ H ₁₅ ^{[b][76]}	3299 3644	3082 3123	2899, 2848 3025, 2990	-	1631 1714	1541 1536
1-H ₃ C ₂ C(O)HN- <i>closo</i> - 1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₁ ^[b]	3210 3624	3031 3180	-	2575 2680	1668 1729	1537 1503
1-H ₅ C ₃ HNC(O)- <i>closo</i> - 1,7-C ₂ B ₁₀ H ₁₁ ^[b]	3378 3615	3014 3126	2925 3030	2604 2704	1661 1744	1517 1701
1-H ₅ C ₃ HNC(O)- <i>closo</i> - 1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₁ ^[b]	3330 3623	3069 3126	2929 3029	2607 2708	1666 1747	1519 1701

[a] in [cm⁻¹], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ eine zusätzliche CH-Streckschwingung detektiert, die der Methylen-Gruppe zugeordnet wird.

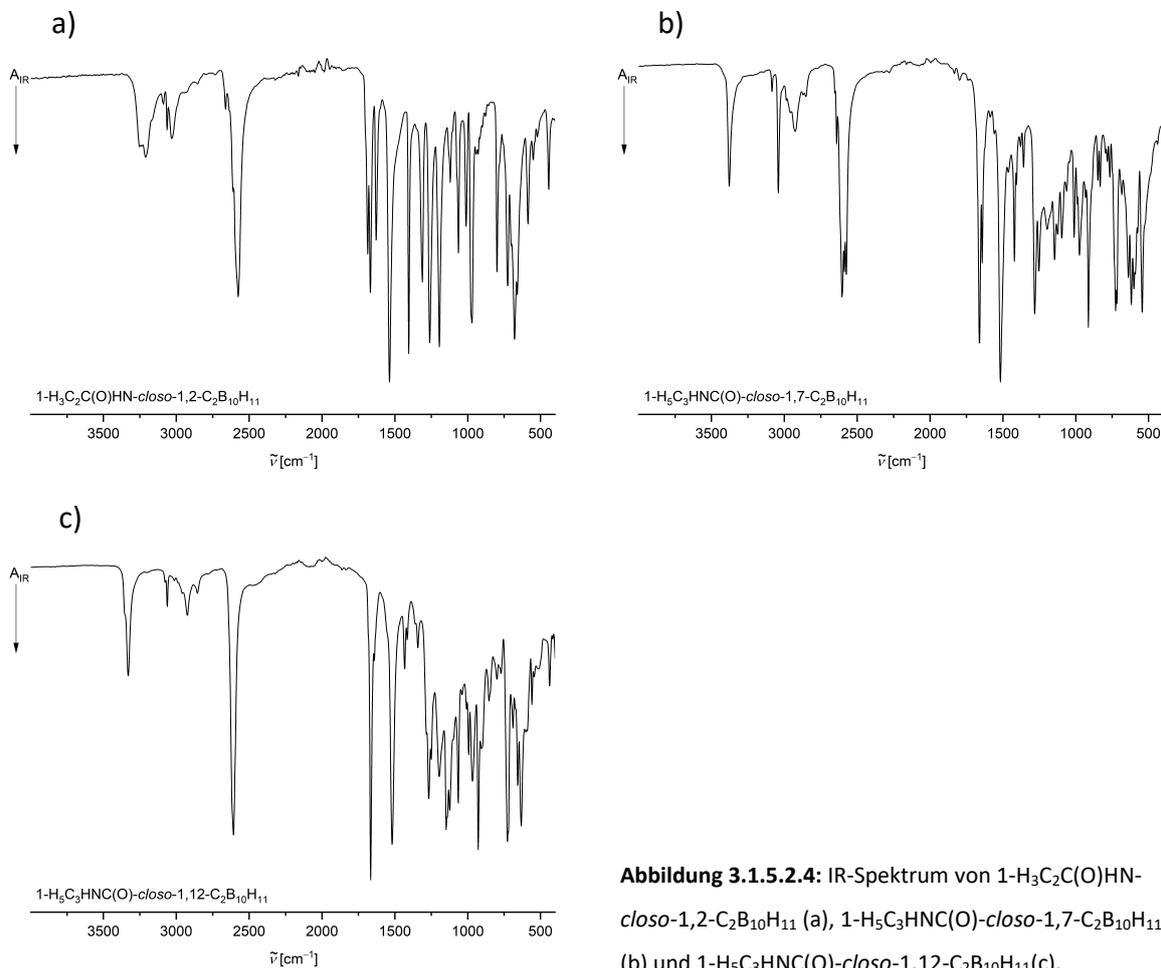


Abbildung 3.1.5.2.4: IR-Spektrum von 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (a), 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ (b) und 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ (c).

Einkristallstrukturanalysen

Kristalle, die für eine Strukturanalyse durch Röntgenbeugung geeignet sind wurden von 1-HO₂C-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁, 1-HO₂C-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-HO₂C-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ wurden durch langsames Einengen gesättigter Dichlormethan-Lösungen erhalten. Die Kristallstruktur von dem Carbonsäure-Derivat des 1,2-Dicarb-*closo*-dodecaborans, gemessen bei 160 K ist literaturbekannt und kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Um eine Vergleichbarkeit bei 100 K zu gewährleisten wurden die Daten dieser Verbindung erneut aufgenommen.^[87] Im Gegensatz dazu kristallisieren die *meta*- und *para*-Derivate in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$. Im Kristall liegen die Carbonsäure-Derivate als Dimere vor, die durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen O–H⋯O um ein Inversionszentrum koordiniert sind (siehe Abbildung 3.1.5.2.5). Dies ist typisch für die

Anordnung von Carbonsäuregruppen im Kristall.^[88] Die in Tabelle 3.1.5.2.4 aufgelisteten Atomabstände der *ortho*-, *meta*- und *para*-Derivate weisen keine Besonderheiten auf. Die berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Deshalb wird an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet.

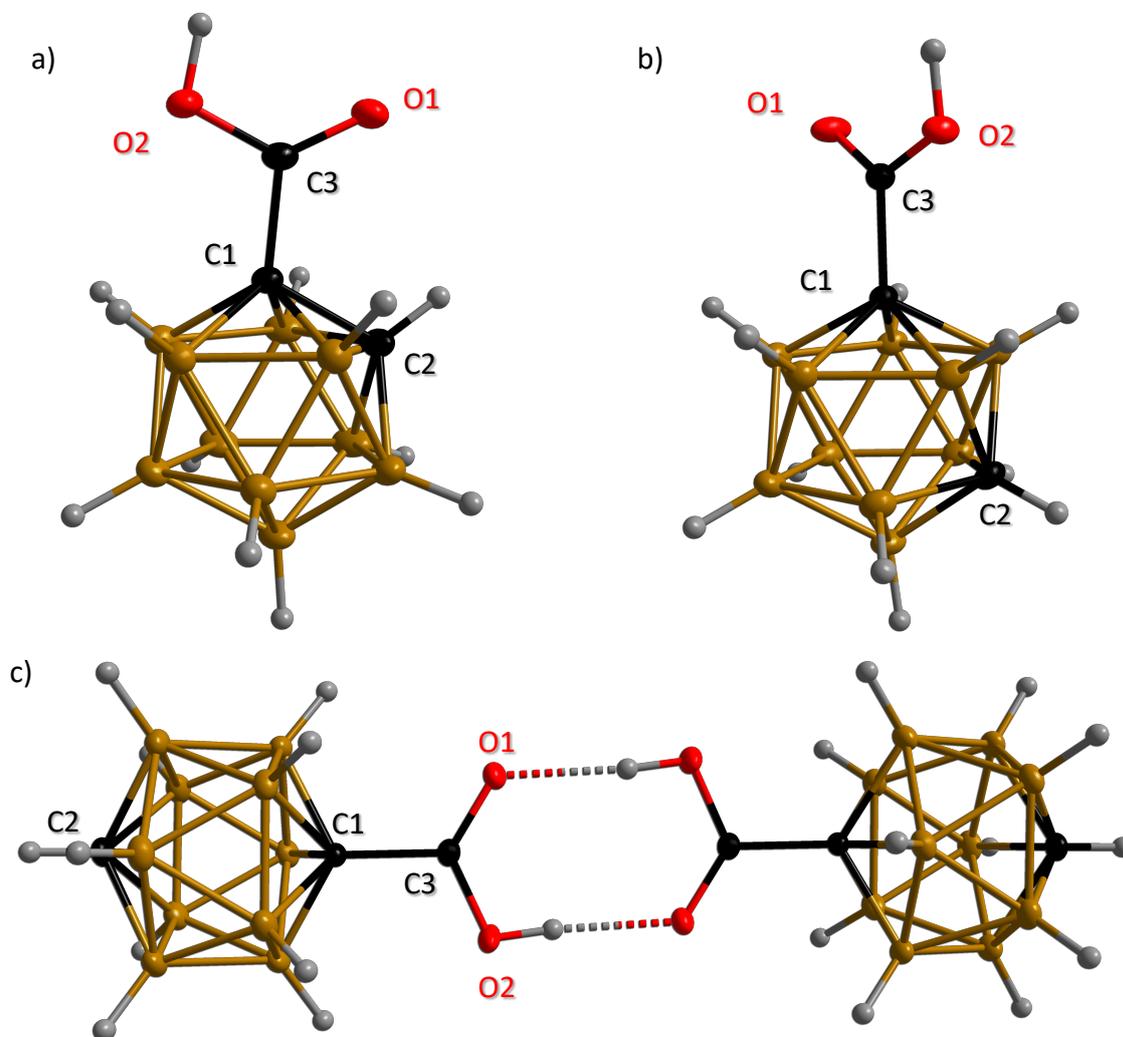


Abbildung 3.1.5.2.5: Molekülstruktur von 1-HO₂C-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (a), 1-HO₂C-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ (b) und zwei Molekülstrukturen von 1-HO₂C-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ im Kristall (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Für eine Strukturanalyse durch Röntgenbeugung geeignete Kristalle von 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁, 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ wurden durch langsames Einengen gesättigter Dichlormethan-Lösung erhalten. 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ kristallisiert wie *N*-Adamantanacrylamid in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit *Z* = 8. Im Gegensatz liegen 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ in der orthorhombischen Raumgruppe *P2₁2₁2₁* mit *Z* = 4 und *Z* = 8 vor. Die Amide sind durch N–H⋯O Wasserstoffbrückenbindungen

zu eindimensionalen Kettenstrukturen verknüpft. Diese Anordnung ist für Amide im Kristall typisch (siehe Abbildung 3.1.5.2.6).^[89] Die Atomabstände der Boratome und Kohlenstoffatome im Cluster sind in Tabelle 3.1.5.2.4 aufgelistet und weisen im Vergleich zu 1-HO₂C-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁, 1-HO₂C-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-HO₂C-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ keine Besonderheiten auf. Ebenso verhält es sich auch mit der Allyl-Funktion, deren Werte

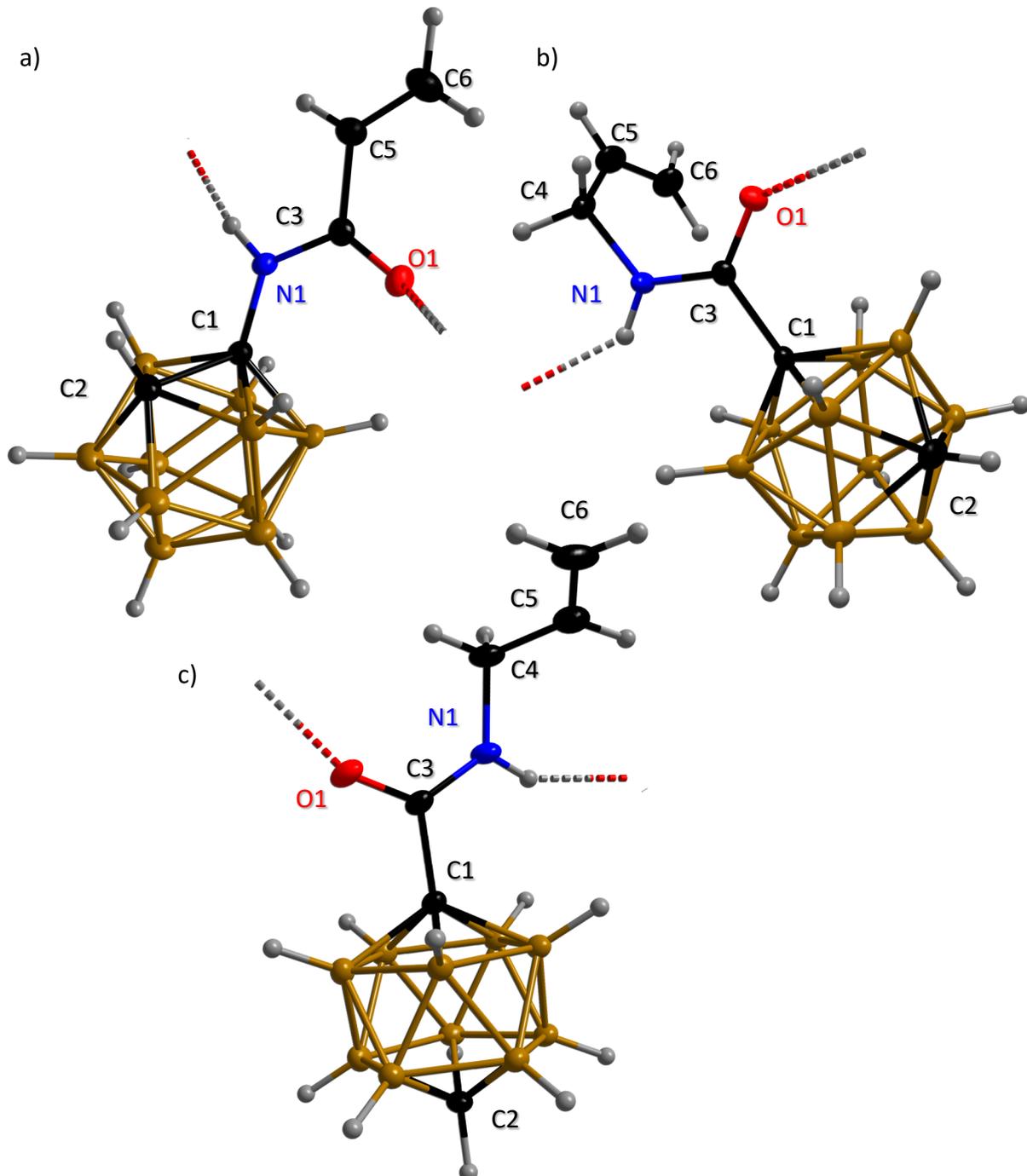


Abbildung 3.1.5.2.6: Molekülstruktur von 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (a), 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ (b) und 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ (c) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

ebenfalls unauffällig sind. Somit wird auch an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion der Atomabstände verzichtet.

Tabelle 3.1.5.2.4: Ausgewählte experimentelle und berechnete Atomabstände von 1-HO₂C-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (**1**), 1-HO₂C-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ (**2**), 1-HO₂C-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ (**3**), 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (**4**), 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ (**5**) und 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁ (**6**).

Atomabstände ^[a]	Verbindung					
	1 ^[b]	2 ^[b]	3 ^[b]	4 ^[b]	5 ^[b]	6 ^[b]
C1–B/C2 (obere Spitze)	1.698(1) <i>1.703</i>	1.711(1) <i>1.718</i>	1.717(2) <i>1.720</i>	1.713(2) <i>1.707</i>	1.716(3) <i>1.718</i>	1.721(3) <i>1.721</i>
C2/B–B (oberer Ring)	1.762(1) <i>1.762</i>	1.782(2) <i>1.783</i>	1.791(2) <i>1.791</i>	1.757(2) <i>1.758</i>	1.780(3) <i>1.778</i>	1.794(3) <i>1.786</i>
C2/B–B (Mitte)	1.758(1) <i>1.757</i>	1.752(2) <i>1.755</i>	1.764(2) <i>1.764</i>	1.757(2) <i>1.756</i>	1.756(3) <i>1.759</i>	1.769(3) <i>1.764</i>
C2/B–B (unterer Ring)	1.783(1) <i>1.786</i>	1.753(2) <i>1.755</i>	1.781(2) <i>1.784</i>	1.781(1) <i>1.784</i>	1.755(3) <i>1.754</i>	1.788(3) <i>1.783</i>
C2/B–C2/B (untere Spitze)	1.782(1) <i>1.784</i>	1.760(2) <i>1.765</i>	1.702(2) <i>1.706</i>	1.781(2) <i>1.784</i>	1.763(4) <i>1.765</i>	1.708(3) <i>1.706</i>
C1–C3/N1	1.510(1) <i>1.514</i>	1.509(1) <i>1.518</i>	1.513(1) <i>1.519</i>	1.411(2) <i>1.426</i>	1.523(3) <i>1.539</i>	1.529(2) <i>1.541</i>
C3=O1	1.216(9) <i>1.203</i>	1.217(1) <i>1.200</i>	1.215(1) <i>1.201</i>	1.219(2) <i>1.219</i>	1.228(2) <i>1.217</i>	1.226(2) <i>1.216</i>
C3–O2	1.304(9) <i>1.338</i>	1.305(1) <i>1.348</i>	1.307(1) <i>1.346</i>	-	-	-
OH…O	1.728(2)	1.741(2)	1.794(2)	-	-	-
N1–C3	-	-	-	1.369(2) <i>1.380</i>	1.332(3) <i>1.354</i>	1.325(2) <i>1.357</i>
N1–C4	-	-	-	-	1.454(3) <i>1.463</i>	1.467(2) <i>1.463</i>
C3/4–C5	-	-	-	1.484(2) <i>1.492</i>	1.493(3) <i>1.504</i>	1.488(3) <i>1.503</i>
C6=C7	-	-	-	1.321(2) <i>1.332</i>	1.310(4) <i>1.330</i>	1.312(4) <i>1.331</i>
NH…O	-	-	-	1.909(2)	2.170(3)	2.095(1)
N…O	-	-	-	2.796(2)	2.875(2)	2.883(2)

[a] in [Å], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

3.1.5.3 Allyl-funktionalisierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

^{11}B , ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung

NMR-Daten von $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-}i\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ sind literaturbekannt und werden in der Tabelle 3.1.5.3.1 als Vergleichswerte zu den Verschiebungen von $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-}12\text{-}i\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ angegeben.^[74]

Für die Borkerne von $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-}12\text{-}i\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ werden im ^{11}B -NMR-Spektrum auf Grund der lokalen C_{5v} -Symmetrie des *closo*-Borkäfigs drei Signale mit einer Intensitätsverteilung von 5:5:1 erwartet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum werden jedoch nur zwei Signale bei -12.9 und -19.1 ppm mit einer Intensitätsverteilung von 10:1 beobachtet. Hierbei spaltet das Signal bei -12.9 ppm in ein Dublett, mit einer Kopplungskonstante von 137 Hz auf, und wird den Borkernen B2–11 zugeordnet. Diese Aufspaltung kommt auf Grund der Wechselwirkung zu den benachbarten Wasserstoffkernen mit dem Kernspin von $1/2$ zustande. Das Signal bei -19.1 ppm spaltet nicht auf und wird dem Borkern B12 zugeschrieben. Im Vergleich zu $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-}12\text{-}i\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ fallen die Signale der Borkerne B2–6 und B7–11 zusammen und auch das Signal des Borkerns B12 ist zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben.

Das Zählmuster **1** findet im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-}12\text{-}i\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ Anwendung. Hierbei weisen die Signale bei 6.10 (H_{trans}), 6.01 (H_{gem}) und 5.51 ppm (H_{cis}) $^2J_{\text{HH}}$ - und $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 2.1 und 16.8 Hz, 10.1 und 16.8 Hz und 2.1 und 10.1 Hz auf. Das Signal bei 6.73 ppm wird dem Wasserstoffkern H_{N} zugeordnet. Somit stimmen die Verschiebungen und Kopplungskonstanten gut in den abgeschätzten Bereich für das Zählmuster **1**. Das Signal bei 1.86 ppm wird durch $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR- und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektren den Wasserstoffkernen des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions zugeordnet.

Ein Vergleich der ^{11}B -NMR-Signale und der ^1H -NMR-Signale von *N*-Adamantanacrylamid, $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-}i\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]$, $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-}12\text{-}i\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ und $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-}12\text{-}i\text{closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ sind in Tabelle 3.1.5.3.1 aufgelistet.

Analog zu dem ^1H -NMR-Spektrum, folgt auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dem zu erwartenden Trend des Zählmusters **1**. Die Signale bei 125.5, 130.5 und 163.4 ppm werden den Kohlenstoffkerne C1, C2 und C3 zugeordnet und das Signal bei 74.8 ppm wird dem Clusterkohlenstoffkern zugeschrieben.

Tabelle 3.1.5.3.1: ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Verschiebungen von Amin- und Allyl-funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen im Vergleich zu *N*-Adamantanacrylamid.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^{[a]}$			$\delta(^1\text{H})^{[a]}$			
	B2–6	B7–11	B12	H _N	H _{trans}	H _{cis}	H _{gem}
1-H ₃ C ₂ (O)HN-C ₁₀ H ₁₅ ^{[b][73]}				5.50 4.90	6.22 5.52	5.54 5.44	6.03 6.25
K[1-H ₃ C ₂ (O)HN- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₁] ^{[b][74]}	-13.7	-14.7	-10.7	6.75 5.55	6.11 5.31	5.52 5.03	6.03 6.10
Cs[1-H ₂ N-12- <i>l-closo</i> -CB ₁₁ H ₁₀] ^[55]	-12.0	-13.1	-21.7	2.01 1.01	-	-	-
K[1-H ₃ C ₂ (O)HN-12- <i>l-closo</i> -CB ₁₁ H ₁₀] ^[b]	-12.9		-19.1	6.73 6.13	6.10 4.51	5.51 4.17	6.01 6.48

[a] δ in ppm, [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

IR-spektroskopische Charakterisierung

In Abbildung 3.1.5.3.1 ist das IR-Spektrum von K[1-H₃C₂(O)HN-12-*l-closo*-CB₁₁H₁₀] abgebildet. Dieses weist für die N–H-Valenzschwingung eine stark ausgeprägte Bande bei 3299 cm⁻¹ auf. Die B–H-, C=O-, und C=C- Valenzschwingungen werden den Banden bei 2704, 1661 und 1517 cm⁻¹ zugeordnet. Im Gegensatz dazu wird für die =C–H-Valenzschwingung nur ein sehr schwaches Signal bei 3014 cm⁻¹ beobachtet. Ein Vergleich der IR-Daten von 1-H₃C₂C(O)HN-C₁₀H₁₅, K[1-H₃C₂(O)HN-*closo*-CB₁₁H₁₁] und deren berechneten Werten ist in Tabelle 3.1.5.3.2 aufgelistet. Alle experimentelle und berechnete Werte zeigen eine gute Übereinstimmung, außer bei der N–H-Valenzschwingung, die eine relativ große Abweichung besitzt. Dies ist wiederum auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Diese werden bei den DFT-Rechnungen nicht berücksichtigt.

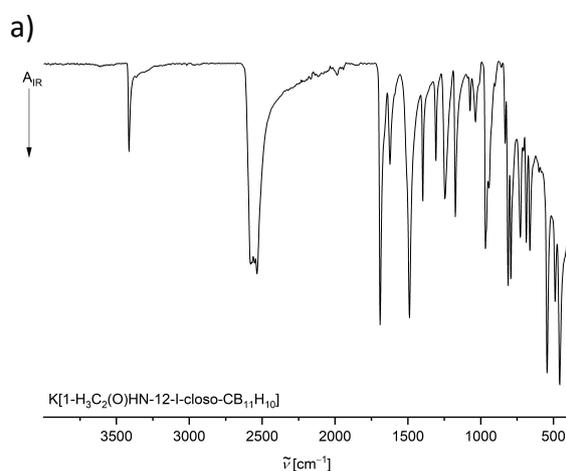


Abbildung 3.1.5.3.1: IR-Spektrum von K[1-H₃C₂(O)HN-12-*l-closo*-CB₁₁H₁₀] (a).

Tabelle 3.1.5.3.2: Wellenzahlen der ausgewählten Valenzschwingungen der Allyl-funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen im Vergleich zu den berechneten Valenzschwingungen und *N*-Adamantanacrylamid.

Verbindung	Wellenzahl der Valenzschwingung ^[a]					
	NH	=CH	CH	BH	C=O	C=C
1-H ₃ C ₂ C(O)HN- C ₁₀ H ₁₅ ^{[b][73]}	3250 3621	3066 3213	2902, 2854 3028, 2994	-	1653 1671	1555 1531
K[1-H ₃ C ₂ (O)HN- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₁] ^{[b][74]}	3378 3615	3014 3126	2925 3030	2604 2704	1661 1744	1517 1701
K[1-H ₃ C ₂ (O)HN-12-I- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₀] ^[b]	3330 3623	3069 3126	2929 3029	2607 2708	1666 1747	1519 1701

[a] in [cm⁻¹], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

Einkristallstrukturanalysen

Langsames Einengen des Lösemittels einer Lösung von K[1-H₃C₂(O)HN-12-I-*closo*-CB₁₁H₁₀] in Aceton ergab Kristalle, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. K[1-H₃C₂(O)HN-12-I-*closo*-CB₁₁H₁₀] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Auffällig ist, dass auch in diesem Fall eine identisch Koordination des Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaborat-Anions im Vergleich zu dem in Position zwölf unsubstituierten Derivat zu beobachten ist. So koordiniert in beiden Fällen ein Kaliumatom an das Sauerstoffatom der Amid-Funktion.^[74] Neben dieser Koordination werden auf Grund der

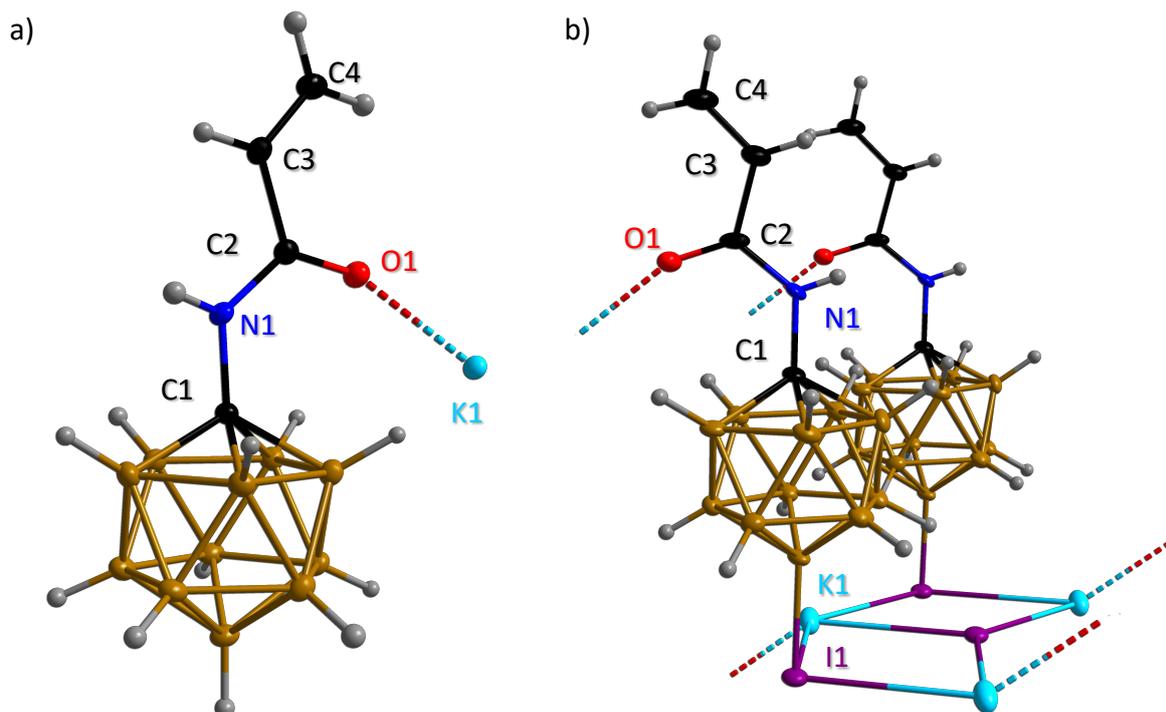


Abbildung 3.1.5.3.5: Molekülstruktur von K[1-H₃C₂(O)HN-*closo*-CB₁₁H₁₁] (a) und K[1-H₃C₂(O)HN-12-I-*closo*-CB₁₁H₁₀] (b) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

ionischen Wechselwirkung zwischen dem Iodatom in Position zwölf und dem Kaliumatom zweidimensionale Schichten gebildet (siehe Abbildung 3.1.5.3.5). Ein Vergleich der Atomabstände dieser Verbindungen zu deren theoretischen Atomabständen ist in Tabelle 3.1.5.3.3 aufgelistet. In diesem Zusammenhang werden keine Besonderheiten beobachtet, weshalb auf eine Diskussion dieser verzichtet wird.

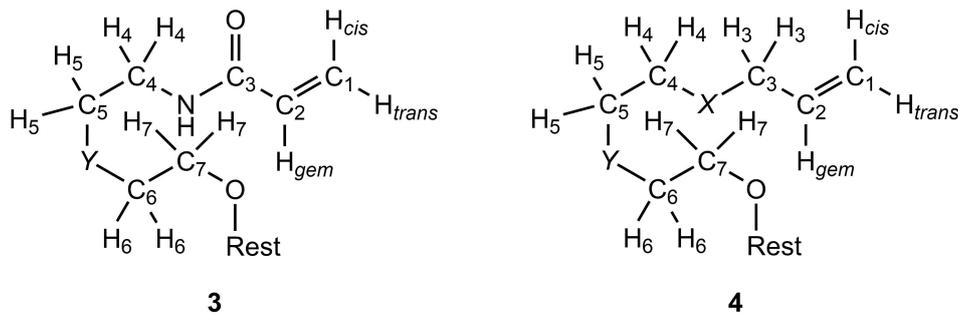
Tabelle 3.1.5.3.3: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen von Allyl-funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen.

Atomabstände ^[a]	Verbindung	
	K[1-H ₃ C ₂ (O)HN- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₁] ^{[b][74]}	K[1-H ₃ C ₂ (O)HN-12-I- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₀] ^[b]
C1–B (obere Spitze)	1.724(2) 1.721	1.729(6) 1.710
B–B (oberer Ring)	1.786(2) 1.784	1.719(7) 1.736
B–B (Mitte)	1.771(2) 1.771	1.768(7) 1.742
B–B (unterer Ring)	1.787(2) 1.787	1.796(7) 1.751
B–B (untere Spitze)	1.787(2) 1.785	1.776(6) 1.758
B12–I1	-	2.203(4) 2.210
C1–N1	1.434(2) 1.444	1.440(5) 1.464
C2–N1	1.358(2) 1.363	1.364(6) 1.470
C2=O	1.225(2) 1.221	1.216(5) 1.258
C2–C3	1.497(2) 1.506	1.494(5) 1.540
C3–C4	1.324(2) 1.332	1.332(7) 1.355
O1…K1	2.545(1)	2.572(3)

[a] in [Å], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

3.1.5.4 Allyl-funktionalisierte *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen

Auf Grund des Einbaus von Mono-, Di- und Triethern zwischen der Allyl-Funktion und den *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen, ergeben sich die alternativen Zählmuster **3** und **4**, welche in Abbildung 3.1.5.4.1 dargestellt sind.



X = O, NH
Y = O, kein verbrückendes Atom

Abbildung 3.1.5.4.1: Zählmuster von Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen.

¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Charakterisierung: Vorbemerkung

Im folgenden Abschnitt sollen zunächst die zu erwartenden NMR-spektroskopischen Daten für die jeweiligen Zählmuster dargestellt werden. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten werden anhand von bekannten Werten abgeschätzt.^[83-85] Der Vergleich des Zählmusters **3** mit dem Zählmuster **1** zeigt, dass sich an der chemischen Umgebung der Allyl-Funktion kaum etwas ändert. Somit finden die für das Zählmuster **1** angenommenen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Wasserstoffkerne H_N, H_{gem}, H_{cis} und H_{trans} und für die Kohlenstoffkerne C₁, C₂, C₃ auch für das Zählmusters **3** Anwendung. Für die zusätzlichen Wasserstoffkerne H₄ bis H₇ sind in den ¹H-NMR-Spektren für den Fall Y = O, vier Signale im Bereich von 3.3 bis 4.8 ppm zu erwarten. Diese sollten auf Grund der Wechselwirkung zu den benachbarten Methylen-Gruppen in Triplets mit Kopplungskonstanten von 5 bis 8 Hz aufspalten. Ist jedoch kein verbrückendes Sauerstoffatom in der Mitte des Linkers vorhanden, so gilt diese Annahme nur für die Wasserstoffkerne H₄ und H₇. Die Signale von H₅ und H₆ sollten zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben sein (1.5 bis 2.8 ppm). Diese Signale sollten durch die Wechselwirkung zu den benachbarten Methylen-Gruppen in Quintetts mit Kopplungskonstanten von 5 bis 8 Hz aufspalten. Ebenfalls wird dieser Trend bei den Signalen der zusätzlichen Kohlenstoffkernen C₄ bis C₇ beobachtet, für die im Fall von Y = O vier Signale im Bereich von 40 bis 80 ppm erwartet werden. Ist kein

verbrückendes Atom vorhanden, so gilt diese Annahme nur für die Kohlenstoffkerne C₄ und C₇ und für C₅ und C₆ werden Signale im Bereich von 15 bis 45 ppm angenommen.

Zählmuster **4** unterscheidet sich zu der von **2** durch die zusätzlichen Mono-, Di- oder Triethern. Auch in diesem Fall werden die Verschiebungen und Kopplungskonstanten des Zählmusters **2** angenommen. Die Charakterisierung der Linker ist identisch zu denen des Zählmusters **3**.

¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Ein Vergleich der synthetisierten Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anionen zeigt, dass der organische Linker stets über ein Sauerstoffatom an das Boratom B₁ des Clustergrundgerüsts gebunden ist. Somit ergeben sich für alle Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anionen auf Grund der lokalen C_{5v}-Symmetrie des *closo*-Borokäfigs im ¹¹B-NMR-Spektrum vier Signale, die eine Intensitätsverteilung von 1:5:5:1 aufweisen. Als Beispiel für die Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anionen wird im Folgenden auf das [1-H₃C₂C(O)HN(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻-Anion eingegangen. Für dieses werden die vier Signale bei 6.2, -16.7, -17.8 und -22.6 ppm beobachtet, wobei die Signale von -16.7 bis -22.6 ppm in Dubletts mit Kopplungskonstanten von 125 bis 126 Hz aufspalten. Infolge dessen wird das zu ungewöhnlich hoher Resonanzfrequenzen verschobene Signal bei 6.2 ppm, zurückzuführen auf das benachbarte Sauerstoffatom, dem Borkern B₁ zugeordnet. Die Zuteilung der übrigen Signale erfolgte mit Hilfe eines ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY-NMR-Spektrums und ist folgendermaßen: -16.7 B₂₋₆, -17.8 B₇₋₁₁ und -22.6 ppm B₁₂ (siehe Abbildung 3.1.5.4.2).

Ähnliches Verhalten ergibt sich auch für die synthetisierten Allyl-funktionalisierten *closo*-Decaborat-Anionen, deren Verknüpfung des organischen Linkers über ein Sauerstoffatom, gebunden an das Boratom B₂, erfolgt. Für das [2-H₅C₃O(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₀H₉]²⁻-Anion, welches als Beispiel für die Allyl-funktionalisierten *closo*-Decaborat-Anionen dient, ergeben sich durch die lokale C_s-Symmetrie des *closo*-Borclusters im ¹¹B-NMR-Spektrum sieben Signale mit einer Intensitätsverteilung von 1:1:2:1:2:2:1. Infolge von Überlagerungen werden im Bereich von -1.7 bis -34.5 ppm sechs Signale mit einer Intensitätsverteilung von 1:1:1:4:2:1 beobachtet. Alle Signale, ausgenommen des Signals bei -1.7 ppm, spalten in Dubletts mit Kopplungskonstanten von 132 bis 147 Hz auf. Somit wird das Signal bei -1.7 ppm dem Borkern B₂ zugeordnet, dessen ungewöhnlich hohe chemische Verschiebung erneut auf

das benachbarte Sauerstoffatom zurückzuführen ist. Die Zuordnung der übrigen Signale beruht auf $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY-NMR}$ -Daten: -3.3 B10, -5.4 B1, -23.9 B3,5,7,8, -29.7 B6,9, -34.5 ppm B4 (siehe Abbildung 3.1.5.4.1).

In den Tabellen 3.1.5.4.1 und 3.1.5.2 sind die Verschiebungen der Borkerne der übrigen Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen zusammengefasst. Die Unterschiede zu den entsprechenden Oxonium-Derivaten sind gering. Einzig der Borkern B1 beziehungsweise B2 erfährt eine signifikante Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen um circa 0.5 bis 7 ppm.

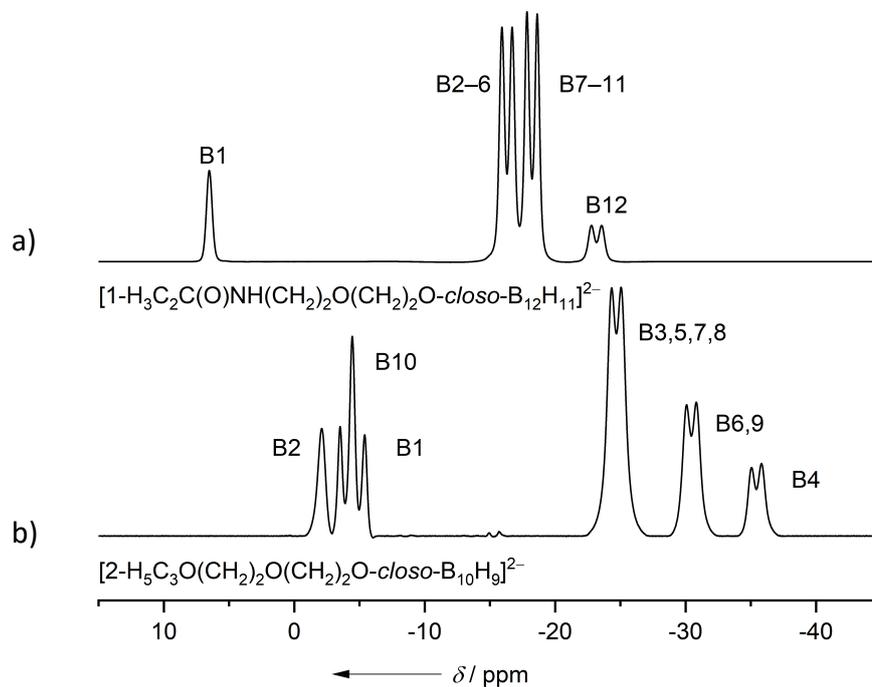


Abbildung 3.1.5.4.1: ^{11}B -NMR-Spektrum des $[1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions (a) und des $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ -Anions (b) in CD_3CN .

Tabelle 3.1.5.4.1: ^{11}B -NMR-Verschiebungen von Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anionen im Vergleich zu den Oxonium-Salzen der *closo*-Dodecaborat-Anionen.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^{[a]}$			
	B1	B2–6	B7–11	B12
$[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[90]}$	8.7	-16.9	-17.5	-19.8
$[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[91]}$	6.7	-17.1		-20.0
$Kat_2[1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b]}$	6.2	-16.7	-17.8	-22.6
$Kat_2[1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b]}$	6.3	-16.6	-18.0	-22.7
$Kat_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b]}$	6.4	-16.7	-18.1	-22.9
$Kat_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b]}$	6.5	-16.4	-18.1	-23.1
$Kat_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b]}$	6.4	-16.4	-18.2	-23.1
$Kat_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b]}$	6.4	-16.7	-18.0	-22.8

[a] δ in ppm, [b] $Kat = [\text{nBu}_4\text{N}]$, Cs.

Tabelle 3.1.5.4.2: ^{11}B -NMR-Verschiebungen von Allyl-funktionalisierten *closo*-Decaborat-Anionen im Vergleich zu den Oxonium-Salzen der *closo*-Decaborat-Anionen.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^{[a]}$						
	B2	B10	B1	B3,5	B7,8	B6,9	B4
$[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[70]}$	6.3	-0.8	-8.1	-23.2	-25.2	-31.7	-32.3
$[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[92]}$	3.0	-1.0	-7.5	-23.6	-25.4	-31.4	-32.6
$Kat_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[b]}$	-1.7	-3.3	-5.4	-23.9		-29.7	-34.5
$Kat_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[b]}$	-1.6	-3.3	-5.6	-23.7		-29.7	-34.6
$Kat_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[b]}$	-1.8	-3.2	-5.4	-24.0		-29.9	-34.5
$Kat_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[b]}$	-1.7	-3.5	-5.5	-23.8		-29.5	-34.4

[a] δ in ppm, [b] $Kat = [\text{nBu}_4\text{N}]$, Cs.

¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Das Allyl-funktionalisierte *closo*-Dodecaborat-Anion [1-H₃C₂C(O)HN(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻ entspricht dem Zählmuster **3**. Hierbei besitzen die Signale bei 6.34 (H_{gem}), 6.13 (H_{trans}) und 5.53 ppm (H_{cis}) ²J_{HH}- und ³J_{HH}-Kopplungskonstanten von 17.0 und 10.2 Hz, 2.2 und 17.0 Hz und 2.2 und 10.2 Hz. Das Multiplett im Bereich von 3.64 bis 3.54 ppm wird den Wasserstoffkernen des Linkers H₄–H₇ zugeschrieben und das Signal des Wasserstoffkerns H_N wird auf Grund der Messung in protischen Lösemitteln nicht detektiert. Die Signale der Wasserstoffkerne des *closo*-Dodecaborat-Anions werden durch ¹H{¹¹B}-NMR- und ¹H{¹¹B}-¹¹B{¹H}-HMQC-NMR-Spektren wie folgt zugeordnet: 1.34 B2–6H, 0.97 B7–11H, 0.75 ppm B12H.

Analog zu dem [1-H₃C₂C(O)HN(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻-Anion ergeben sich für das [1-H₃C₂C(O)HN(CH₂)₄O-*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻-Anion ebenfalls drei Signale bei 6.45 (H_{gem}), 6.09 (H_{trans}) und 5.47 ppm (H_{cis}) mit ²J_{HH}- und ³J_{HH}-Kopplungskonstanten von 2.2 und 17.1 Hz, 17.1 und 10.3 Hz und 2.2 und 10.3 Hz. Die zwei Signale bei 3.55 und 3.30 ppm mit ³J_{HH}-Kopplungskonstanten von 5.8 und 6.1 Hz, werden den Wasserstoffkernen H₄ und H₇ des Monoether-Linkers zugeschrieben. Das Quintett bei 1.58 ppm mit einer ³J_{HH}-Kopplung von 6.3 Hz wird den Wasserstoffkernen H₅ und H₆ zugesprochen. Analog zu der vorherigen spektroskopischen Charakterisierung erfolgte diese in protischen Lösemitteln, weswegen das Signal des Wasserstoffkerns H_N nicht detektiert wird. Die Zuordnung der Signale der Wasserstoffkerne des *closo*-Decaborat-Anions wird unterstützt durch ¹H{¹¹B}-NMR- und ¹H{¹¹B}-¹¹B{¹H}-HMQC-NMR-Experimente: 1.43 B2–6H, 1.06 B7–11H, 0.83 ppm B12H.

Tabelle 3.1.5.4.3: ¹H-NMR-Verschiebungen von Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen nach Zählmuster **1** im Vergleich zu *N*-Adamantanacrylamid.

Verbindung	$\delta(^1\text{H})^{[a]}$					
	H _N	H _{trans}	H _{cis}	H _{gem}	H4/H7	H5/H6
1-H ₃ C ₂ C(O)HN-C ₁₀ H ₁₅ ^{[b][73]}	5.50 4.90	6.22 5.52	5.54 5.44	6.03 6.25	-	-
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₃ C ₂ C(O)HN(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O- <i>closo</i> -B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	n.d. 7.72	6.13 5.32	5.53 4.44	6.34 7.07	3.64–3.54 3.38–2.11	
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₃ C ₂ C(O)HN(CH ₂) ₄ O- <i>closo</i> -B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	n.d. 4.41	6.09 6.43	5.47 5.22	6.45 6.02	3.55, 3.00 3.52, 3.12	1.58 1.44

[a] δ in ppm, [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift, [c] *Kat* = [*n*Bu₄N], Cs.

Der Vergleich der experimentellen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zu den allgemein getroffenen Abschätzungen zum Zählmusters **3** zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Einen weiteren Vergleich zu *N*-Adamantanacrylamid liefert Tabelle 3.1.5.4.3. Das Signal von H_{gem} des *N*-Adamantanacrylamids ist um 0.3 bis 0.4 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben, während die Signale von H_{cis} und H_{trans} keine erkennbaren Unterschiede aufweisen.

Die Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen, $[1-H_5C_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]^{2-}$, $[1-H_5C_3O(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]^{2-}$, $[2-H_5C_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{10}H_9]^{2-}$, $[2-H_5C_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{10}H_9]^{2-}$, $[1-H_5C_3HN(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]^{2-}$, $[1-H_5C_3HN(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]^{2-}$, $[2-H_5C_3HN(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{10}H_9]^{2-}$ und $[2-H_5C_3HN(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]^{2-}$ entsprechen dem Zählmusters **4**. Diese unterscheiden sich in Bezug auf ihre 1H -NMR-Spektren nur bezüglich der Signale ihrer Linker (Mono- oder Diether). In Folge dessen wird als Beispiel für Allyl-funktionalisierte *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen auf die beiden Anionen $[1-H_5C_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]^{2-}$ und $[2-H_5C_3HN(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]^{2-}$ eingegangen. Die Verschiebungen und Kopplungskonstanten der übrigen Anionen sind in Tabelle 3.1.5.4.4 aufgelistet.

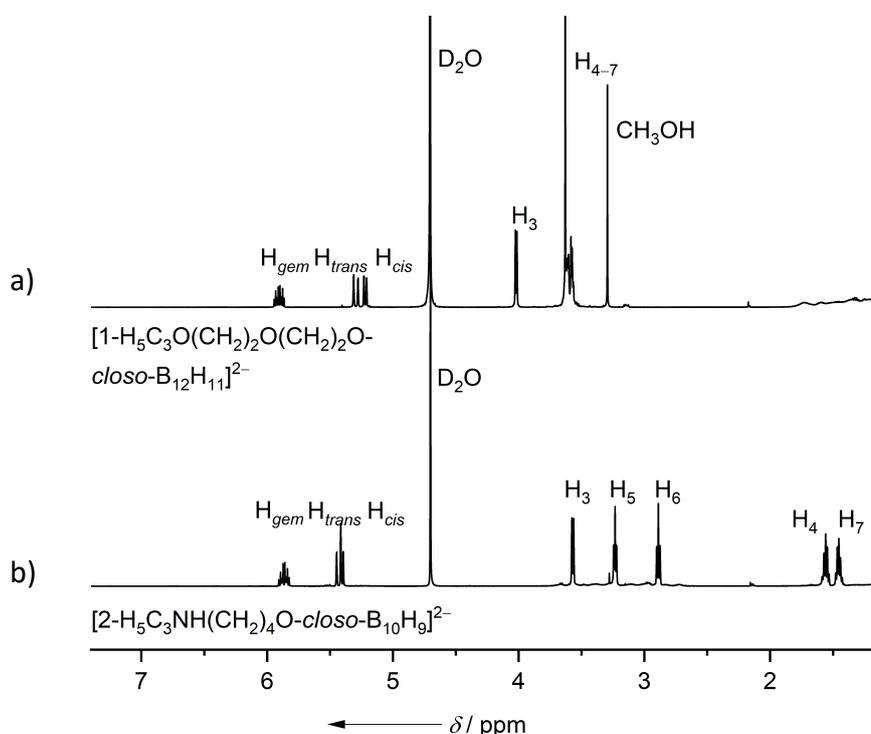


Abbildung 3.1.5.4.2: 1H -NMR-Spektrum des $[1-H_5C_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]^{2-}$ -Anions (a) und des $[2-H_5C_3HN(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]^{2-}$ -Anions (b) in CD_3CN .

Im ^1H -NMR-Spektrum des $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions werden drei Signale bei 5.92 (H_{gem}), 5.26 (H_{trans}) und 5.13 ppm (H_{cis}) detektiert, die $^2J_{\text{HH}}$ - und $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 17.2, 10.4 und 5.6 Hz, 2.0 und 17.2 Hz und 2.0 und 10.4 Hz besitzen. Das Signal bei 4.02 ppm weist Konstanten für die $^3J_{\text{HH}}$ - und $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen von 5.6 und 1.5 Hz auf. Für das Multiplett im Bereich von 3.53 bis 3.40 ppm erfolgt die Zuordnung zu den Wasserstoffkernen H_4 bis H_7 (siehe Abbildung 3.1.5.4.2). Die Signale der Wasserstoffkerne des *closo*-Decaborat-Anions wurden mit Hilfe von $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR- und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektren folgendermaßen zugeordnet: 1.36 B2–6H, 0.99 B7–11H, 0.76 ppm B12H.

Analog zu dem zuvor beschriebenen Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anion, zeigt das $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ -Anion mit 5.86 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 17.2, 10.4$ und 6.7 Hz) für den Wasserstoffkern H_{gem} , mit 5.43 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz und $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz) für den Wasserstoffkern- H_{trans} und mit 5.40 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz und $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz) für den Wasserstoffkern H_{cis} , ähnliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Allyl-Funktion auf. Das Signal bei 3.57 ppm wird den Wasserstoffkernen H_3 zugeordnet und weist eine Kopplungskonstante für $^3J_{\text{HH}}$ von 7.1 Hz auf. Die vier Signale bei 3.20, 2.88, 1.55 und 1.45 ppm werden den Wasserstoffkernen des Linkers H_4 , H_7 , H_5 und H_6 zugeordnet. Diesbezüglich spalten die Signale von H_4 und H_7 in Triplets mit einer Kopplungskonstanten von 6.2 beziehungsweise 6.7 Hz auf. Im Gegensatz dazu spalten die Wasserstoffkerne H_5 und H_6 in Quintetts mit Kopplungskonstanten von 6.9 und 6.5 Hz auf (siehe Abbildung 3.1.5.4.2). Die Signale der Wasserstoffkerne des *closo*-Decaborat-Anions werden mit Hilfe von $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR- und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektren wie folgt zugeordnet: 2.96 B1H, 0.87 B3,5H, 0.44 B7,8H, 0.12 B6,9H und -0.37 ppm B4H. Das Signal des Wasserstoffkern H_N wird wegen der Messung in protischem Lösemittel nicht beobachtet.

Der Vergleich der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen mit $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-C}_{10}\text{H}_{15}$ ist in Tabelle 3.1.5.2.4 gegeben. Hierbei wird keine große Abweichung der Werte beobachtet. Des Weiteren stimmen alle Verschiebungen mit den abgeschätzten Werten für das Zählmuster **4** sehr gut überein.

Tabelle 3.1.5.4.4: ^1H -NMR-Verschiebungen von Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen nach Zählmuster **2** im Vergleich zu $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-C}_{10}\text{H}_{15}$ und den berechneten Werten.

Verbindung	$\delta(^1\text{H})^{[a]}$						
	H_N	H_trans	H_cis	H_gem	H3	H4/H7 ^[d]	H5/H6 ^[d]
$1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-C}_{10}\text{H}_{15}$ ^{[b][76]}	5.77 4.72	5.14 5.31	5.10 5.19	5.83 6.01	3.85 2.89	-	-
<i>Kat</i> ₂ [$1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}$ <i>closo</i> - $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$] ^[b,c]	-	5.26 5.12	5.13 4.88	5.92 6.39	4.02 4.00	3.53–3.40	
<i>Kat</i> ₂ [$1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}$ <i>closo</i> - $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$] ^[b,c]	-	5.26 5.07	5.11 4.83	5.92 6.44	4.06 3.96	3.60 3.53	1.60
<i>Kat</i> ₂ [$1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}$ <i>closo</i> - $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$] ^[b,c]	n.d. 5.13	5.20 5.14	5.08 4.88	5.94 6.10	3.25 3.52	3.51	2.70
<i>Kat</i> ₂ [$1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}$ <i>closo</i> - $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$] ^[b,c]	n.d. 5.41	5.19 5.07	5.02 4.83	5.93 6.14	3.24 3.50	3.36 2.56	1.45
<i>Kat</i> ₂ [$2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}$ <i>closo</i> - B_{10}H_9] ^[b,c]	-	5.26 5.11	5.19 4.85	5.87 6.35	3.98 3.91	3.58–3.30	
<i>Kat</i> ₂ [$2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}$ <i>closo</i> - B_{10}H_9] ^[b,c]	-	5.26 4.99	5.19 4.74	5.87 6.46	3.96 3.97	3.44 3.22	1.45 1.35
<i>Kat</i> ₂ [$2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}$ <i>closo</i> - B_{10}H_9] ^[b,c]	n.d. 4.99	5.44 4.76	5.41 4.63	5.84 7.48	3.59 3.89	3.62 3.10	3.45 3.35
<i>Kat</i> ₂ [$2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}$ <i>closo</i> - B_{10}H_9] ^[b,c]	n.d. 5.21	5.43 4.99	5.40 4.74	5.86 6.15	3.57 3.50	3.20 2.88	1.55 1.45

[a] δ in ppm, [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift, [c] *Kat* = [*n*Bu₄N], Cs, [d] Berechnete Verschiebungen aus Gründen der Übersicht nicht angegeben.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung

Analog zu der ^1H -NMR-spektroskopischen Charakterisierung, wird das $[1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C(O)HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion auch in Bezug auf die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gemäß dem Zählmuster **3** behandelt. Hierbei werden den drei Signalen bei 124.2, 132.3 und 165.3 ppm die Kohlenstoffkerne C1, C2 und C3 zugeordnet. Ebenfalls werden die Signale bei 71.0, 68.5, 67.7 und 67.5 ppm detektiert, die den Kohlenstoffkernen des Linkers C4, C5, C6 und C7 zugeschrieben werden.

Für das $[1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C(O)HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion gilt eine analoge Betrachtung. Dieses liefert drei Signale für die Allyl-Funktion bei 168.4, 130.2 und 126.9 ppm, die den Kohlenstoffkernen C3, C2 und C1 zugeordnet werden. Für die Kohlenstoffkerne des Linkers werden Signale bei 68.9 und 51.5 ppm für C4 und C7, sowie bei 28.9 und 24.9 ppm für C5 und C6 detektiert.

Die dem Zählmuster **4** entsprechenden Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen unterscheiden sich bezüglich ihrer Signale des Linkers im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, da dieser entweder als Mono- oder Diether vorliegen. Als Beispiele für die zwei möglichen Fälle werden die Anionen $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ und $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ näher betrachtet. Für die Allyl-Funktion des $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions werden drei Signale bei 133.7, 118.6 und 71.7 ppm beobachtet, die den Kohlenstoffkernen C2, C1 und C3 zugeordnet werden. Für den Linker werden vier Signale im Bereich von 71.1 bis 67.6 ppm beobachtet, die C4 bis C7 zugeschrieben werden. Eine exaktere Zuordnung der Signale war in diesem Fall nicht möglich (siehe Tabelle 3.1.5.4.5).

Tabelle 3.1.5.4.5: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen nach Zählmuster **2** im Vergleich zu $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-C}_{10}\text{H}_{15}$.

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})^{[a]}$				
	C1	C2	C3	C4/C5/C6/C7 ^[d]	
$1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC}(\text{O})\text{-C}_{10}\text{H}_{15}^{[b][76]}$	115.9 <i>120.1</i>	134.6 <i>146.3</i>	40.6 <i>44.5</i>	-	
<i>Kat</i> ₂ $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b,c]}$	118.6 <i>114.4</i>	133.7 <i>150.3</i>	71.7 <i>77.2</i>	71.1, 69.4, 68.8, 67.6 <i>82.7, 76.7, 71.8, 68.7</i>	
<i>Kat</i> ₂ $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b,c]}$	118.5 <i>114.5</i>	133.6 <i>150.6</i>	71.9 <i>56.3</i>	71.2, 69.8, 69.3, 68.7 <i>82.8, 74.1, 68.5, 56.2</i>	
<i>Kat</i> ₂ $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[b,c]}$	115.5 <i>114.1</i>	136.8 <i>150.6</i>	72.7 <i>77.1</i>	69.5, 67.9, 51.5, 48.3 <i>80.6, 77.0, 72.2, 71.2</i>	
<i>Kat</i> ₂ $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[b,c]}$	123.4 <i>106.6</i>	127.8 <i>159.2</i>	71.2 <i>61.3</i>	70.0, 65.1, 49.3, 46.1 <i>81.5, 76.4, 76.3, 58.4</i>	
	C1	C2	C3	C4/C7 ^[d]	C5/C6 ^[d]
<i>Kat</i> ₂ $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b,c]}$	118.2 <i>113.0</i>	133.9 <i>151.6</i>	71.5 <i>77.1</i>	70.3, 69.1 <i>81.3, 71.7</i>	27.2, 25.3 <i>34.8, 30.8</i>
<i>Kat</i> ₂ $[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]^{[b,c]}$	118.2 <i>113.2</i>	133.9 <i>151.8</i>	71.3 <i>59.6</i>	71.2, 70.3 <i>72.1, 59.4</i>	27.2, 25.2 <i>37.3, 32.2</i>
<i>Kat</i> ₂ $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[b,c]}$	115.7 <i>111.7</i>	136.6 <i>152.8</i>	68.4 <i>76.9</i>	51.5, 48.8 <i>81.2, 75.4</i>	28.3, 24.3 <i>32.9, 30.2</i>
<i>Kat</i> ₂ $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{[b,c]}$	123.3 <i>112.0</i>	127.9 <i>153.0</i>	70.9 <i>59.7</i>	49.3, 46.7 <i>75.6, 59.2</i>	28.2, 23.4 <i>35.6, 31.3</i>

[a] δ in ppm, [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift, [c] *Kat* = [*n*Bu₄N], Cs, [d] genauere Zuordnung nicht möglich.

Entsprechend werden auch die Kohlenstoffkerne des $[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ -Anions zugeordnet. Hierbei werden die drei Signale bei 127.9, 123.3 und 70.9 ppm den Kohlenstoffkerne der Allyl-Funktion C2, C1 und C3 zugewiesen. Für die Signale bei 49.3 und 46.7 ppm erfolgt die Zuordnung der Signale zu C4 und C7 des Linkers und für die Signale bei 28.2 und 23.4 ppm zu C5 und C6 des Linkers. Auch in diesem Fall war eine exaktere Zuordnung der Signale nicht möglich (siehe Tabelle 3.1.5.4.5).

IR-spektroskopische Charakterisierung

In Abbildung 3.1.5.4.3 sind als Beispiele die IR-Spektren von $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$, $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$, $\text{Cs}_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ und $\text{Cs}_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ abgebildet. Die Valenzschwingungen der Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen unterscheiden sich nur gering, was anhand der Daten in Tabelle 3.1.5.4.6 zu erkennen

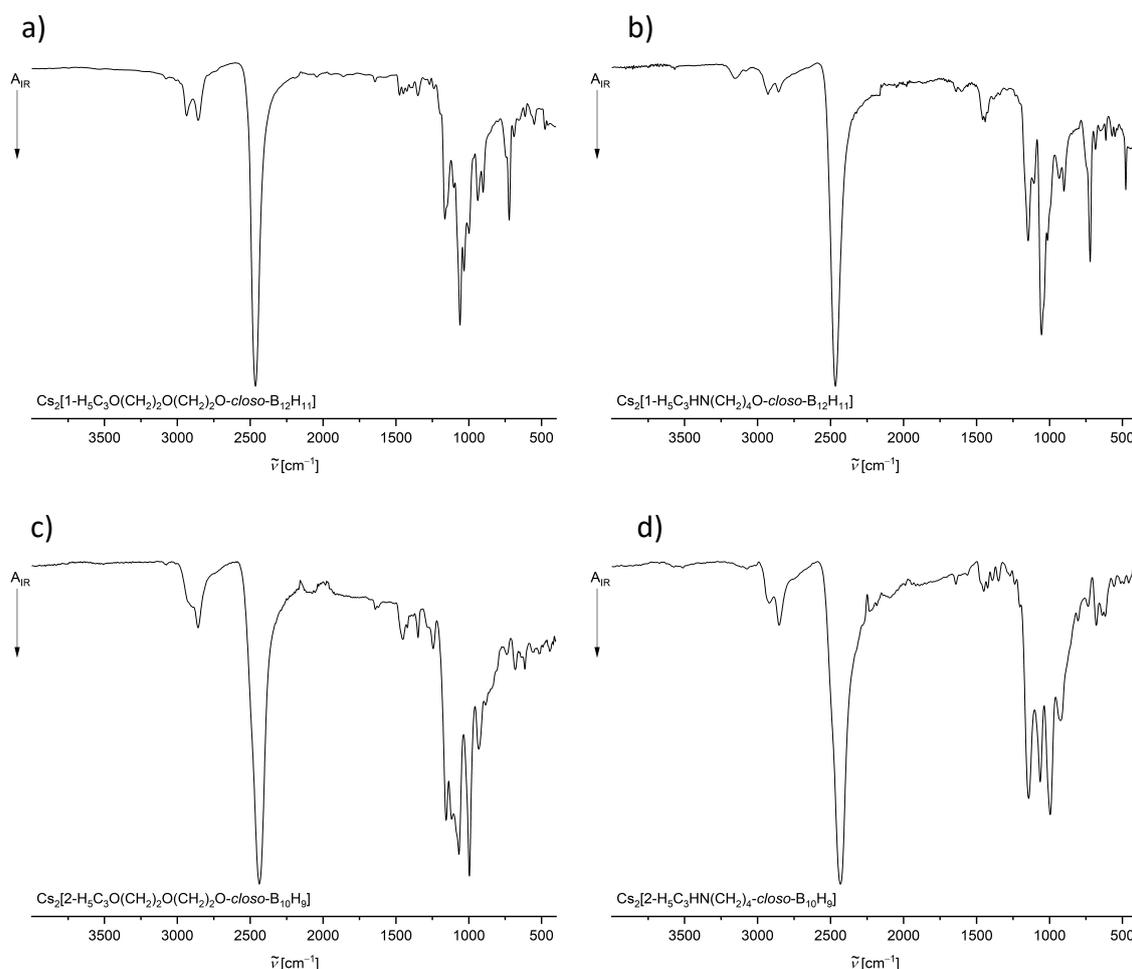


Abbildung 3.1.5.4.3: IR-Spektrum von $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ (a), $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ (b), $\text{Cs}_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ (c) und $\text{Cs}_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ (d).

ist. Für $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ wird bei 3074 cm^{-1} eine schwache Bande detektiert, die der $=\text{C-H}$ -Valenzschwingung zugeordnet wird. Im Gegensatz dazu werden für die C–H-, B–H- und C=C-Valenzschwingung starke Banden bei 2959 beziehungsweise 2870, 2480 und 1474 cm^{-1} beobachtet. Im Vergleich zu $\text{Cs}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ weist diese Verbindung im IR-Spektrum eine zusätzliche N–H-Valenzschwingung bei 3151 cm^{-1} auf, während die übrigen Valenzschwingungen im selben Bereich und bei gleicher Stärke liegen. Auch der an das *closo*-Decaborat-Anion gebundene Ether hat keine Auswirkung auf die

Tabelle 3.1.5.4.6: Wellenzahlen der ausgewählten Valenzschwingungen der Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen im Vergleich zu den berechneten Valenzschwingungen.

Verbindung	Wellenzahl der Valenzschwingung ^[a]					
	NH	=CH	CH	BH	C=O	C=C
1-H ₃ C ₂ C(O)HN-C ₁₀ H ₁₅ ^{[b][73]}	3250	3066	2902, 2854	-	1653	1555
	3621	3213	3028, 2994	-	1671	1531
1-H ₅ C ₃ HNC(O)-C ₁₀ H ₁₅ ^{[b][76]}	3299	3082	2899, 2848	-	1631	1541
	3644	3123	3025, 2990	-	1714	1536
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₃ C ₂ C(O)HN(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O-closo-B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	3360	3059	2959, 2875	2463	1666	1469
	3452	3151.	3042, 2981	2530	1663	1433
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₃ C ₂ C(O)HN(CH ₂) ₄ O-closo-B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	3379	3079	2959, 2873	2462	1663	1472
	3619	3140	3008, 2908	2520	1728	1676
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₅ C ₃ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O-closo-B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	-	3074	2959, 2870	2480	-	1474
	-	3120	2983, 2942	2516	-	1464
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₅ C ₃ O(CH ₂) ₄ O-closo-B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	-	3081	2938, 2872	2463	-	1477
	-	3118	2958, 2915	2518	-	1460
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₅ C ₃ HN(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O-closo-B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	3294	3074	2956, 2872	2466	-	1469
	3491	3105	2975, 2961	2516	-	1490
<i>Kat</i> ₂ [1-H ₅ C ₃ HN(CH ₂) ₄ O-closo-B ₁₂ H ₁₁] ^[b,c]	3151	3077	2959, 2873	2460	-	1470
	3494	3105	2913, 2856	2518	-	1487
<i>Kat</i> ₂ [2-H ₅ C ₃ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O-closo-B ₁₀ H ₉] ^[b,c]	-	3081	2958, 2872	2438	-	1473
	-	3119	2974, 2923	2485	-	1463
<i>Kat</i> ₂ [2-H ₅ C ₃ O(CH ₂) ₄ O-closo-B ₁₀ H ₉] ^[b,c]	-	3085	2957, 2871	2438	-	1478
	-	3198	2957, 2886	2483	-	1483
<i>Kat</i> ₂ [2-H ₅ C ₃ HN(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O-closo-B ₁₀ H ₉] ^[b,c]	3208	3066	2958, 2871	2438	-	1470
	3426	3102	2997, 2924	2515	-	1452
<i>Kat</i> ₂ [2-H ₅ C ₃ HN(CH ₂) ₄ O-closo-B ₁₀ H ₉] ^[b,c]	n.d.	3083	2938, 2872	2463	-	1477
	3490	3105	3000, 2886	2484	-	1480

[a] in $[\text{cm}^{-1}]$, [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift, [c] *Kat* = [*n*Bu₄N], Cs:

einzelnen Valenzschwingungen. Ein Vergleich mit den berechneten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung, wobei erneut eine große Abweichung der berechneten N–H-Valenzschwingung zu der experimentellen Schwingung auffällt. Diese ist auf die Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, die in der DFT-Rechnung nicht berücksichtigt wurden.

Einkristallstrukturanalysen

Langsames Einengen einer Lösung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ in Dichlormethan ergab Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die erhaltenen Daten sind allerdings aufgrund der hohen Mosaizität des Kristalls von schlechter Qualität, weshalb eine Diskussion wenig sinnvoll ist. Analog wurden auch Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, von $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-H}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ erhalten. Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$. In beiden Strukturen werden intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Amin und einem etherischen Sauerstoffatom beobachtet (siehe Abbildung 3.1.5.4.4). Die entsprechenden N–H...O-Abstände in $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-H}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ liegen

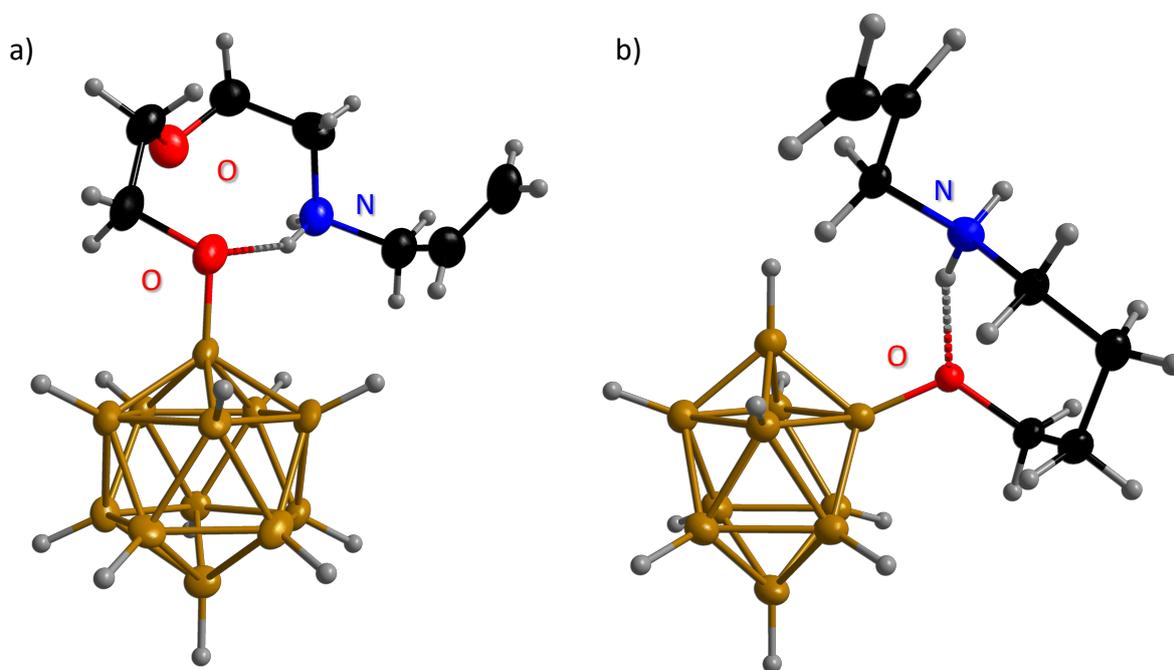


Abbildung 3.1.5.4.4: Molekülstruktur von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ (a) und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-H}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ (b) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

mit 1.851(8) Å beziehungsweise 2.697(2) Å in dem zu erwartenden Bereich.^[66] Ein Vergleich der Atomabstände ist in Tabelle 3.1.5.4.7 dargestellt und zeigt keine Besonderheiten auf. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Diskussion dieser verzichtet.

Tabelle 3.1.5.4.7: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ (**1**) und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-H}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-}closo\text{-B}_{10}\text{H}_9]$ (**2**).

Atomabstände ^[a]	Verbindung	
	1 ^[b]	2 ^[b]
B1–B (obere Spitze)	1.784(9) <i>1.789</i>	1.701(2) <i>1.699</i>
B–B (oberer Ring)	1.786(8) <i>1.787</i>	1.816(2) <i>1.842</i>
B–B (Mitte)	1.783(9) <i>1.783</i>	1.822(2) <i>1.825</i>
B–B (unterer Ring)	1.784(8) <i>1.787</i>	1.841(2) <i>1.838</i>
B10/12–B (untere Spitze)	1.781(8) <i>1.786</i>	1.701(2) <i>1.701</i>
B–O	1.474(7) <i>1.464</i>	1.461(2) <i>1.462</i>
C–O	1.426(8) <i>1.410</i>	1.427(1) <i>1.394</i>
C–C	1.515(7) <i>1.517</i>	1.524(2) <i>1.525</i>
C–N	1.487(7) <i>1.464</i>	1.491(2) <i>1.467</i>
C=C	1.299(9) <i>1.3301</i>	1.322(2) <i>1.331</i>
NH···O	2.639(4)	1.851(8)
NH···O	3.418(7)	2.697(2)

[a] in [Å], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

3.2 Oberflächenmodifizierung von Chromatographiematerialien

3.2.1 Einleitung

Chromatographiematerialien

Bei dem verwendeten Chromatographiematerial handelt es sich um Eshmuno[®], das durch Oberflächenmodifikation einen breiten Anwendungsbereich in der Affinitäts- und Ionenaustauschchromatographie besitzt. Diesbezüglich besteht die Matrix dieses Materials aus hydrophilen Polyvinylethern, die eine durchschnittliche Partikelgröße von 50 μm besitzen.^[93] Eine lichtmikroskopische Aufnahme der Partikel unter 10- und 50-facher Vergrößerung ist in Abbildung 3.2.1.1 dargestellt. Zu sehen ist die runde Form, die für die Anwendung in der Chromatographie von entscheidender Bedeutung ist. Um diese Beschaffenheit nach der Modifikation aufrecht zu erhalten, muss in allen Schritten der Modifikation das Zermahlen der Partikel durch Reibung vermieden werden.

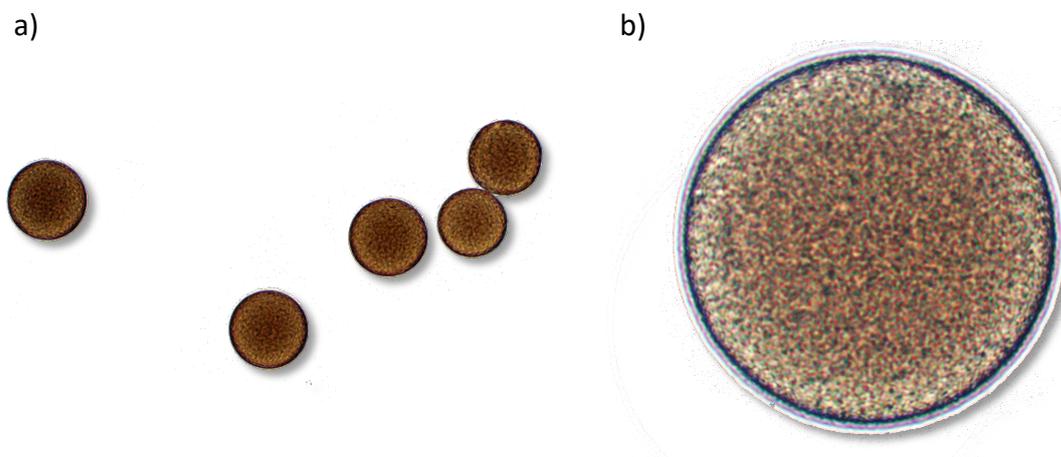
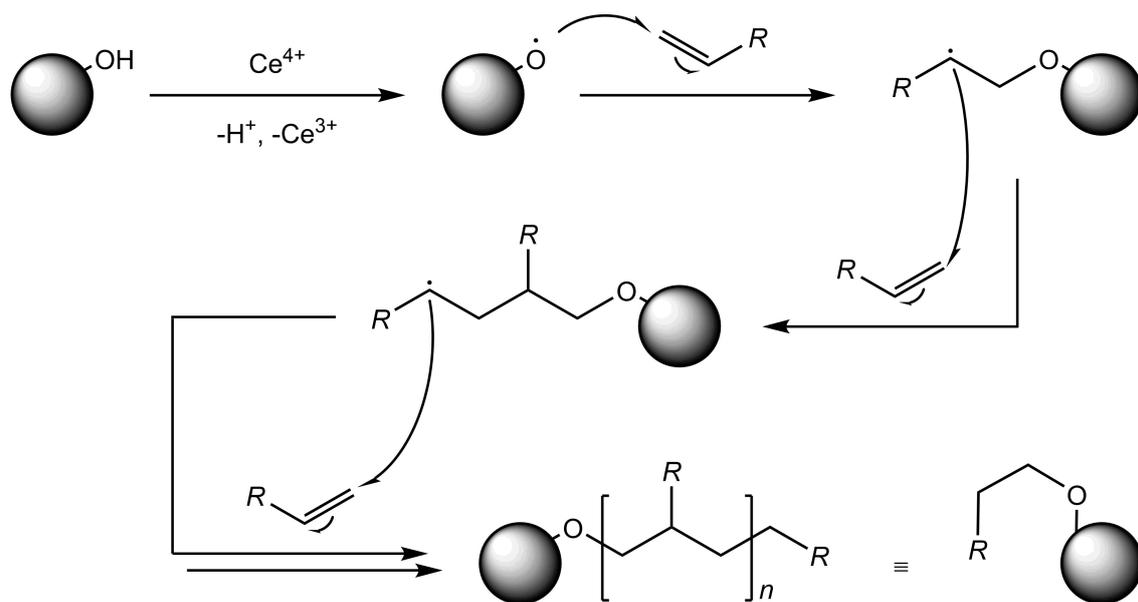


Abbildung 3.2.1.1: Eshmuno[®] unter 10- (a) und 50-facher (b) Vergrößerung.

Das gängigste Bindungsmuster für Eshmuno[®] modifizierte Materialien und deren Synthese ist in Schema 3.2.1.1 dargestellt. Eshmuno[®] besitzt auf der Oberfläche frei zugängliche Alkohol-Funktionen, die durch Graft-Polymerisation zu Ether-Funktionen umgebaut werden.^[94] Diese Reaktion lässt sich in die klassischen drei Schritte einer radikalischen Polymerisation unterteilen: Startreaktion, Kettenreaktion und Abbruchreaktion. In der Startreaktion wird durch Zugabe von Ammoniumcernitrat ein Elektron, durch einen Single-Elektron-Transfer, von dem Alkohol auf Cer(IV) übertragen und ein Sauerstoff-Radikal sowie Cer(III) gebildet. Dieses Radikal greift an der Doppelbindung eines allylischen Moleküls

an, was zu der Ausbildung eines Ethers und eines organischen Radikals führt. In der Kettenreaktion wird durch den sich wiederholenden Angriff des gebildeten organischen Radikals an die Doppelbindung weiterer allylischer Moleküle tentakelartige Strukturen ausgebildet. Erst durch die Kombination zweier Radikale, oder der Übertragung des Elektrons auf das Reaktionsmedium (Wasser), kommt es zur Abbruchreaktion.^[95] Auf Grund der einfacheren Darstellung, wird wie in Schema 3.2.1.1 gezeigt, nur der Grundbaustein eines Tentakels dargestellt.^[47, 96, 97]

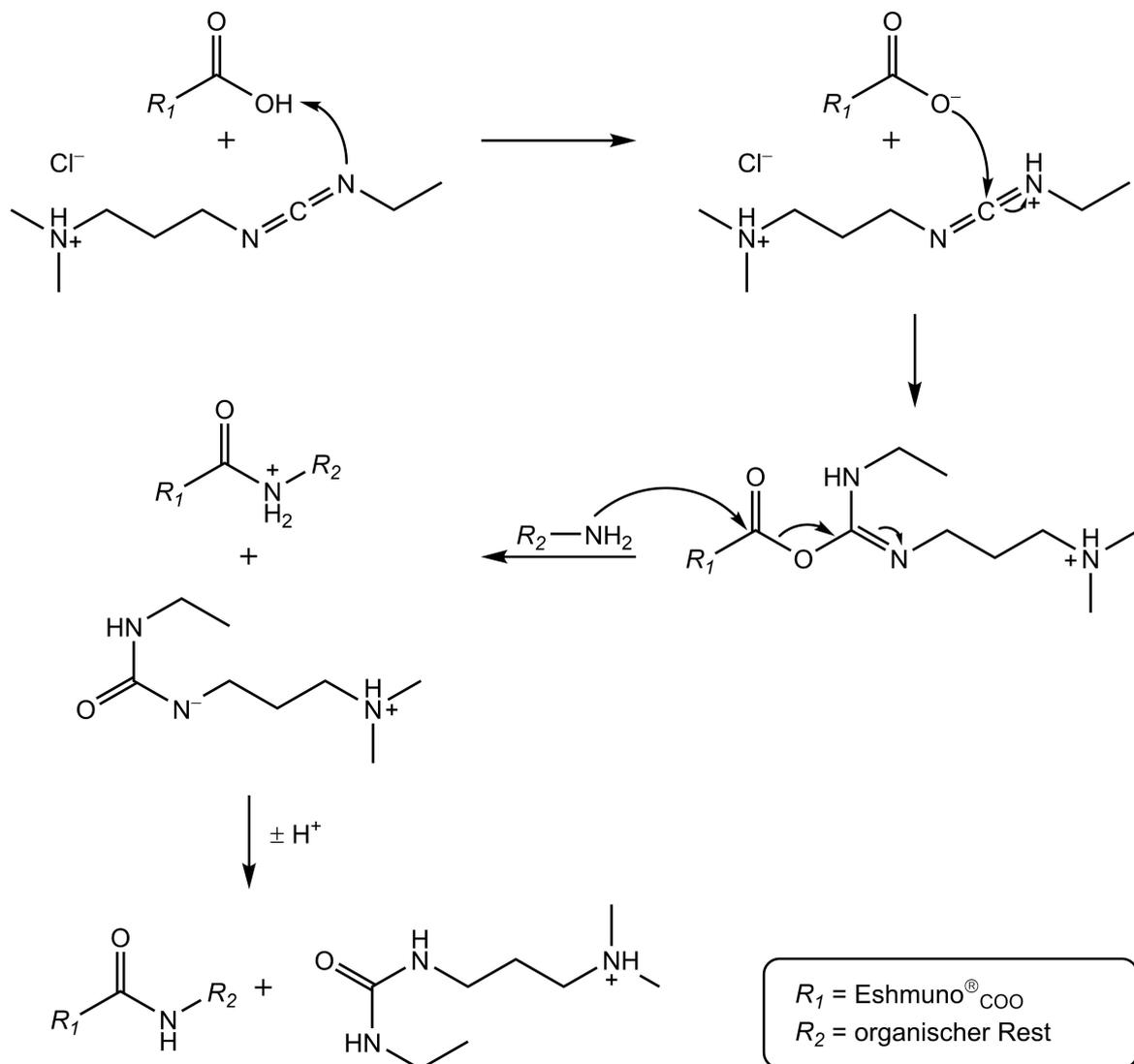


R = organischer Rest

Schema 3.2.1.1: Reaktionsschema der Graft-Polymerisation.^[94]

Sollte diese Syntheseroute keine Möglichkeit darstellen, so kann dieses Bindungsmuster alternativ über einen Zwei-Stufen-Prozess erfolgen. Hierbei erfolgt im ersten Schritt der Aufbau der Tentakelstrukturen mit Hilfe von Acrylsäure, was zur Bildung eines Materials mit freien Carbonsäure-Gruppen auf der Oberfläche führt. Dieses wird im folgenden Eshmun[®]_{COO} genannt. In einem zweiten Schritt erfolgt die Funktionalisierung der Carbonsäure-Gruppen zu Amiden, durch die Verwendung von Carbodiimiden. Hierbei findet vor allem EDC als Hydrochlorid-Salz Anwendung, da dieses die benötigte Löslichkeit in Wasser aufweist. In Schema 3.2.1.2 ist der Reaktionsmechanismus dieser Amid-Bildung dargestellt. Die Deprotonierung der Carbonsäure führt zu einem nukleophilen Angriff des Sauerstoffatoms an das elektrophile Kohlenstoffatom des Carbodiimides und der Ausbildung eines

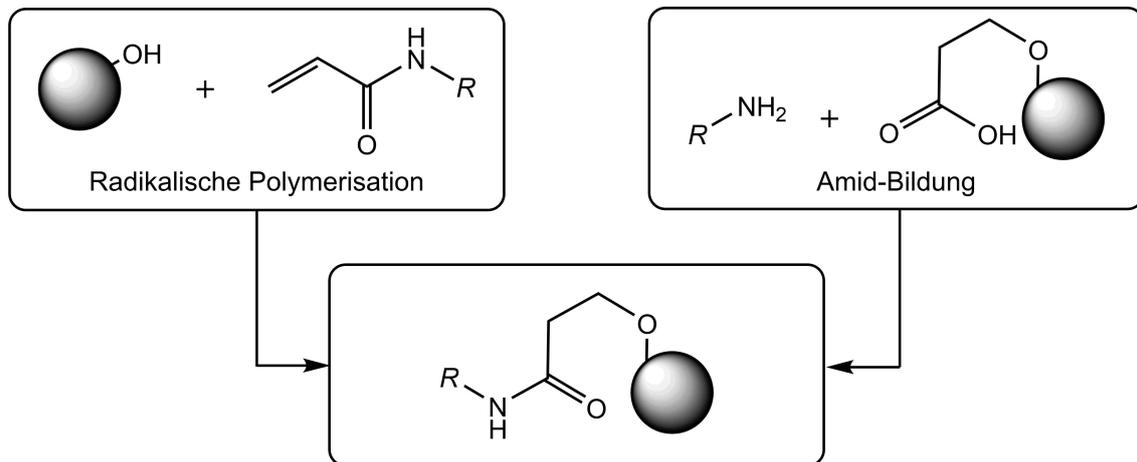
O-Acylisoharnstoffes. Durch den nukleophilen Angriff einesamins wird das Harnstoffderivat des EDCs abgespalten und eine Amid-Bindung gebildet.^[47, 98-100]



Schema 3.2.1.2: Reaktionsschema der Amid-Bindung durch EDC.^[100]

Die Verwendung der in Kapitel 3.1 synthetisierten Adamantane und *closo*-Borcluster in den verschiedenen Oberflächenmodifizierungsmethoden ergibt keine strukturellen Unterschiede in den resultierenden Bindungsmustern der Eshmuno[®] Materialien. Dies basiert auf der in Kapitel 3.1 verwendeten Syntheseroute der Allyl-funktionalisierten *closo*-Cluster, die stets durch die Umsetzung von Acrylsäurechlorid mit den jeweiligen Aminen dargestellt wurden. Somit unterscheiden sich die beiden Graft-Methoden nur in dem Zeitpunkt, in dem die Amid-Bindung gebildet wird (siehe Abbildung 3.2.1.2). Hierbei weisen die erhaltenen Tentakeln in ihrem Bindungsmuster nur Ether- und Amid-Bindungen auf, die eine hohe Säure-

und Basenstabilität besitzen. Dies ist besonders für die Verwendung als Chromatographiematerial in der Biochemie wichtig, da verschiedene Prozesse durch den pH-Wert gesteuert werden und somit eine Stabilität in einem pH-Fenster gegeben sein muss.^[38]



R = Adamantan, *closo*-Borcluster oder über einen Linker gebundene *closo*-Borcluster

Abbildung 3.2.1.2: Resultierendes Bindungsmuster der radikalischen Polymerisation und der Amid-Bildung.

Neben den Eshmun[®] und dem Eshmun[®]_{COO} Material kam auch das Material Eshmun[®]_{Epoxy} zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um dieselbe Matrix, bestehend aus hydrophilen Polyvinylethern, die auf der Oberfläche freie Epoxy-Gruppen besitzt. Diese werden nukleophil von Amin-funktionalisierten Derivaten angegriffen und vollziehen somit eine Oberflächenmodifizierung. Die aufgetragene Menge an Epoxy-Gruppen auf der Matrix konnte nicht durchgehend sichergestellt werden, was zu einem verminderten Interesse an diesem Material führt.

Dynamische Bindungskapazität

Die dynamische Bindungskapazität eines Materials beschreibt die Fähigkeit ein Protein, welches sich in einer mobilen Phase befindet, zu adsorbieren und durch anschließende Veränderung der mobilen Phase dieses zu eluieren. Die Messung der dynamischen Bindungskapazität wird in einer gepackten Säule durchgeführt und wird in die vier Phasen Beladung, Waschung, Elution und Reinigung unterteilt, welche in Abbildung 3.2.1.3 dargestellt sind. Die Beladung mit dem Protein erfolgt mit einer mobilen Phase, in der das Protein gelöst

ist und wird für beendet erklärt, wenn ein Durchbruch von 10% der Konzentration der Protein-Lösung detektiert wird. Ist dieser Wert erreicht, wird durch den Waschvorgang mit derselben mobilen Phase, jedoch ohne gelöstes Protein, nicht gebundenes Protein von dem Material entfernt. Durch die Variation der mobilen Phase wird im dritten Schritt möglichst quantitativ das Protein von der Säule entfernt. Durch Verwendung einer alkalischen Lösung wird im vierten Schritt, durch Denaturierung, eine Reinigung der Säule von nicht eluierten Proteinen bewirkt, was jedoch auch zu einer Passivierung der Bindungsstelle mit denaturiertem Protein führen kann. Diese vier Phasen werden als ein Run bezeichnet, wobei eine Messung der dynamischen Bindungskapazität eines Materials stets aus drei Runs besteht. Dies ermöglicht eine Aussage über die Konstante der dynamischen Bindungskapazität eines Materials.^[34, 101, 102]

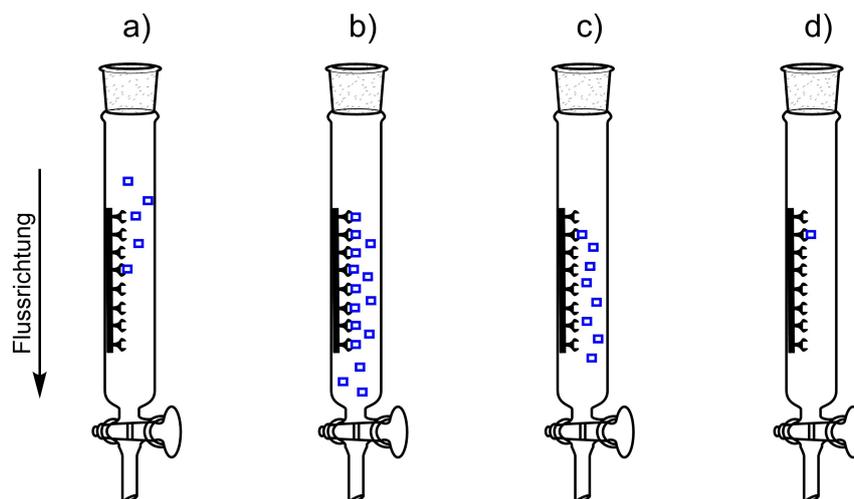


Abbildung 3.2.1.3: Schematische Darstellung der Beladung (a), der Waschung (b), der Elution (c) und der Reinigung (d).^[34]

Auf Grund der hohen Absorptionsfähigkeit von Proteinen im ultravioletten Spektrum wird der Verlauf jeder Messung per UV-Vis-Spektroskopie bei 280 nm verfolgt und ist für ein ideales Material in Abbildung 3.2.1.4 dargestellt.^[103] Hierbei ist zu erkennen, dass jeder der vier Schritte erfolgreich abgeschlossen wurde, die Elution vollständig ist und bei der Reinigung der Säule kein Proteine in der Reinigungs-Lösung vorhanden ist. Auch wird mit Hilfe der Extinktion (E) des UV-Vis-Spektrometers bei 280 nm die Konzentration der angesetzten und gesammelten Protein-Lösungen (c_{PL}) ermittelt. Durch die Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes wird die Konzentration der jeweiligen Lösungen nach Gleichung 3.2.1.1 bestimmt, wobei der spezifische Extinktionskoeffizient (ϵ) des jeweiligen Proteins und die Küvettendicke (1 cm) bekannt sein müssen.

$$c_{PL} = \frac{E_{280nm}}{\varepsilon}$$

Gleichung 3.2.1.1: Berechnung der Konzentration von Protein-Lösungen.

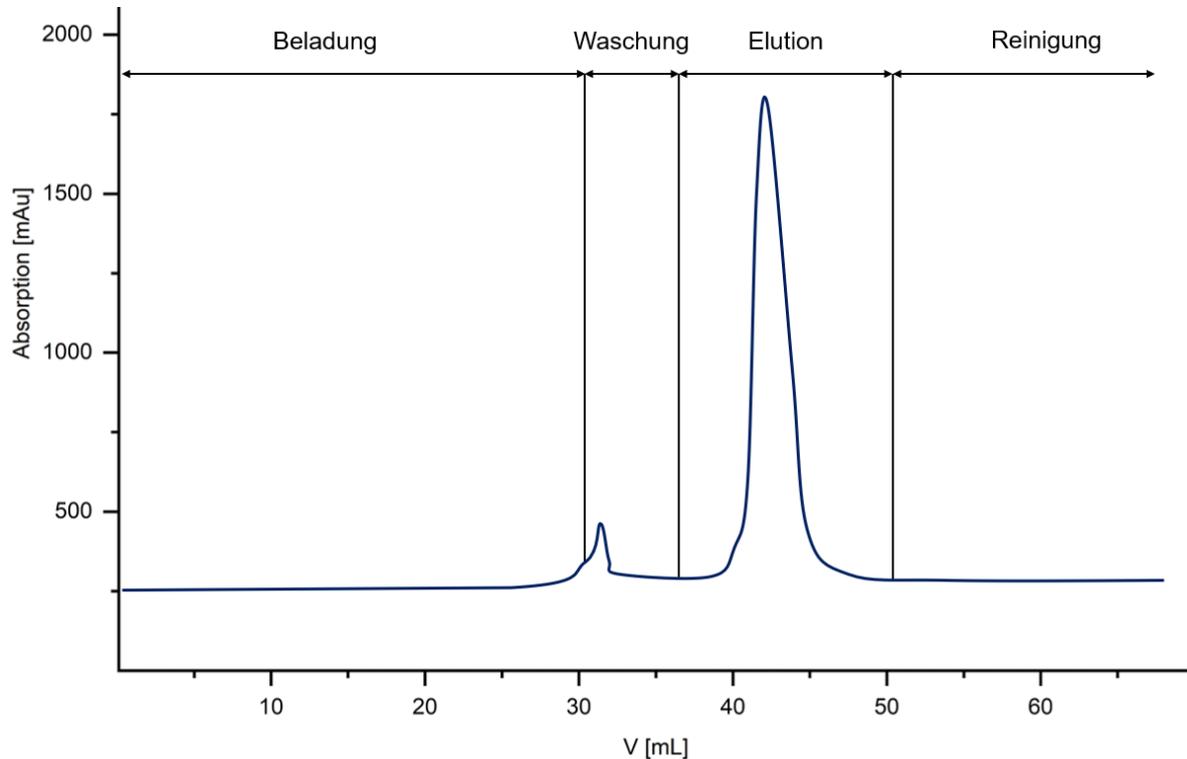


Abbildung 3.2.1.4: Ideales UV-Vis-Profil einer Messung der dynamischen Bindungskapazität.

Ausgehend von den Konzentrationen der verschiedenen Protein-Lösungen werden die Mengen (m_p) an aufgetragenem Protein, herunter gewaschenem Protein und eluiertem Protein berechnet. Hierfür wird das Volumen der jeweiligen Lösungen (V_{pL}) bestimmt und die Menge (m_p) an Protein durch Formel 3.2.1.2 berechnet.

$$m_p = V_{pL} \times c_{pL}$$

Gleichung 3.2.1.2: Berechnung der Protein-Menge.

Aus der Differenz der Menge an aufgetragenem Protein zu der Menge an heruntergewaschenem Protein wird die effektive Beladung bestimmt. Dieser Wert stellt die tatsächliche Menge an aufgetragenem Protein dar und dient als Vergleichswert zwischen zwei Säulen. Im Gegensatz dazu gibt die Wiederfindungsrate den wirtschaftlichen Nutzen des Materials an und wird aus der Summe der Menge an herausgewaschenem Protein (m_w) und eluiertem Protein (m_e) geteilt durch die Menge an aufgetragenem Protein (m_a) berechnet

(siehe Gleichung 3.2.1.3). Eine hohe Wiederfindungsrate deutet in diesem Zusammenhang auf ein wirtschaftliches Material hin.^[99, 104]

$$W = \frac{m_W + m_E}{m_A}$$

Gleichung 3.2.1.2: Berechnung der Wiederfindungsrate.

Bovin-Albumin-Serum Fraktion V

Für die Messung der dynamische Bindungskapazität kommt das Protein Bovin-Albumin-Serum Fraktion V zum Einsatz, das aus dem Blutplasma des Rindes gewonnen wird und als Dimer vorliegt (siehe Abbildung 3.2.1.5).^[105]

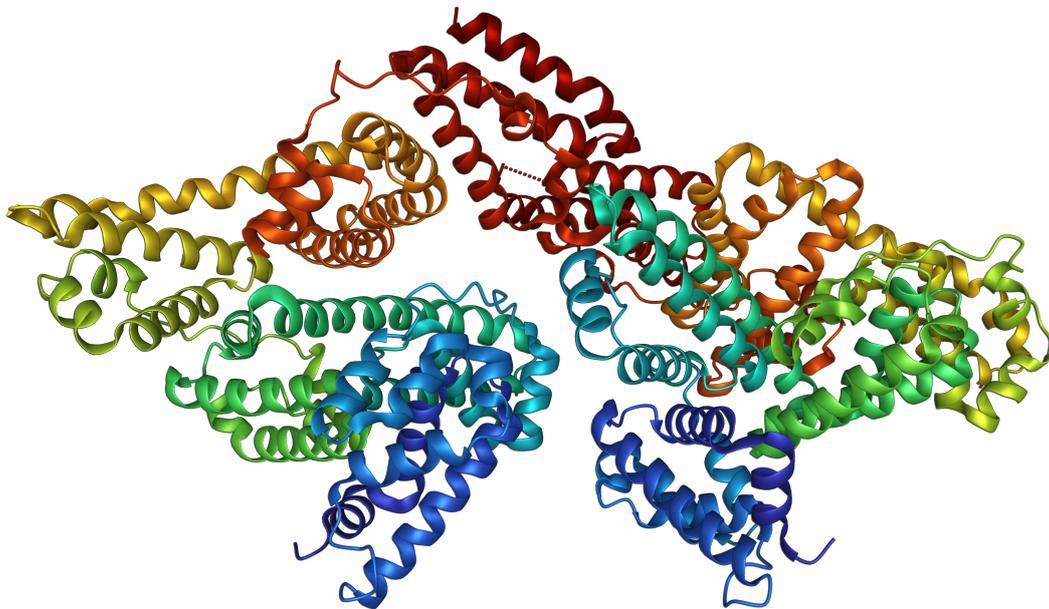


Abbildung 3.2.1.5: Molekülstruktur von Bovin-Albumin-Serum Fraktion V.^[105]

Im Plasma ist es in diesem Zusammenhang das häufigste vorkommende Protein und besitzt eine hohe Bindungskapazität sowohl für polare Stoffe (H_2O , Ca^{2+} , Na^+), als auch für weniger polare Stoffe wie Fettsäuren, Hormone und verschiedene Arzneistoffe. Seine Hauptaufgabe ist die Regulation des kolloidosmotischen Drucks im Blut.^[106] Infolge der daraus resultierenden großen Anwendungsbereiche in der biochemischen und pharmazeutischen Industrie ist eine kostengünstige Isolierung von großem Interesse. Dies kann möglicherweise durch Affinitätschromatographie erfolgen, bei der die Bindungsaffinität des Bovin-Albumin-Serum Fraktion V an *closo*-Borcluster Anwendung findet. Grundlage dieser Idee sind einerseits

Untersuchungen der Bindungsaffinität von *closo*-Dodecaborat-Anionen, Carboranen und Dicarbollidecobaltate gegenüber Bovin-Albumin-Serum Fraktion V, bei denen für die Dicarbollidecobaltate die stärksten Wechselwirkungen zu dem Protein beobachtet werden (siehe Abbildung 3.2.1.6). In diesem Zusammenhang werden van-der-Waals-Wechselwirkungen der hydrophoben Proteinhohlräume zu dem lipophilen Metallacarborancluster als Ursache der Bindungsaffinität ermittelt.^[28, 107, 108]

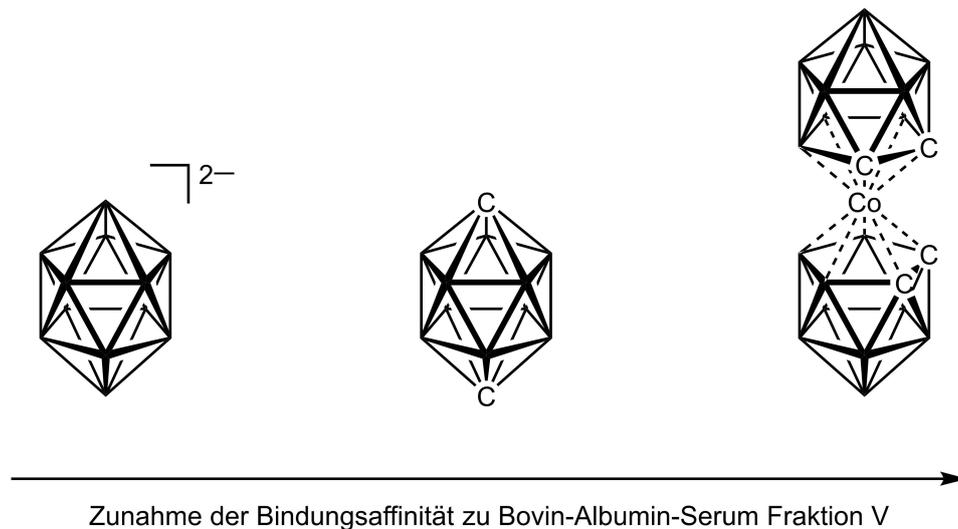


Abbildung 3.2.1.6: Vergleich der Bindungsaffinität von *closo*-Dodecaborat-Anionen, Carboranen und Dicarbollidecobaltate zu Bovin-Albumin-Serum Fraktion V.^[107]

Des Weiteren existieren theoretische Bindungsmodelle, die für das Human-Albumin-Serum eine Bindungsaffinität an Dicarba-*closo*-dodecaborate vorhersagen. Auf Grund der Homologie von 75.8% des humanen Serum-Albumin gegenüber Bovin-Albumin-Serum Fraktion V finden diese theoretischen Arbeiten auch Anwendung bei Bovin-Albumin-Serum Fraktion V. Neben diesen Eigenschaften wird die Bindungskapazität des Vergleichsmaterials Capto™ Blue bezüglich Bovin-Albumin-Serum Fraktion V angegeben.^[27, 109-111]

Capto™ Blue

Das seit längerem im Handel verfügbare Capto™ Blue von GE Healthcare Life Science dient als Vergleichsreferenz für die synthetisierten Eshmuno® Materialien. Im Vergleich zu Eshmuno® besteht die Matrix von Capto™ Blue aus hochvernetzter Agarose. An dieser ist über eine Ether- und Amin-Bindung ein 1,3,5-Triazin gebunden. Dieses ist an den Positionen 2 und 4 weiter funktionalisiert und ist in Abbildung 3.2.1.7 dargestellt. Hierbei werden die genauen Reste am Triazin vom Hersteller nicht weiter angegeben. Des Weiteren besitzt Capto™ Blue

bei einer Ligandendichte von 11 bis 16 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ eine dynamische Bindungskapazität von circa 25 mg mL^{-1} Bovin-Albumin-Serum Fraktion V.^[112]

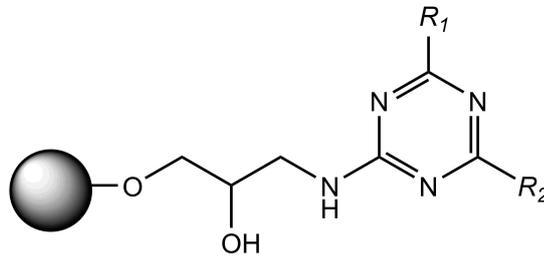
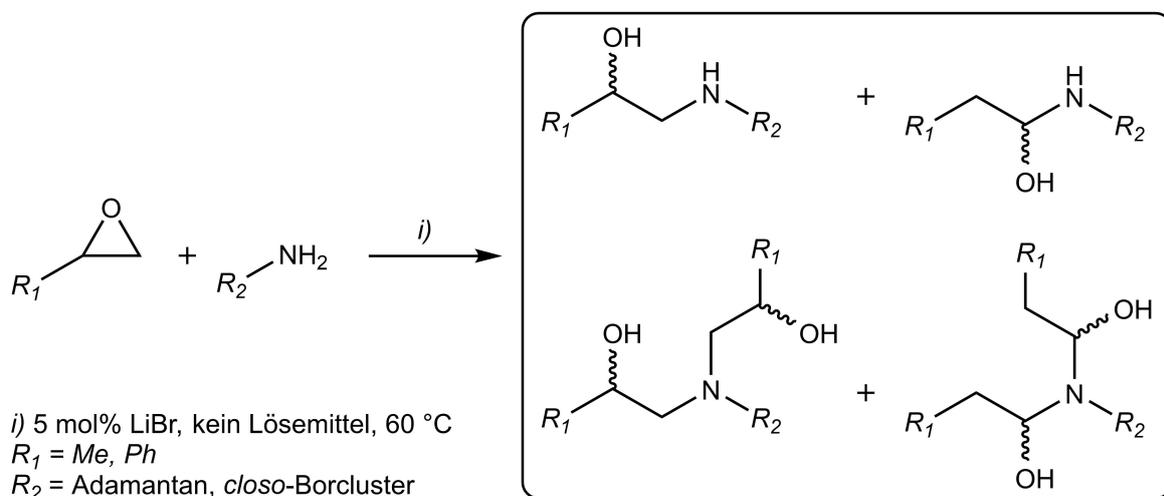


Abbildung 3.2.1.7: Molekulare Struktur von Capto™ Blue.^[112]

3.2.2 Epoxidöffnung

3.2.2.1 Reaktivität der Amin-funktionalisierten Adamantane und *closo*-Borcluster gegenüber Epoxiden

Angesichts der unbekanntenen Reaktivität von Eshmuno[®]_{Epoxy} gegenüber Amin-funktionalisierten *closo*-Clustern wurde ein Testsystem für die Untersuchung dieser Umsetzung entwickelt. Hierbei wurden Amin-funktionalisierte Adamantane und *closo*-Borcluster in den Epoxiden Propylenoxid und Styroloxid gelöst, mit 5 mol% Lithiumbromid versetzt und für zwei Stunden auf 60 °C erwärmt (siehe Schema 3.2.2.1.1). Dieses Testsystem beruht auf der von Chakraborti *et al.* publizierten Umsetzung von Aminen mit Epoxiden unter lösemittelfreien Bedingungen. Hierbei dient Lithiumbromid als Katalysator für die Ringöffnung, wobei diese nicht selektiv zu einem Isomer beziehungsweise Enantiomer verläuft.^[113] Des Weiteren können die entstandenen sekundären Amine erneut mit den jeweiligen Epoxiden reagieren und tertiäre Amine bilden.



Schema 3.2.2.1.1: Umsetzung von Propylenoxid und Styroloxid mit Amin-funktionalisierten Adamantanen und *closo*-Borclustern.

Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte erfolgt über Massenspektrometrie und die Ergebnisse der Umsetzung von Amantadin, 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁, K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁], Cs[1-H₂N-12-I-*closo*-CB₁₁H₁₀], Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁] und [nBu₄N][1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁] sind in Tabelle 3.2.2.1.1 aufgelistet. Es zeigt sich, dass für Amantadin, 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁, K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] und Cs[1-H₂N-12-I-*closo*-CB₁₁H₁₀] sowohl die Bildung von sekundären als auch tertiären Aminen detektiert werden. Somit eignen sich Amantadin und

diese Amin-funktionalisierten *closo*-Borcluster für die Umsetzung mit Eshmun[®]_{Epoxy}. Im Gegensatz dazu wurde keine Reaktion bei Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁] und [nBu₄N][1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁] festgestellt. Die Ursache für dieses Ergebnis ist erneut auf den –I-Effekt des {*closo*-CB₁₁I₁₁}-Gerüsts auf das Amin zurückzuführen, wobei auch ein sterischer Effekt durch die Iodatome nicht ausgeschlossen werden kann. Hierdurch erfolgt kein nukleophiler Angriff an den Epoxiden.^[57] Analog verhält es sich auch bei dem [nBu₄N][1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁]. Durch die Bindung desamins an ein Boratom erfährt dieses einen +I-Effekt des *closo*-Dodecaborat-Anions und liegt als protoniertes Amin vor. Somit erfolgt kein nukleophiler Angriff. Aus diesen Gründen wurden diese zwei *closo*-Borcluster nicht für die Umsetzung mit Eshmun[®]_{Epoxy} verwendet.

Tabelle 3.2.2.1.1: Ergebnisse der Umsetzung von Propylenoxid und Styroloxid mit Amin-funktionalisierten Adamantanen und *closo*-Borclustern.

Verbindung	Propylenoxid		Styroloxid	
	sekundäres Amin	tertiäres Amin	sekundäres Amin	tertiäres Amin
Amantadin	✓	✓	✓	✓
1-H ₂ N- <i>closo</i> -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₁	✓	✓	✓	✓
K[1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₁]	✓	✓	✓	✓
Cs[1-H ₂ N-12-I- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₀]	✓	✓	✓	✓
Cs[1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ I ₁₁]	✗	✗	✗	✗
[nBu ₄ N][1-H ₃ N- <i>closo</i> -B ₁₂ H ₁₁]	✗	✗	✗	✗

Zusätzlich wurde bei der Umsetzung von Amantadin mit Propylenoxid und Styroloxid Einkristalle, die für eine Strukturanalyse durch Röntgenbeugung geeignet sind, erhalten. Hierbei handelte es sich um das protonierte sekundäre Amin [1-H₃CHC(OH)CH₂H₂N-C₁₀H₁₅]Cl und das tertiäre Amin 1-(H₅C₆HC(OH)H₂C)₂N-C₁₀H₁₅ (siehe Abbildung 3.2.2.1.1). Die erhaltenen Strukturen weisen keine Besonderheiten in Bezug auf Bindungslängen und -winkel auf, weswegen auf eine Diskussion an dieser Stelle verzichtet wird (siehe Tabelle 3.2.2.1.2).

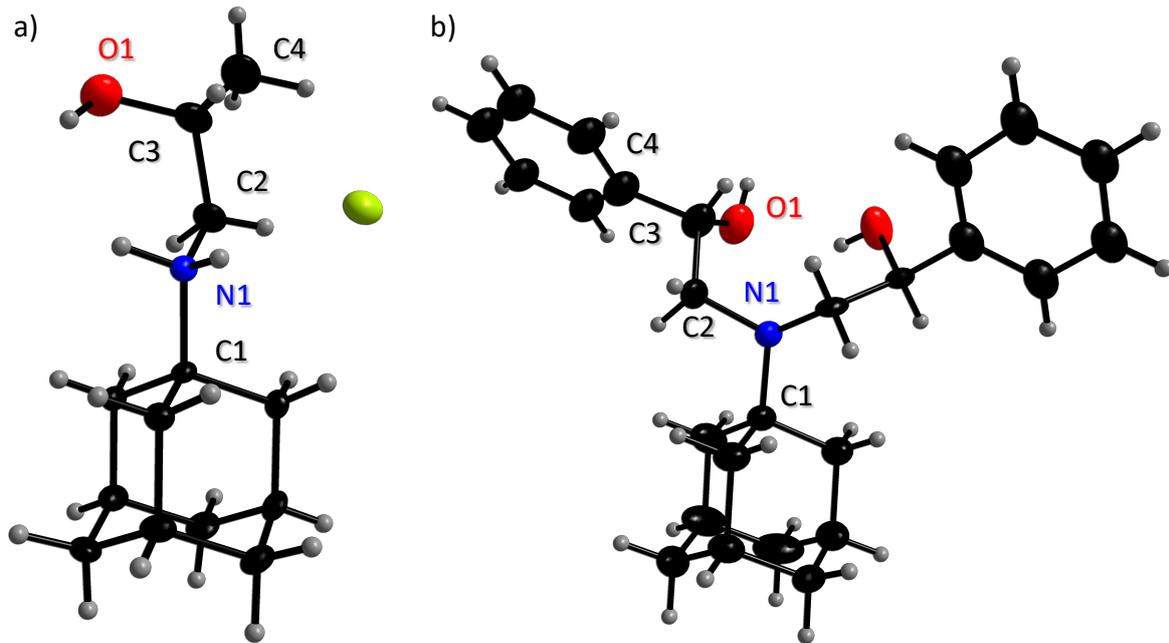


Abbildung 3.2.2.1.1: Molekülstruktur von $[1\text{-H}_3\text{CHC(OH)CH}_2\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_{15}]\text{Cl}$ (a) und $1\text{-(H}_5\text{C}_6\text{HC(OH)H}_2\text{C)}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_{15}$ (b) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

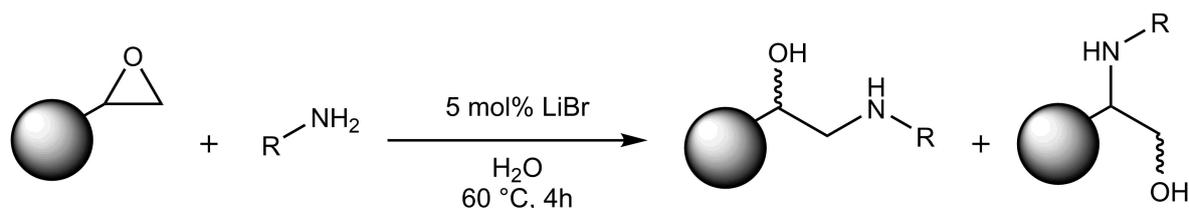
Tabelle 3.2.2.1.2: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen von $[1\text{-H}_3\text{CHC(OH)CH}_2\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_{15}]\text{Cl}$ und $1\text{-(H}_5\text{C}_6\text{HC(OH)H}_2\text{C)}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_{15}$.

Atomabstände ^[a]	Verbindung	
	$[1\text{-H}_3\text{CHC(OH)CH}_2\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_{15}]\text{Cl}$ ^[b]	$1\text{-(H}_5\text{C}_6\text{HC(OH)H}_2\text{C)}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_{15}$ ^[b]
C–C (Adamantan)	1.529(4) <i>1.541</i>	1.525(4) <i>1.542</i>
C1–N1	1.512(3) <i>1.422</i>	1.490(4) <i>1.493</i>
C2–N1	1.491(4) <i>1.459</i>	1.469(2) <i>1.462</i>
C2–C3	1.523(4) <i>1.524</i>	1.509(2) <i>1.544</i>
C3–C4	1.502(5) <i>1.526</i>	1.518(7) <i>1.519</i>
C–C (Pehnyl)	-	1.382(6) <i>1.399</i>
C3–O1	1.432(4) <i>1.441</i>	1.367(6) <i>1.437</i>

[a] in [Å], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

3.2.2.2 Synthese und Charakterisierung der durch Epoxidöffnung oberflächenmodifizierten Chromatographiematerialien

Die Oberflächenmodifizierung von Eshmun[®]_{Epoxy} erfolgte in Wasser, welches als Nebenreaktion einen nukleophilen Angriff an die Epoxy-Gruppe durchführen könnte. Bonollo *et al.* zeigten jedoch, dass diese Ringöffnung unter neutralen Bedingungen nicht stattfindet, weswegen Wasser als Lösemittel ein geeignetes Medium darstellt.^[114] Aus diesem Grund erfolgte keine Umsetzung des Materials mit dem wasserunlöslichen 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁. In Gegensatz dazu wurden durch Reaktion von Amantadin, K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] und Cs[1-H₂N-12-*l-closo*-CB₁₁H₁₀] mit Eshmun[®]_{Epoxy}, unter Verwendung des Katalysators Lithiumbromid, die jeweiligen oberflächenmodifizierten Chromatographiematerialien (Eshmun[®]_{Epoxy-Adamantan}, Eshmun[®]_{Epoxy-Carba} und Eshmun[®]_{Epoxy-Iodcarba}) in 5.0 g Maßstäben erhalten (siehe Schema 3.2.2.2.1).



R = Adamantan, *closo*-Borcluster

Schema 3.2.2.2.1: Synthese von modifizierten Eshmun[®]_{Epoxy} Materialien.

IR-spektroskopische Charakterisierung

In Abbildung 3.2.2.2.1 sind die IR-Spektren von Eshmun[®]_{Epoxy}, Eshmun[®]_{Epoxy-Adamantan}, Eshmun[®]_{Epoxy-Carba} und Eshmun[®]_{Epoxy-Iodcarba} gegenübergestellt. Für alle Spektren werden die O–H-, C–H, C=O- und C=C-Valenzschwingungen der organischen Matrix bei identischen Wellenzahlen von 3420, 2934, 2866, 1687 und 1488 cm⁻¹ beobachtet. Bei Eshmun[®]_{Epoxy-Adamantan} wird eine zusätzliche C–H-Valenzschwingung bei 2860 cm⁻¹ detektiert, die dem Adamantan-Grundgerüst entspricht. Die mit K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] und Cs[1-H₂N-12-*l-closo*-CB₁₁H₁₀] modifizierten Eshmun[®]_{Epoxy} Materialien weisen eine zusätzliche B–H-Valenzschwingung bei 2553 beziehungsweise 2565 cm⁻¹ auf. Diese werden den jeweiligen Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen zugeordnet und stimmen im Vergleich mit den B–H-Valenzschwingungen der Edukte (2513 bzw. 2547 cm⁻¹) gut überein.

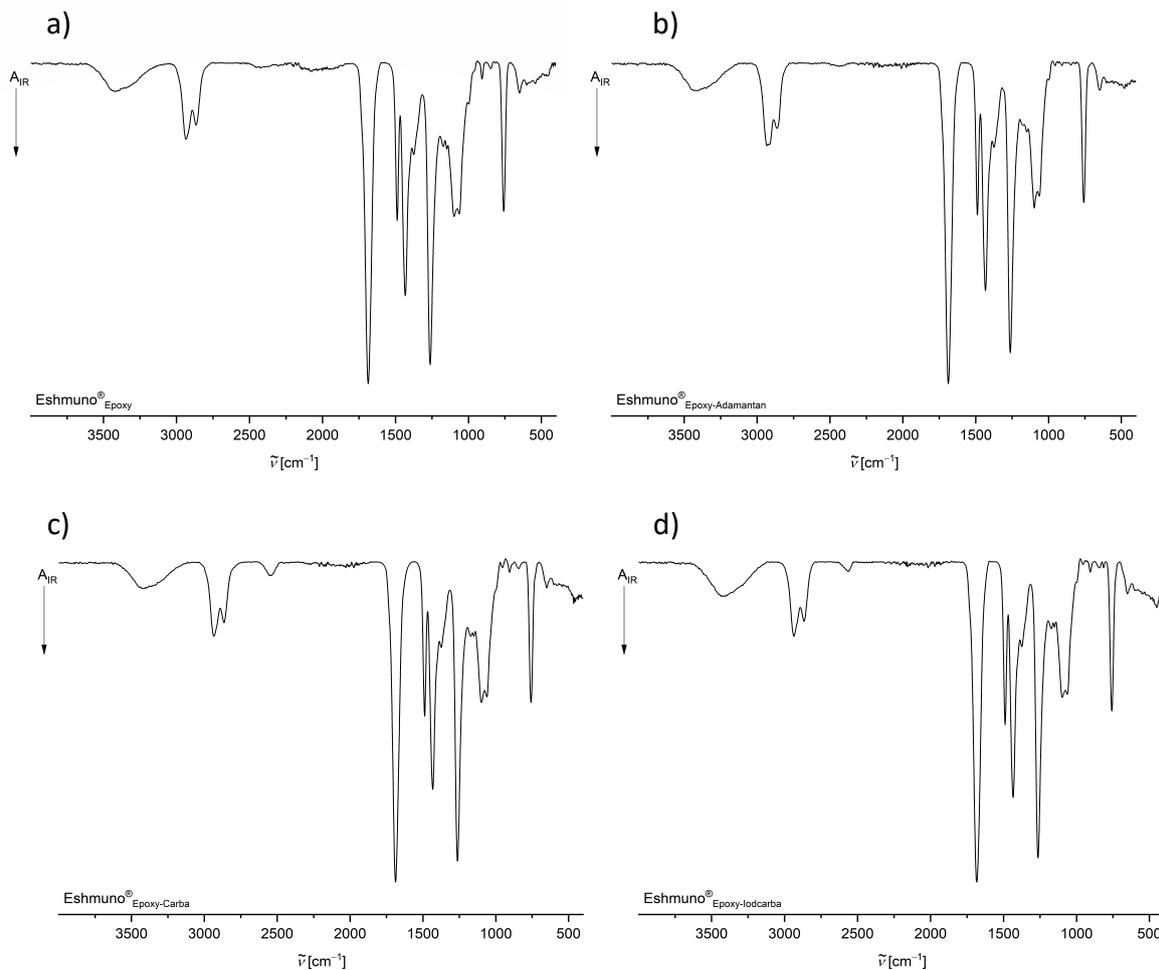


Abbildung 3.2.2.1: IR-Spektren von Eshmuno® Epoxy (a), Eshmuno® Epoxy-Adamantan (b), Eshmuno® Epoxy-Carba (c) und Eshmuno® Epoxy-Iodcarba (d).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopische Charakterisierung und Bor-Elementaranalyse

Bei der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Charakterisierung von Eshmuno® Epoxy-Carba wird ein breites Signal bei -13.8 ppm für die elf Borkerne detektiert. Der Vergleich mit dem ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ zeigt, dass die Signale der Borkerne B2–6 und B7–11, die ursprünglich eine Verschiebung von -13.2 und -14.8 ppm aufweisen, auf Grund der starken Linienverbreiterung zu einem Signal überlagern. Diese Linienverbreiterung und die Überlagerung von Signalen ist auch der Grund, weswegen kein einzelnes Signal für den Borkern B12 bei -10.2 ppm beobachtet wird, sondern dieses von dem Signal bei -13.8 ppm überlagert wird (siehe Abbildung 3.2.2.2). Die Bor-Elementaranalyse dieses Materials ergibt einen Bor-Gehalt von 2.38%, was einer hohen Beladungsdichte entspricht.

Analog wird für die Borkerne B2–6 und B7–11 im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von Eshmuno® Epoxy-Iodcarba nur ein Signal bei -12.4 ppm beobachtet. Dieses resultiert aus der Überlagerung durch die Linienverbreiterung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR der ursprünglichen zwei

Signale bei -12.0 (B2–6) und -13.1 ppm (B7–11). Des Weiteren findet auch eine Überlagerung des Signals des Borkerns B12 statt, welches jedoch als Schulter bei -19.4 ppm detektiert wird (siehe Abbildung 3.2.2.2.2). Eshmuno[®]_{Epoxy-Iodcarba} besitzt mit 1.91% Bor-Gehalt eine geringere Beladungsdichte als Eshmuno[®]_{Epoxy-Carba}.

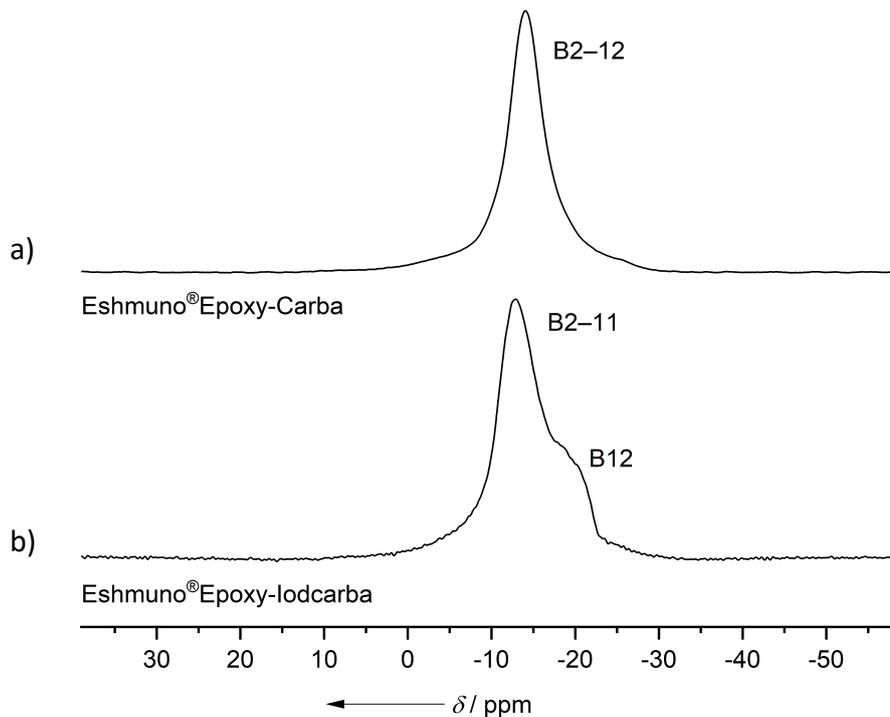


Abbildung 3.2.2.2.2: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR Spektrum von Eshmuno[®]_{Epoxy-Carba} (a) und Eshmuno[®]_{Epoxy-Iodcarba} (b).

Dynamische Bindungskapazität

Eshmuno[®]_{Epoxy-Adamantan} wird im ersten Run mit 13.55 mg Protein beladen, von dem 3.83 mg Bovin-Albumin-Serum Fraktion V durch die Waschung von der Säule entfernt werden. Somit ergibt sich eine effektive Beladung von 9.72 mg, von denen 7.30 mg Protein in der Elutionsphase wiedergewonnen werden, was einer Wiederfindungsrate von 81% entspricht. Die übrigen 19% werden anschließend im Reinigungsschritt von der Säule gewaschen oder passivieren teilweise Bindungsstellen. In Run 2 und Run 3 werden nur effektiv 1.84 mg beziehungsweise 1.37 mg Protein beladen, wobei die Elution ohne Erfolg ist. Somit wird in diesem Fall von einer vollständigen Passivierung der Säulen nach der Reinigung in Run 1 ausgegangen. Dieses Ergebnis spiegelt sich in den Wiederfindungsraten von 66% und 71% wider und ist im UV-Vis-Spektrum nachzuvollziehen (siehe Abbildung 3.2.2.2.3).

Die Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmuno[®]_{Epoxy-Carba} ergibt eine effektive Beladung von 10.01 mg Bovin-Albumin-Serum Fraktion V in Run 1. Hiervon werden

5.43 mg Protein durch die Elution von der Säule gewaschen, was einer Wiederfindungsrate von 66% entspricht. Analog zu Eshmuno[®]_{Epoxy-Adamantan} ist in Run 2 und Run 3 eine Passivierung der Bindungsstellen durch die Reinigungsschritte zu beobachten. Diese ist jedoch nicht so ausgeprägt, was durch die Beladung mit 10.44 und 8.67 mg beobachtet wird. Durch die anschließende Waschung der Säule werden 4.65 beziehungsweise 3.92 mg entfernt, was einer effektiven Beladung von 4.91 und 4.75 mg entspricht. Hiervon werden in der Elution 3.53 und 2.45 mg wiedergefunden, was mit einer Wiederfindungsrate von 78 und 73% übereinstimmt (siehe Abbildung 3.2.2.2.3).

Im Vergleich zu Eshmuno[®]_{Epoxy-Carba} weist Eshmuno[®]_{Epoxy-Iodcarba} im ersten Run mit 8.19 mg eine geringere effektive Beladung auf. Hiervon werden im Elutionsschritt 4.33 mg zurückgewonnen, was einer Wiederfindungsrate von 59% entspricht. Für Run 2 und Run 3 werden, wie bei Eshmuno[®]_{Epoxy-Carba}, Passivierungen der Bindungsstellen durch die vorherige Reinigung der Säule beobachtet. Hierbei wird die Säule mit 3.59 mg beziehungsweise 2.59 mg Protein beladen. Dies lässt auf eine erhöhte Passivierung der Bindungsstellen im Vergleich zu Eshmuno[®]_{Epoxy-Carba} schließen, was auf den -I-Effekt des Iodatoms und dessen sterischen Anspruch zurück zu führen ist. Nach der Waschung werden 1.10 mg beziehungsweise 0.43 mg Protein zurückgewonnen, was mit einer Wiederfindungsrate von 65% übereinstimmt. (siehe Abbildung 3.2.2.2.3).

Auf Grund der auftretenden Passivierung besitzen diese Materialien keinen Anwendungsbereich in der Affinitätschromatographie, weswegen an dieser Stelle auf einen Vergleich zu Capto[™] Blue verzichtet wird.

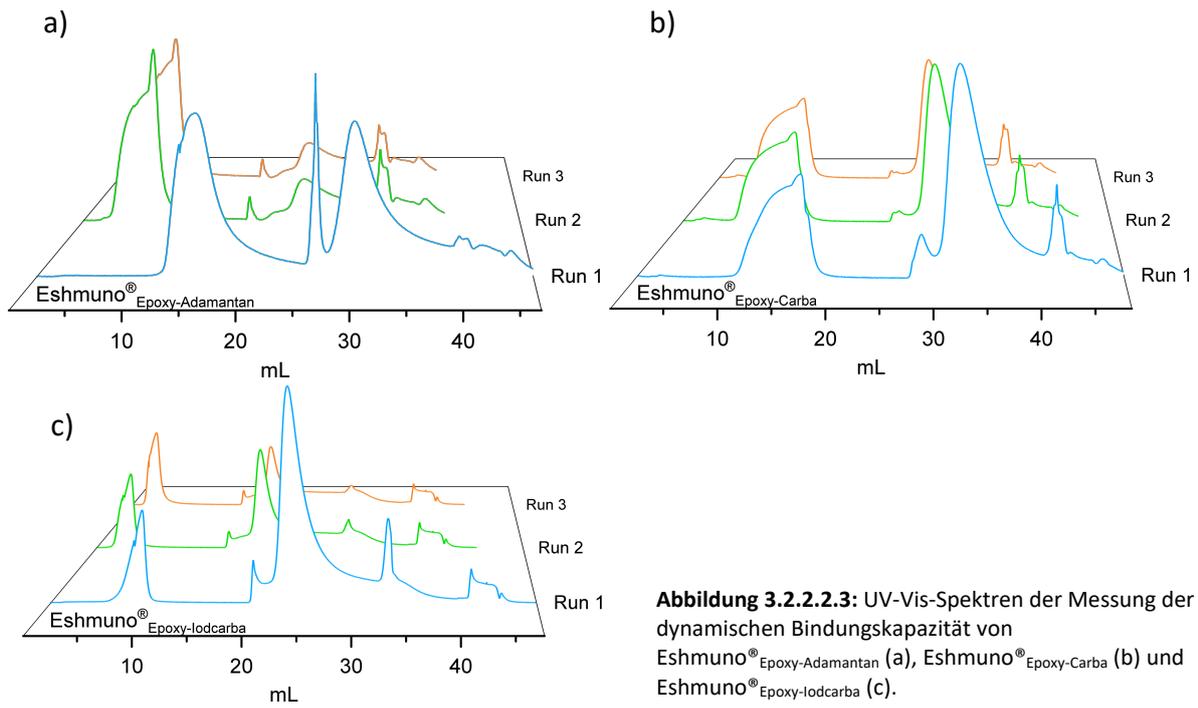
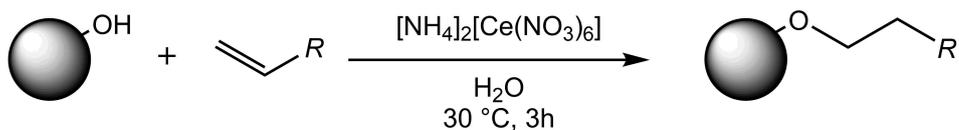


Abbildung 3.2.2.3: UV-Vis-Spektren der Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmuno® Epoxy-Adamantan (a), Eshmuno® Epoxy-Carba (b) und Eshmuno® Epoxy-Iodcarba (c).

3.2.3 Radikalische Polymerisation

3.2.3.1 Synthese der durch radikalische Polymerisation oberflächenmodifizierten Chromatographiematerialien

Eine allgemeine Synthese von Mischprofopolymeren durch radikalische Polymerisation mit Hilfe von Ammoniumcernitrat ist in Schema 3.2.3.1.1 dargestellt. Hierbei wird das zu modifizierende Material (Eshmuno®) in Wasser suspendiert und mit dem Allyl-funktionalisierten Monomer versetzt. Durch anschließende Zugabe einer sauren Ammoniumcernitrat-Lösung wird die radikalische Polymerisation gestartet. Nach drei Stunden bei 30 °C wird das oberflächenmodifizierte Chromatographiematerial abfiltriert und gewaschen. Dieses allgemeine Vorgehen wurde auf die Allyl-funktionalisierten Adamantan und *closo*-Borcluster übertragen^[94] und die Materialien Eshmuno®_{Adamantan}, Eshmuno®_{Dicarba} und Eshmuno®_{Carba} synthetisiert.

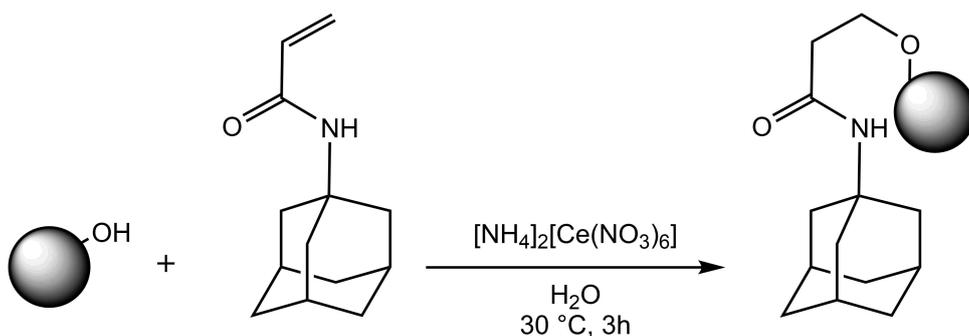


R = Adamantan, *closo*-Borcluster oder über einen Linker gebundene *closo*-Borcluster

Schema 3.2.3.1.1: Allgemeine Synthese von Mischprofopolymeren durch radikalische Polymerisation.

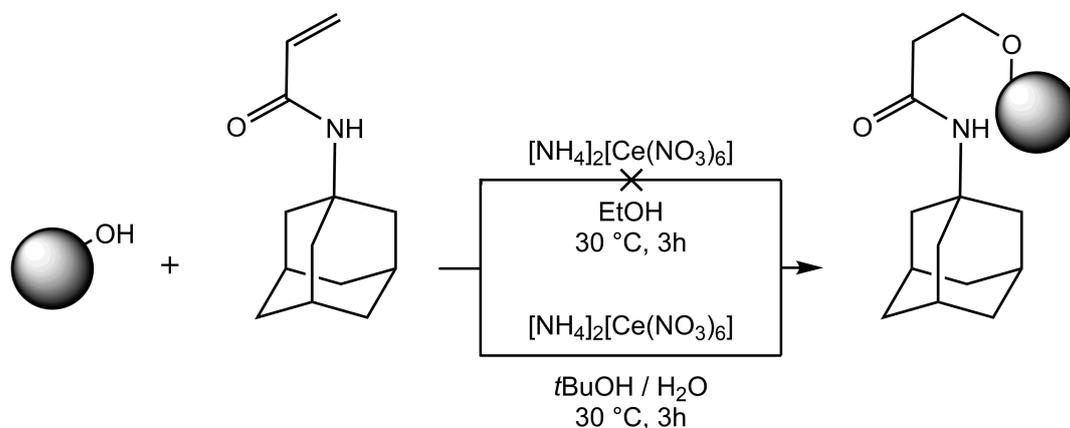
Umsetzung mit *N*-Adamantanacrylamid

Die Umsetzung von *N*-Adamantanacrylamid mit Eshmuno® und Ammoniumcernitrat wurde analog zu der allgemeinen Syntheseroute durchgeführt und das Adamantan-modifizierte Material wurde im 5 mL-Gel Maßstab erhalten (siehe Schema 3.2.3.1.2).



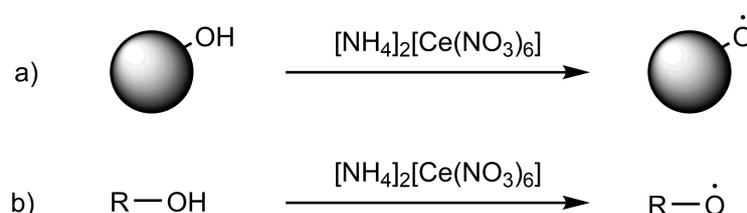
Schema 3.2.3.1.2: Synthese von Eshmuno®_{Adamantan}.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit von *N*-Adamantanacrylamid in Wasser wurde jedoch nur eine geringe Beladung des Materials erreicht. Um diese zu erhöhen, wurden die alternativen Lösemittel Ethanol und *tert*-Butanol bezüglich ihrer Eignung als Lösemittel für die radikalische Polymerisation getestet. Hierbei zeigte sich, dass in Ethanol keine erfolgreiche Oberflächenmodifikation durchgeführt wurde. Im Gegensatz dazu wurde in einem Lösemittelgemisch aus zwei Teilen *tert*-Butanol und drei Teilen Wasser eine höhere Beladung im Vergleich zu der Graft-Polymerisation in reinem Wasser beobachtet (siehe Schema 3.2.3.1.3).



Schema 3.2.3.1.3: Synthese von Eshmuno[®] Adamantan in alternativen Lösemitteln.

Ursache dieses Trends ist die Oxidationskraft von Ammoniumcernitrat. Neben der Oxidation der primären Alkohole des Eshmuno[®] Materials, werden auch organische Lösemittel mit Alkohol-Gruppen oxidiert.^[115, 116] Somit ergeben sich zwei Konkurrenzreaktionen, die in Schema 3.2.3.1.4 dargestellt sind. Für Ethanol ist hierbei Reaktion b) bevorzugt. Das entstehende Ethanolradikal reagiert im Anschluss nach dem Schema der radikalischen Polymerisation mit *N*-Adamantanacrylamid und bildet ein unerwünschtes Polymer. Im Gegensatz dazu ist für *tert*-Butanol, auf Grund seiner sterischen Hinderung, die Reaktion a) begünstigt. Die hierbei beobachtete Wasserstoff-Abstraktionsrate

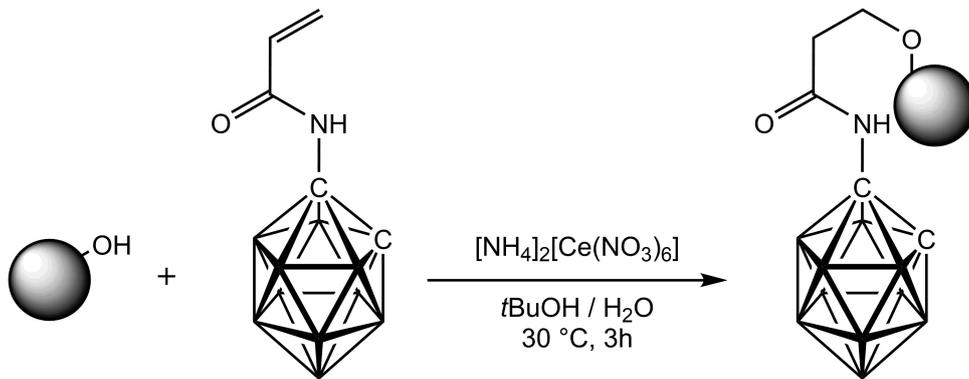


Schema 3.2.3.1.4: Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniumcernitrat.

von Alkoholen nach Reaktion b) folgt dem literaturbekannten Trend: Isopropanol > Ethanol > Methanol > *tert*-Butanol.^[38]

Umsetzung mit Dicarba-*closo*-dodecaboranen

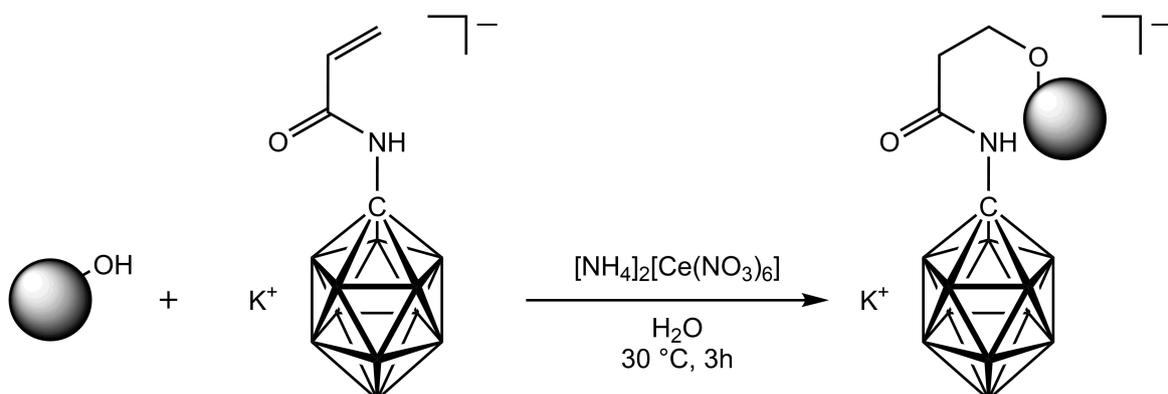
Während das *N*-Adamantanacrylamid zumindest eine geringe Löslichkeit in Wasser aufweist, so sind die Allyl-funktionalisierten Dicarba-*closo*-dodecaborane unlöslich in Wasser. So ist es nicht verwunderlich, dass eine Umsetzung von 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ nach der allgemeinen Syntheseroute nicht erfolgreich war. Auch hier wurde, durch die Verwendung eines Gemisches aus zwei Teilen *tert*-Butanol und drei Teilen Wasser, eine ausreichende Löslichkeit von 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ erreicht, um eine erfolgreiche Graft-Polymerisation im 40 mL-Gel Maßstab durchzuführen (siehe Schema 3.2.3.1.5).



Schema 3.2.3.1.5: Synthese von Eshmuno[®]_{Dicarba}.

Umsetzung mit Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

Auf Grund der sehr guten Wasserlöslichkeit der Kalium-Salze von Allyl-funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen, wurde die Umsetzung von Eshmuno[®] und

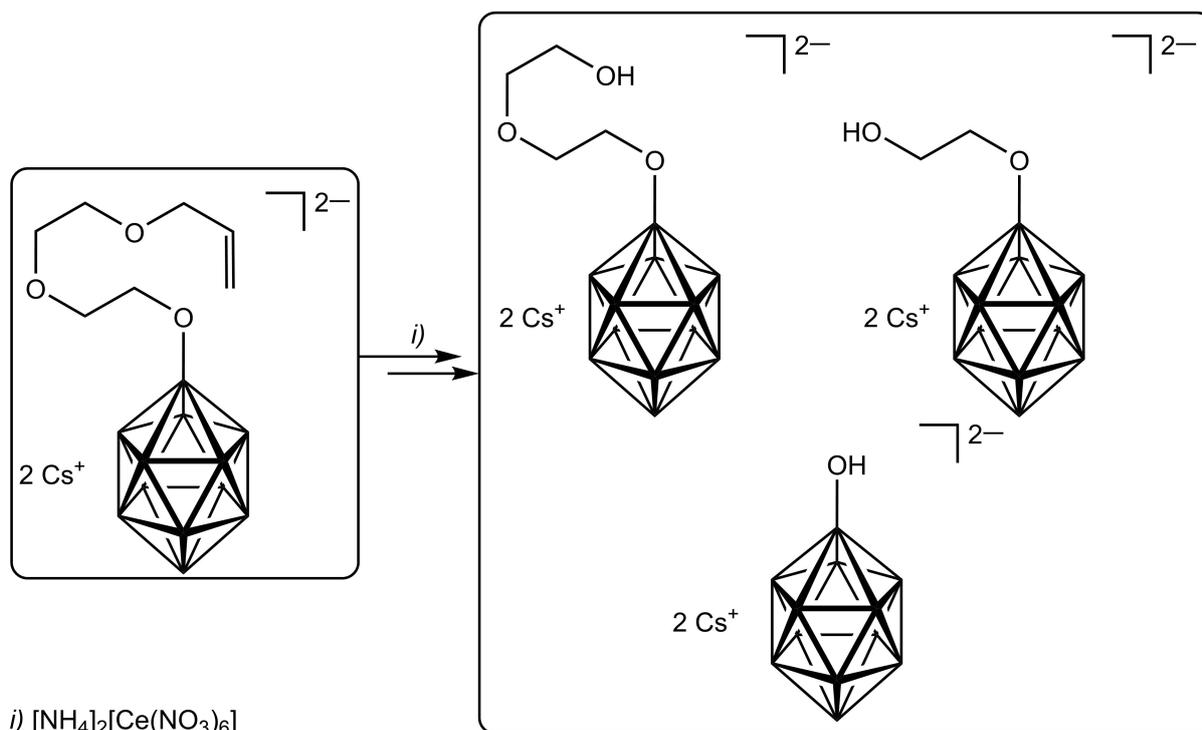


Schema 3.2.3.1.6: Synthese von Eshmuno[®]_{Carba}.

K[1-H₃C₂(O)HN-*closo*-CB₁₁H₁₁] analog zu der allgemeinen Syntheseroute durchgeführt. Hierbei wurde die Polymerisation im 40 mL-Gel Maßstab durchgeführt (siehe Schema 3.2.3.1.6).

Umsetzung mit *closo*-Dodecaborat-Anionen

Eine Polymerisation von Cs₂[1-H₅C₃O(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] auf Eshmuno® nach der allgemeinen Syntheseroute wurde nicht erfolgreich durchgeführt. Eine Ursache stellt die zu hohe Oxidationskraft des Cer(IV)-Kations dar, die neben der Oxidation von Alkoholen auch Ether-Spaltungen ermöglicht. Die hierbei stattfindende intermolekulare Umlagerung des *in situ* gebildeten Allyl-Radikals zu einem der Sauerstoffatome führt zu Etherspaltungen, anstelle der erzielten Folgepolymerisationen.^[115, 116] Eine Oxidation des *closo*-Borkäfigs wurde nicht beobachtet. In Schema 3.2.3.1.7 sind die resultierenden Abbauprodukte dargestellt. Auch die Verwendung von Azobisisobutyronitril (AIBN) als alternativen Radikalstarter führte zu keiner erfolgreichen radikalischen Polymerisation des Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anions. Aus diesem Grund stellt die Graft-Polymerisation durch radikalische Polymerisation für die Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen keine geeignete Methode dar, um oberflächenmodifizierte Chromatographiematerialien zu synthetisieren.



Schema 3.2.3.1.7: Resultierende Abbauprodukte bei der Umsetzung von Cs₂[1-H₅C₃O(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] mit Ammoniumcernitrat.

3.2.3.2 Charakterisierung der durch radikalische Polymerisation oberflächenmodifizierten Chromatographiematerialien

IR-spektroskopische Charakterisierung

In Abbildung 3.2.3.2.1 sind die IR-Spektren der oberflächenmodifizierten Eshmuno[®] Materialien im Vergleich zu dem ursprünglichen Eshmuno[®] Material dargestellt. Hierbei wird für die Hydroxy-Gruppe bei 3419 cm^{-1} ein breites Signal beobachtet. Des Weiteren wird für das organische Grundgerüst von Eshmuno[®], das C=C und C=O Doppelbindungen besitzt, bei 2935 und 2865 cm^{-1} eine C–H-Valenzschwingungen, bei 1687 cm^{-1} eine C=O-Valenzschwingungen und bei 1488 cm^{-1} eine C=C-Valenzschwingungen detektiert (siehe Abbildung 3.2.3.2.1). Diese Valenzschwingungen werden für alle oberflächenmodifizierten Eshmuno[®] Materialien bei fast identischen Wellenzahlen wiedergefunden. Neben den identischen Signalen wird für Eshmuno[®]Adamantan bei 2910 cm^{-1} ein zusätzliches Signal beobachtet, das der C–H-Valenzschwingung des Adamantan-Grundgerüsts zugeordnet wird (siehe Abbildung 3.2.3.2.1). Der Vergleich mit dem Eshmuno[®]Adamantan, das in einem Lösemittelgemisch aus *tert*-Butanol und Wasser synthetisiert wurde, zeigt eine stärker ausgeprägte C–H-Valenzschwingungsbande bei 2906 cm^{-1} des Adamantan-Grundgerüsts (siehe Abbildung 3.2.3.2.1). Dies ist ein Indiz für die erfolgreiche höhere Beladung des Eshmuno[®] Materials in dem Lösemittelgemisch. Die mit Dicarba-*closo*-dodecaboran und Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen modifizierten Chromatographiematerialien weisen in den IR-Spektren, neben den Valenzschwingungen der Matrix, B–H-Valenzschwingungen bei 2591 und 2547 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 3.2.3.2.1). Der Vergleich dieser Valenzschwingung des Eshmuno[®]Dicarba und Eshmuno[®]Carba mit den Ausgangsverbindungen $1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN-}closo\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (2575 cm^{-1}) und $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (2555 cm^{-1}) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

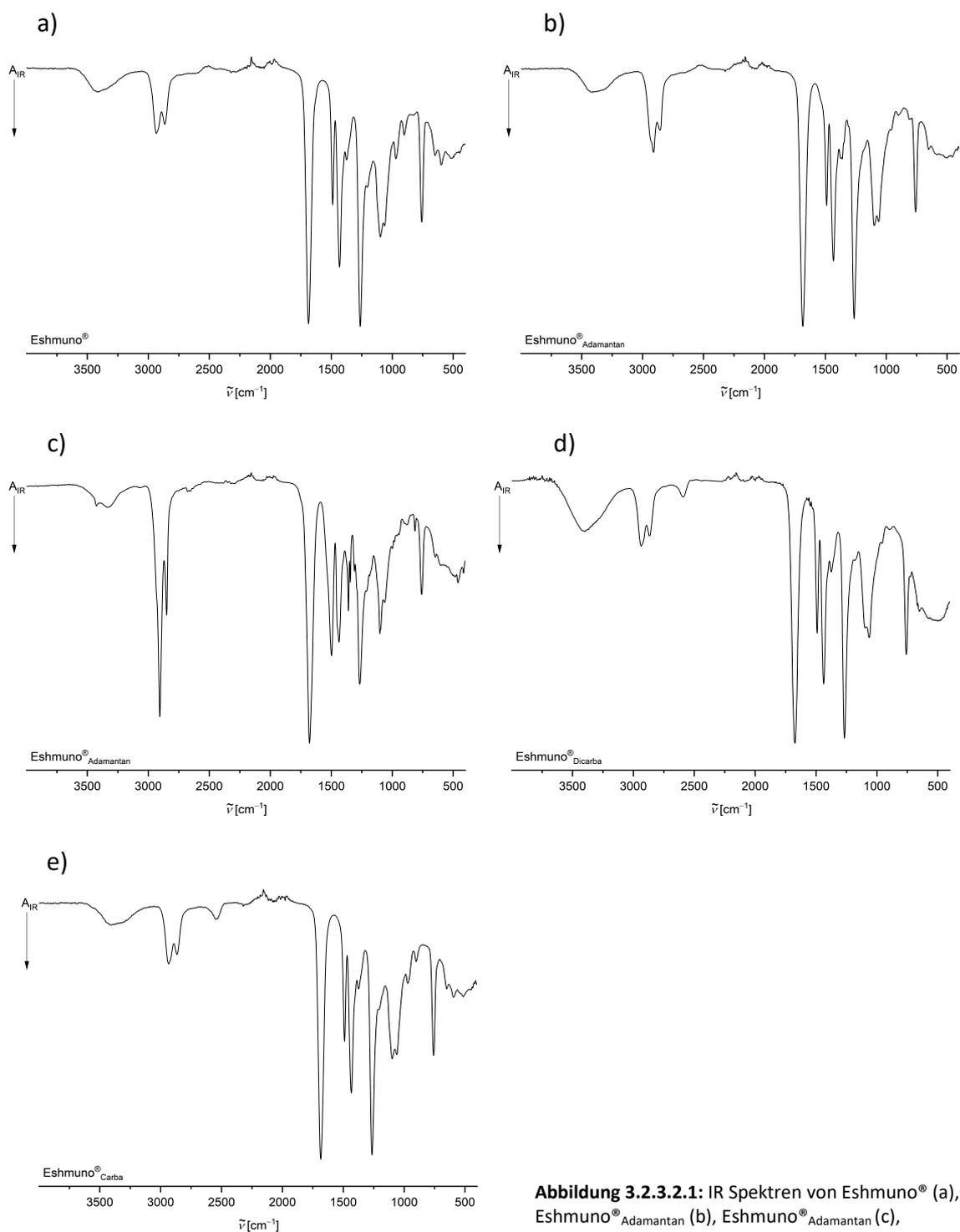


Abbildung 3.2.3.2.1: IR Spektren von Eshmuno[®] (a), Eshmuno[®] Adamantan (b), Eshmuno[®] Adamantan (c), Eshmuno[®] Dicarba (d) und Eshmuno[®] Carba (e).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR-spektroskopische Charakterisierung und Bor-Elementaranalyse

Für das Eshmuno[®] Dicarba wird bei der ¹¹B{¹H}-MAS-NMR-spektroskopischen Charakterisierung bei -13.7 ppm ein stark verbreitertes Signal beobachtet. Dieses wird den Borkernen B3-12 zugeordnet und resultiert aus einer Überlagerung, hervorgerufen durch die Linienverbreiterung im ¹¹B{¹H}-MAS-NMR, der ursprünglichen vier Signale des 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁. Neben diesem Hauptpeak wurden zwei Signale bei 13.3 und -37.9 ppm

detektiert, die keiner bekannten Spezies zugeordnet werden können (siehe Abbildung 3.2.3.2.2). Die Bor-Elementaranalytik von Eshmun[®]_{Dicarba} ergab einen Bor-Gehalt von 1.47%, was auf eine durchschnittliche Beladungsdichte der Matrix schließen lässt.

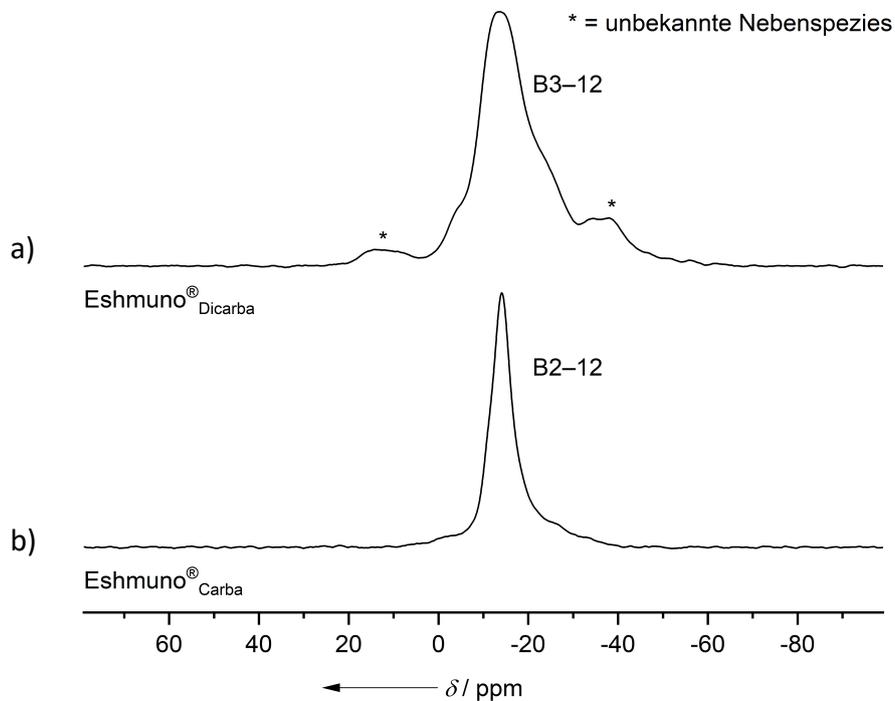


Abbildung 3.2.3.2.2: ¹¹B{¹H}-MAS-NMR-Spektrum von Eshmun[®]_{Dicarba} (a) und Eshmun[®]_{Carba} (b).

Analog zu der ¹¹B{¹H}-MAS-NMR-spektroskopischen Charakterisierung von Eshmun[®]_{Epoxy-Carba} wird für die Borkerne B2-12 des Eshmun[®]_{Carba} ein verbreitertes Signal bei -14.0 ppm beobachtet. Dies ist erneut auf die Überlagerung der Signale der Borkerne B2-6 und B7-11, hervorgerufen durch die Linienverbreiterung im ¹¹B{¹H}-MAS-NMR, zurückzuführen. Identisch verhält es sich auch mit dem Borkern B12, welcher auch in dem Signal enthalten ist (siehe Abbildung 3.2.3.2.2). Der Bor-Gehalt dieses Materials liegt bei 1.09% und besitzt im Vergleich zu Eshmun[®]_{Epoxy-Carba} eine geringere Beladungsdichte.

Dynamische Bindungskapazität

Die Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmun[®]_{Adamantan} zeigt in Run 1 einen Auftrag von 8.96 mg Protein auf die Säule. 2.38 mg Bovin-Albumin-Serum Fraktion V werden jedoch in der Waschung von der Säule gespült, was einer effektiven Beladung von 6.58 mg entspricht. Die anschließende Elution des Proteins blieb ohne Erfolg. Erst im Reinigungsschritt wurde das Protein teilweise von der Säule entfernt. In den Runs 2 und 3

wurde mit 3.48 und 2.30 mg eine wesentlich geringere Beladung der Säule erreicht, was auf eine Passivierung der Bindungsstellen in Run 1 durch das Protein hindeutet. Dieser Effekt wird von Run zu Run verstärkt, was die effektive Beladung der Säule in Run 2 und 3 mit 1.01 mg beziehungsweise 0.03 mg Protein darlegt. Aus diesem Grund wird von einer vollständig passivierten Säule ausgegangen. Identisch zu Run 1 blieb auch die Elution in Run 2 und 3 ohne Erfolg. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in der Wiederfindungsrate des Proteins mit 26% für Run 1, 71% für Run 2 und 72% für Run 3 wider (siehe Abbildung 3.2.3.2.3). Der Vergleich der dynamischen Bindungskapazität des Eshmuno[®]Adamantan mit dem, in einem Lösemittelegemisch aus *tert*-Butanol und Wasser, synthetisierten Eshmuno[®]Adamantan Material, ergab für Run 1 mit 11.93 mg eine fast doppelt so große Beladung. Es wird jedoch auch in diesem Fall kein Protein bei der Elution, sondern erst bei der Reinigung, detektiert. Dies lässt auf eine analoge Passivierung des Materials schließen, die sich wie zuvor in Run 2 und 3 widerspiegelt. Hierbei wurde die Säule in Run 2 mit 0.56 mg und in Run 3 mit 0.90 mg Bovin-Albumin-Serum Fraktion V beladen, jedoch wurde kein Protein eluiert. Die Passivierung ist auch an den Wiederfindungsraten von 29% für Run 1, 81% für Run 2 und 72% für Run 3 zu erkennen (siehe Abbildung 3.2.3.2.3). Das Ergebnis von Run 1 bestätigt dennoch die erhöhte Beladungsdichte des Eshmuno[®]Adamantan bei Verwendung eines Lösemittelegemisches aus *tert*-Butanol und Wasser.

Eshmuno[®]Dicarba wird im ersten Run mit 12.66 mg Protein beladen, von denen 1.77 mg durch die anschließende Waschung entfernt werden. Somit ergibt sich eine effektive Beladung von 10.89 mg Protein, von denen 1.36 mg eluiert werden, was einer Wiederfindungsrate von 25% entspricht. Die übrigen 75% des Proteins werden in der Waschphase durch Denaturierung von der Säule entfernt oder passivieren Bindungsstellen. Die anteilige Passivierung wird hierbei durch die Abnahme der Beladungsmenge in Run 2 mit 3.64 mg Bovin-Albumin-Serum Fraktion V bestätigt. Im Gegensatz dazu bleibt die Elutionsrate mit circa 10% des aufgetragenen Proteins konstant, was sich in der Wiederfindungsrate von 33% widerspiegelt. Die für Run 2 beobachteten Werte werden fast identisch für Run 3 erhalten, was auf keine weitere Passivierung des Chromatographiematerials von Run 2 zu Run 3 schließen lässt. Hierbei beträgt in Run 3 die Masse an effektiv beladenen Protein 3.11 mg, von dem 0.29 mg eluiert werden. Somit wird eine Wiederfindungsrate von 36% erzielt (siehe Abbildung 3.2.3.2.3).

Mit 14.01 mg aufgetragenem Protein zeigt Eshmuno[®]Carba eine ähnlich hohe Bindungskapazität wie Eshmuno[®]Adamantan und Eshmuno[®]Dicarba. Nach der Waschung verbleiben 10.74 mg Bovin-Albumin-Serum Fraktion V auf der Säule, von dem 9.73 mg eluiert werden. Somit ergibt sich eine sehr gute Wiederfindungsrate von 92% für Run 1. Auch werden bei diesem Material Bindungsstellen passiviert, was einen Abfall der Bindungskapazität in Run 2 um circa 50% auf 5.77 mg Protein zur Folge hat. Auch wird nur 2.99 mg Bovin-Albumin-Serum Fraktion V bei der Elution von der Säule gewaschen, was eine Wiederfindungsrate von 69% ergibt. Dieser Trend der Passivierung wird mit 4.41 mg endgültig beladenem Protein und 2.10 mg eluiertem Protein in Run 3 bestätigt. Hierbei beträgt die Wiederfindungsrate 70% (siehe Abbildung 3.2.3.2.3).

Analog zu den modifizierten Eshmuno[®]Epoxy Materialien weisen auch diese Materialien alle eine Passivierung der Bindungsstellen auf. Aus diesem Grund eignen sie sich nicht als Affinitätschromatographiematerial, weswegen auf einen Vergleich zu Cpto[™] Blue verzichtet wird.

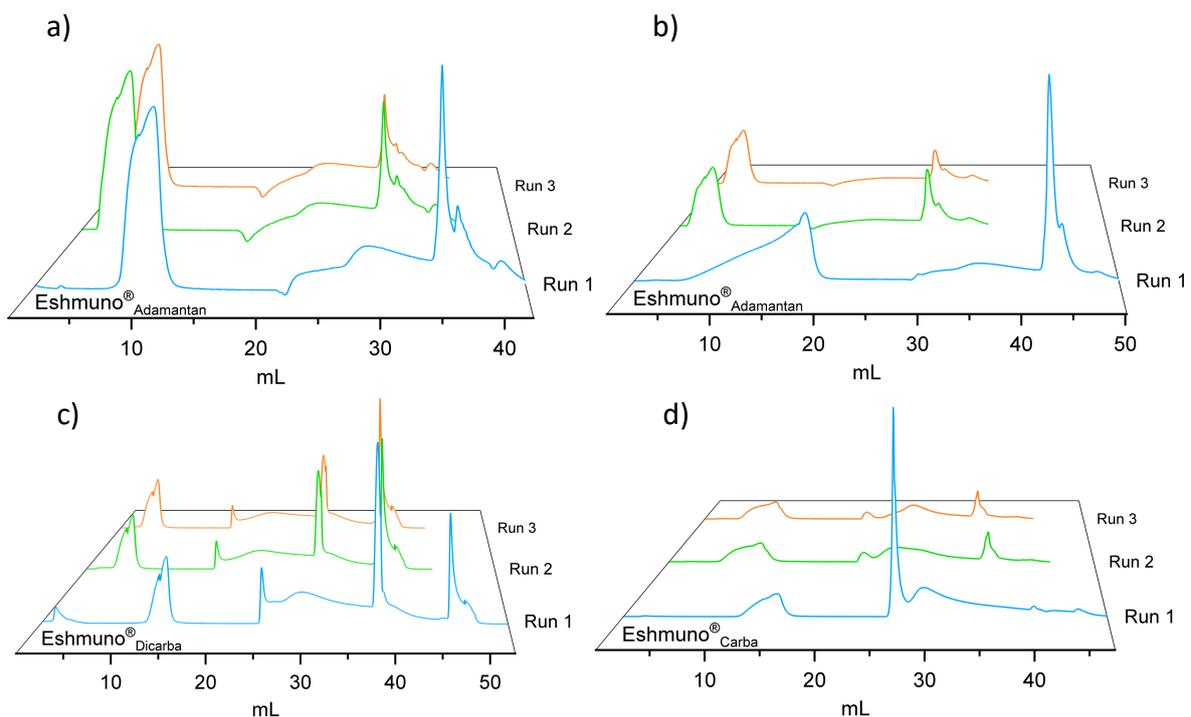
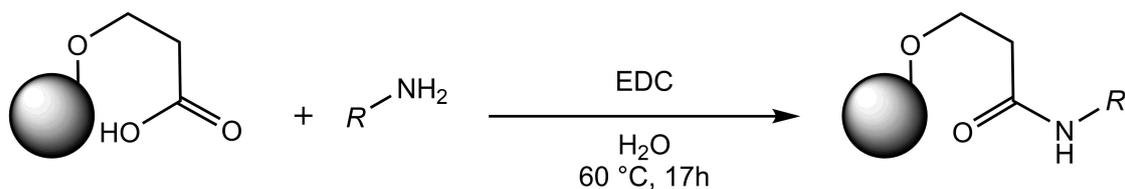


Abbildung 3.2.3.2.3: UV-Vis-Spektren der Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmuno[®]Adamantan (a,b), Eshmuno[®]Dicarba (c) und Eshmuno[®]Carba (d).

3.2.4 Amid-Bildung

3.2.4.1 Synthese der durch Amid-Bildung oberflächenmodifizierten Chromatographiematerialien

Die allgemeine Synthese, der durch Amid-Bildung oberflächenmodifizierten Chromatographiematerialien ist in Schema 3.2.4.1.1 dargestellt und folgt der von Graalfs beschriebenen Synthese. Hierbei wurde das mit Carbonsäure-Gruppen funktionalisierte Material und das verwendete Amin in Wasser suspendiert und mit einem Carbodiimid versetzt. Durch die Aktivierung der Carbonsäure durch das Carbodiimid erfolgte ein nukleophiler Angriff des Amins an der Carbonsäure, was ein Amid zur Folge hatte. Nach 17 Stunden bei 60 °C wird das Material abfiltriert und gewaschen. Dieses allgemeine Vorgehen wurde auf verschiedene Materialien und auf die Amin-funktionalisierten Adamantan und *closo*-Borcluster übertragen.^[47]



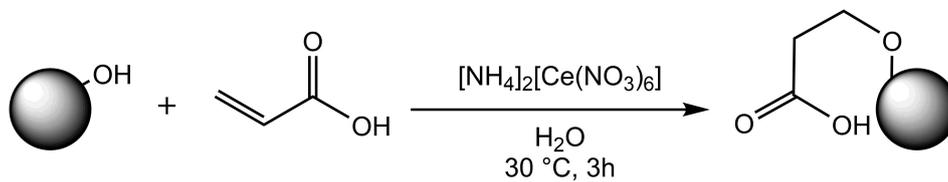
R = Adamantan, *closo*-Borcluster oder über einen Linker gebundene *closo*-Borcluster

Schema 3.2.4.1.1: Allgemeine Synthese von Mischprofopolymeren durch Amid-Bildung.

Eshmun[®]_{COO}

Analog zu der in Kapitel 3.2.3 dargestellten radikalischen Polymerisation von Allyl-funktionalisierten Derivaten, wird durch die Verwendung von Acrylsäure das mit Carbonsäuregruppen funktionalisierte Material Eshmun[®]_{COO} synthetisiert (siehe Schema 3.2.4.1.2). Hierbei wurden durch die Variation der eingesetzten Menge Acrylsäure, unterschiedliche Beladungsdichten erzielt. In diesem Zusammenhang wurden die Materialien Eshmun[®]_{COO-200}, Eshmun[®]_{COO-700}, Eshmun[®]_{COO-1000} und Eshmun[®]_{COO-2400} synthetisiert. Hierbei entspricht das Eshmun[®]_{COO-200} einem Material mit niedriger Beladung, dem das Eshmun[®]_{COO-2400} als Antagonist gegenübersteht. Die Bestimmung der Carbonsäuredichte erfolgte durch Titration mit einer Natriumhydroxid-Lösung, deren Verlauf in Abbildung 3.2.4.1.1 dargestellt ist. Daraus ergibt sich für die Materialien folgende Carbonsäuredichten:

Eshmuno[®]_{COO-200} $\hat{=}$ 198 $\mu\text{eq g}^{-1}$, Eshmuno[®]_{COO-700} $\hat{=}$ 679 $\mu\text{eq g}^{-1}$, Eshmuno[®]_{COO-1000} $\hat{=}$ 1053 $\mu\text{eq g}^{-1}$ und Eshmuno[®]_{COO-2400} $\hat{=}$ 2366 $\mu\text{eq g}^{-1}$. Des Weiteren wurde Eshmuno[®]_{COO-300} verwendet, welches von Merck KGaA bereitgestellt wurde.



Schema 3.2.4.1.2: Synthese von Eshmuno[®]_{COO}.

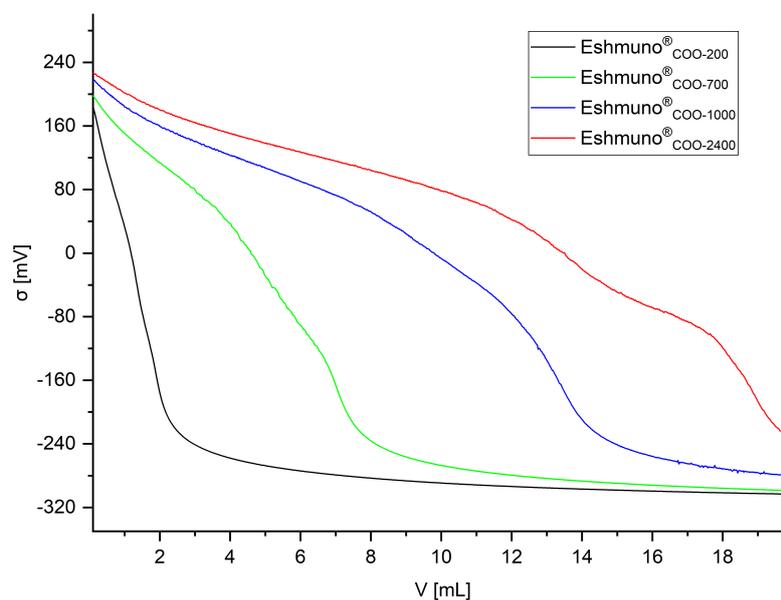
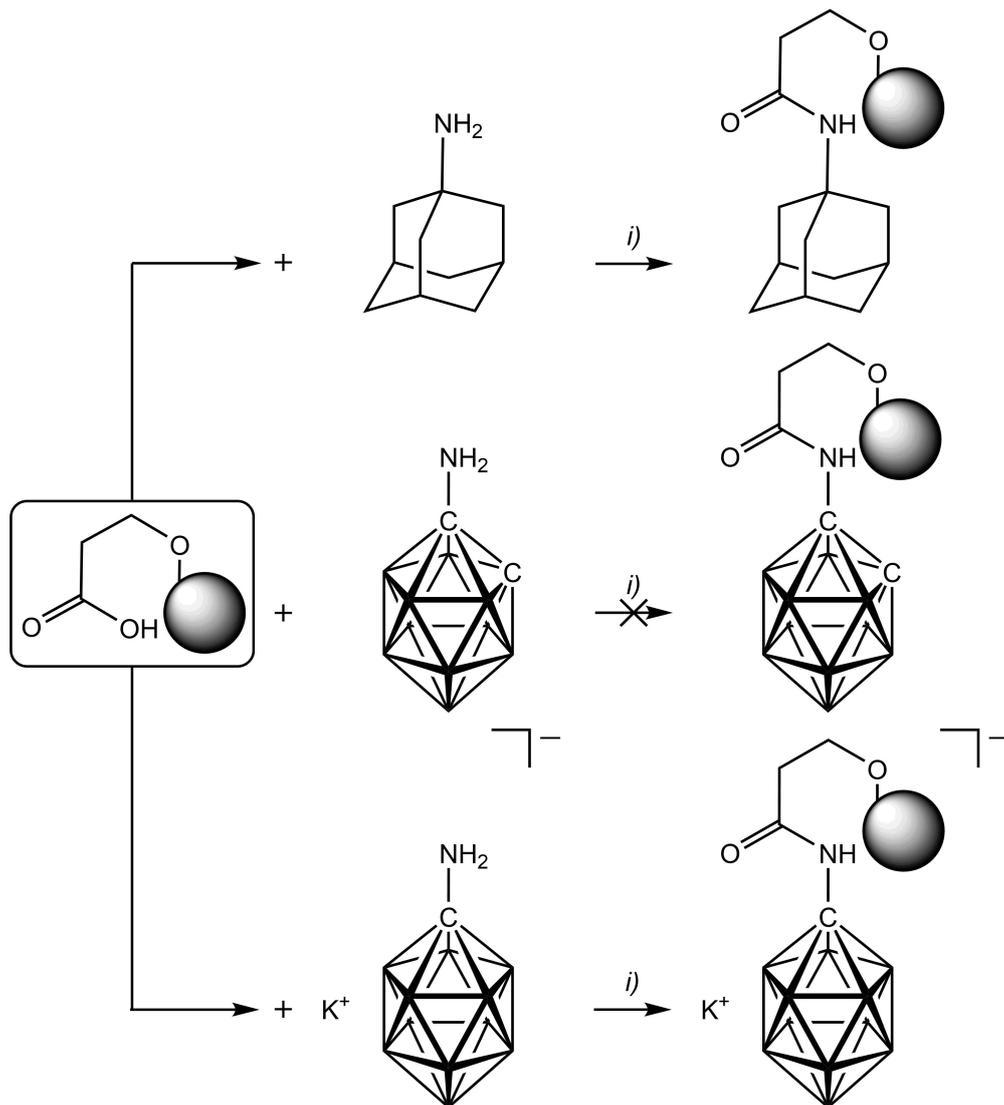


Abbildung 3.2.4.1.1: Titrationskuve von Eshmuno[®]_{COO}.

Umsetzung von Eshmuno[®]_{COO} mit Amin-funktionalisierten Adamantan und *closo*-Borclustern

Identisch zu der beschriebenen allgemeinen Umsetzung von Carbonsäure-funktionalisierten Materialien mit Aminen, erfolgt die Synthese von Eshmuno[®]_{COO-Adamantan} und Eshmuno[®]_{COO-Carba}. Hierbei wurden beide Materialien im 5 mL-Gel Maßstab synthetisiert. Die Darstellung von Eshmuno[®]_{COO-Dicarba} blieb ohne Erfolg, was auf die sehr schlechte Löslichkeit von 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ in Wasser zurückzuführen ist (siehe Schema 3.2.4.1.3). Durch Zugabe von *tert*-Butanol würde sich die Löslichkeit erhöhen, was jedoch als Konkurrenzreaktion eine Veresterung der Carbonsäuren zur Folge hätte.^[117] Somit ist dies keine Alternative dieses Material auf diesem Weg zu synthetisieren.

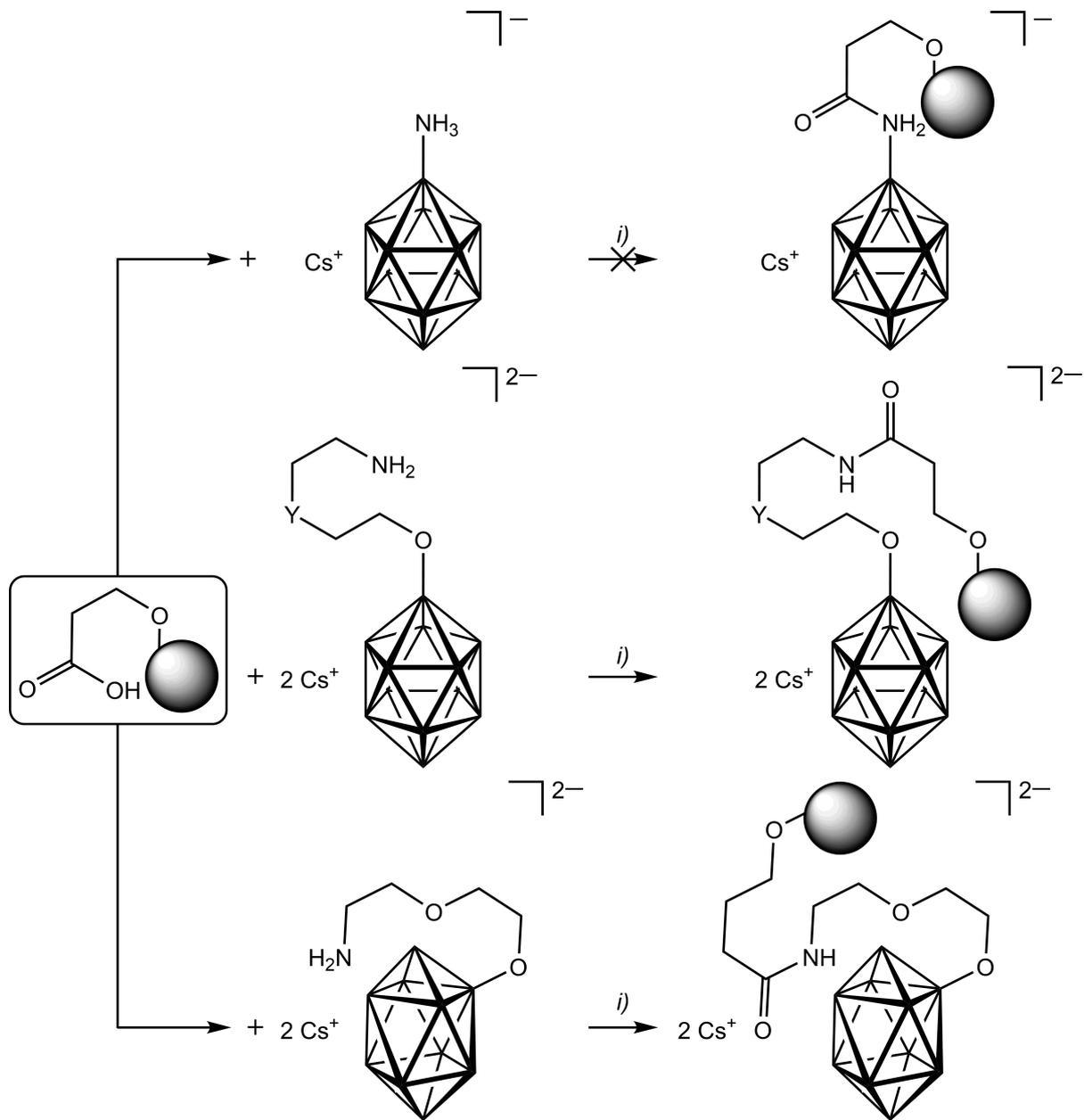


i) EDC, H₂O, 60 °C, 17h

Schema 3.2.4.1.3: Synthese von Eshmuno[®]-COO-Adamantan, Eshmuno[®]-COO-Dicarpa und Eshmuno[®]-COO-Carba

Auch wird bei der Umsetzung von Cs[1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁] mit Eshmuno[®]-COO-300 keine Oberflächenmodifizierung festgestellt. Hierbei ist dies auf das protonierte Amin zurückzuführen, welches keinen nukleophilen Angriff an der Carbonsäure durchführt. Durch die Reaktion von Cs₂[2-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₀H₉] und Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] wurden jedoch die oberflächenmodifizierten Materialien Eshmuno[®]-B₁₀-300 und Eshmuno[®]-B₁₂-300 dargestellt. Hierbei spielte der organische Linker für das Amin die entscheidende Rolle bei der Synthese, wobei es unerheblich ist, ob ein Mono- oder Diether als Linker vorliegt. Somit wurde auch das Eshmuno[®]-COO-B₁₂-THF, ausgehend von Cs₂[1-H₂N(CH₂)₄O-*closo*-B₁₂H₁₁] synthetisiert. Alle diese Materialien wurden im 5 ml-Gel Maßstab dargestellt (siehe Schema 3.2.4.1.4). Des Weiteren wurde im 50 mL-Gel Maßstab

Eshmuno[®]_{COO-200}, Eshmuno[®]_{COO-700}, Eshmuno[®]_{COO-1000} und Eshmuno[®]_{COO-2400} nach der allgemeinen Synthesevorschrift mit Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] umgesetzt.

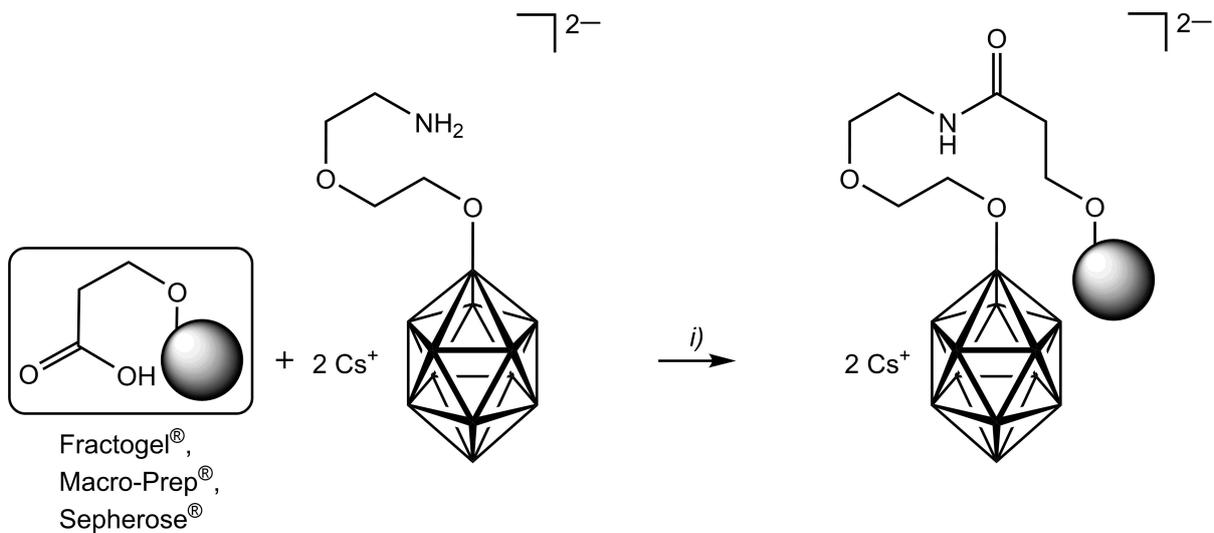


i) EDC, H₂O, 60 °C, 17h
Y = O, kein verbrückendes Atom

Schema 3.2.4.1.4: Synthese von Eshmuno[®]_{B10} und Eshmuno[®]_{B12}.

Fractogel[®], Macro-Prep[®] und Sepherose[®]

Um die Übertragbarkeit der Synthese von Eshmuno[®]_{COO} mit Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat-Anionen zu beweisen, wurde die Synthese auch auf andere Systeme, wie Fractogel[®], Macro-Prep[®] und Sepherose[®] übertragen. Identisch zu Eshmuno[®]_{COO} handelt es sich bei Fractogel[®], Macro-Prep[®] und Sepherose[®] um organische Chromatographiematerialien, die auf ihrer Oberfläche Carbonsäuren besitzen, und vor allem im Bereich der Ionenaustauschchromatographie Anwendung finden. Hierbei handelt es sich bei Fractogel[®] und Macro-Prep[®] um Methylacrylate, welche eine Carbonsäuredichte von 210 $\mu\text{eq g}^{-1}$ und 550 $\mu\text{eq g}^{-1}$ aufweisen. Sepherose[®] dagegen ist die vernetzte, perlförmige Form von Agerose und besitzt eine Carbonsäuredichte von 50 mg mL^{-1} .^[118-120] Alle diese Materialien sind nach der allgemeinen Synthesevorschrift im 5 mL-Gel Maßstab mit $\text{Cs}_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ umgesetzt worden und ergaben die Materialien Fractogel[®]_{B12}, Macro-Prep[®]_{B12} und Sepherose[®]_{B12} (siehe Schema 3.2.4.1.6).



i) EDC, H₂O, 60 °C, 17h

Schema 3.2.4.1.5: Synthese von Fractogel[®]_{B12}, Macro-Prep[®]_{B12} und Sepherose[®]_{B12}.

3.2.4.2 Charakterisierung der durch Amid-Bildung oberflächenmodifizierten Chromatographiematerialien

IR-Spektroskopie

In den Abbildungen 3.2.4.2.1 und 3.2.4.2.2 sind die IR-Spektren der durch Amid-Bildung mit Adamantan und *closo*-Borclustern oberflächenmodifizierten Eshmuno[®]_{COO} Materialien im Vergleich zu Eshmuno[®]_{COO} dargestellt. Hierbei werden in allen Spektren die charakteristischen Valenzschwingungen der Matrix bei identischen Wellenzahlen wiedergefunden und betragen für die O–H-Valenzschwingung 3419 cm⁻¹, für die C–H-Valenzschwingungen 2935 und 2865 cm⁻¹, für die C=O-Valenzschwingung 1687 cm⁻¹ und für die C=C-Valenzschwingung 1488 cm⁻¹. Im IR-Spektrum von Eshmuno[®]_{COO}-Adamantan wird neben den C–H-Valenzschwingungen der Matrix ein weiteres schwaches Signal bei 2860 cm⁻¹ detektiert, welches der C–H-Valenzschwingung des Adamantan-Grundgerüsts zugeordnet wird. Auf Grund der schwachen Ausprägung des Signals, kann von einer geringen

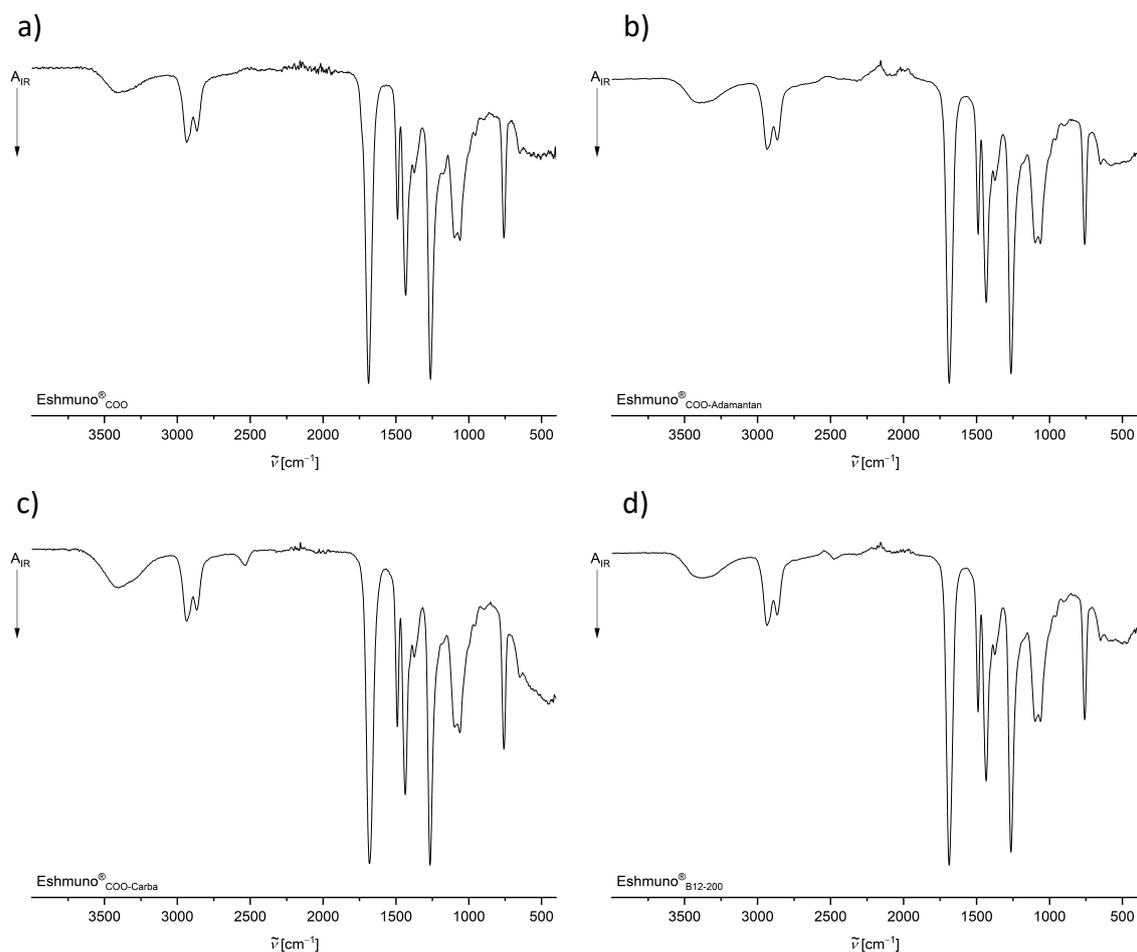


Abbildung 3.2.4.2.1: IR Spektren von Eshmuno[®]_{COO} (a), Eshmuno[®]_{COO}-Adamantan (b), Eshmuno[®]_{COO}-Carba (c) und Eshmuno[®]_{B12-200} (d).

Beladungsdichte des Materials ausgegangen werden. Bei Eshmun[®]_{COO-Carba} wird bei 2538 cm⁻¹ die B–H-Valenzschwingung des Dicarba-*closo*-dodecaborans beobachtet, die im Vergleich zu der B–H-Valenzschwingung des K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] mit 2513 cm⁻¹ gut übereinstimmt. Der Vergleich zwischen den Eshmun[®]_{B12} Materialien zeigt eine stetige Zunahme der B–H-Valenzschwingung von Eshmun[®]_{B12-200} hin zu Eshmun[®]_{B12-2400}, was einer

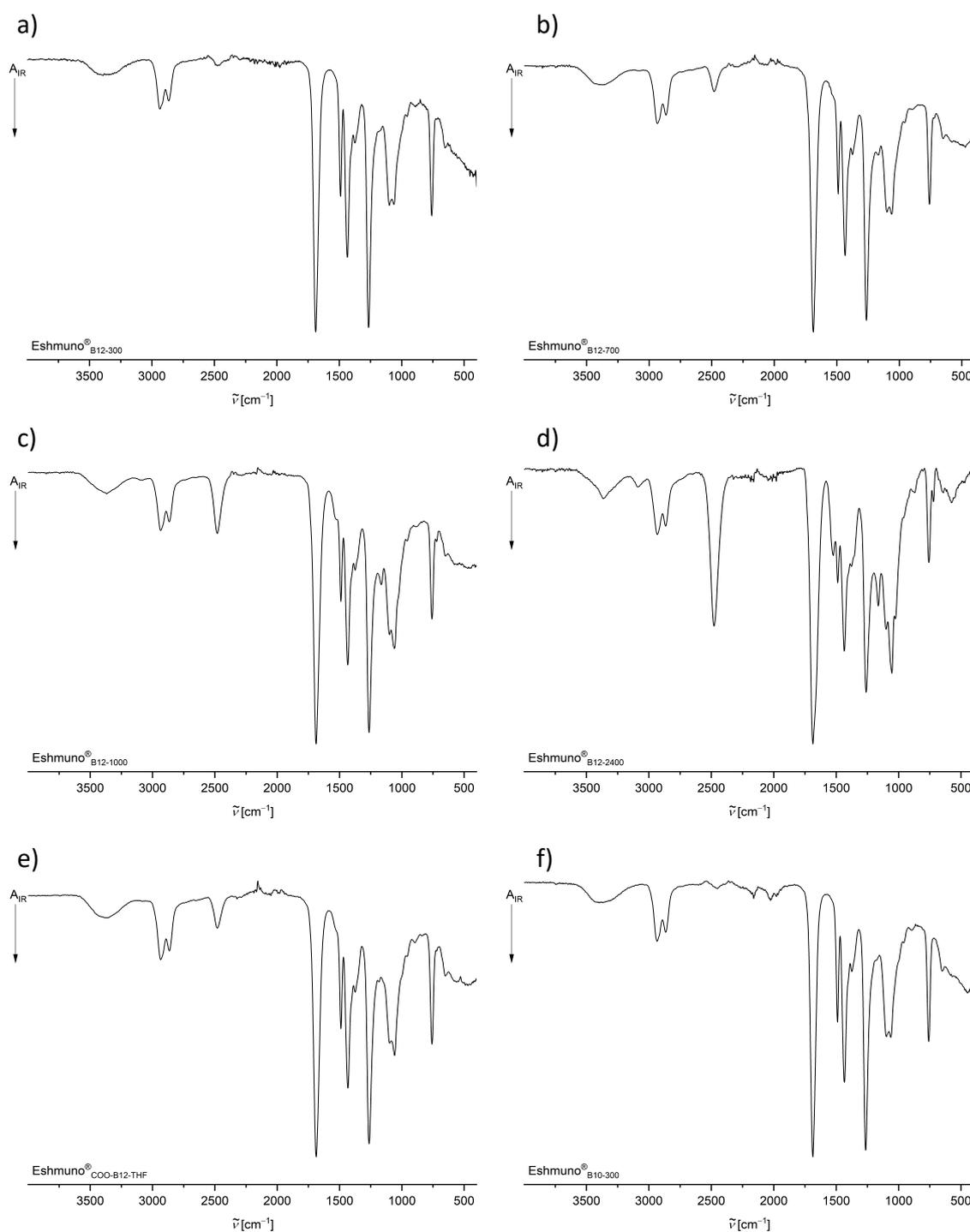


Abbildung 3.2.4.2.2: IR Spektren von Eshmun[®]_{B12-300} (a), Eshmun[®]_{B12-700} (b), Eshmun[®]_{B12-1000} (c), Eshmun[®]_{B12-2400} (d), Eshmun[®]_{COO-B12-THF} (e) und Eshmun[®]_{B10-300} (f).

Erhöhung der Beladungsdichte an *closo*-Borclustern entspricht. Hierbei wird diese Valenzschwingung stets im Bereich von 2480 bis 2576 cm^{-1} detektiert und stimmt gut mit der des Eduktes $\text{Cs}_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ (2458 cm^{-1}) überein. Ebenfalls wird in den IR-Spektren von Eshmuno[®]_{COO-B12-THF} und Eshmuno[®]_{B12-300} eine B–H-Valenzschwingung bei 2458 und 2453 cm^{-1} detektiert. Diese stimmen ebenfalls gut mit den B–H-Valenzschwingungen der Edukte mit 2471 und 2437 cm^{-1} überein.

Die IR-Spektren von Fractogel[®]_{B12}, Macro-Prep[®]_{B12} und Sepherose[®]_{B12} im Vergleich zu den nicht modifizierten Matrizen sind in Abbildung 3.2.4.2.3 und 3.2.4.2.4 dargestellt. Alle Spektren dieser Materialien weisen von 3436 bis 3410 cm^{-1} O–H-Valenzschwingungen, von 2941 bis 2877 cm^{-1} C–H-Valenzschwingungen, von 1723 bis 1699 cm^{-1} C=O-Valenzschwingungen und von 1450 bis 1400 cm^{-1} C=C-Valenzschwingungen auf, die den Matrizen zugeordnet werden. In den IR-Spektren von Fractogel[®]_{B12}, Macro-Prep[®]_{B12} und Sepherose[®]_{B12} wird neben diesen Valenzschwingungen auch eine zusätzliche B–H-Valenzschwingung bei 2480 cm^{-1} beobachtet. Der Vergleich mit dem Edukt $\text{Cs}_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ zeigt mit 2458 cm^{-1} eine gute Übereinstimmung dieser Valenzschwingung.

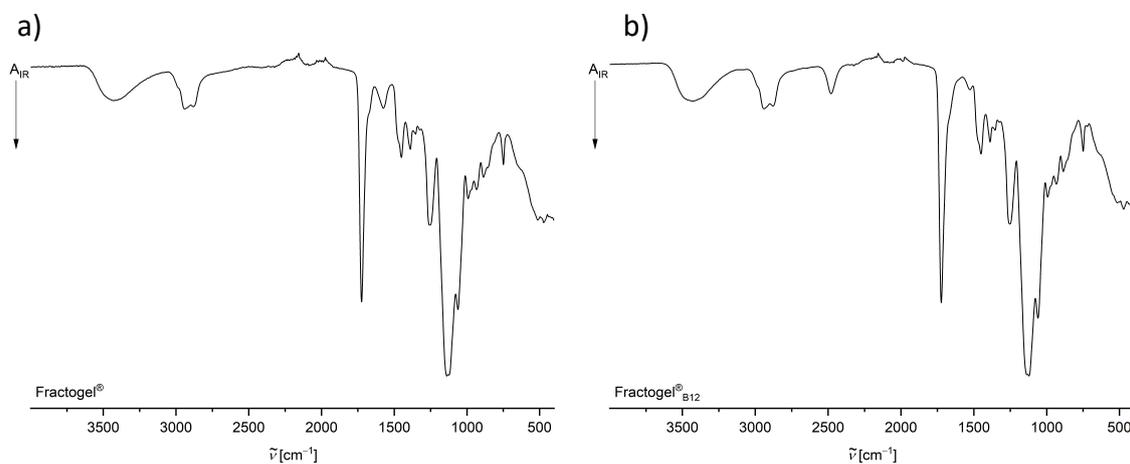


Abbildung 3.2.4.2.3: IR Spektren von Fractogel[®] (a) und Fractogel[®]_{B12-700} (b).

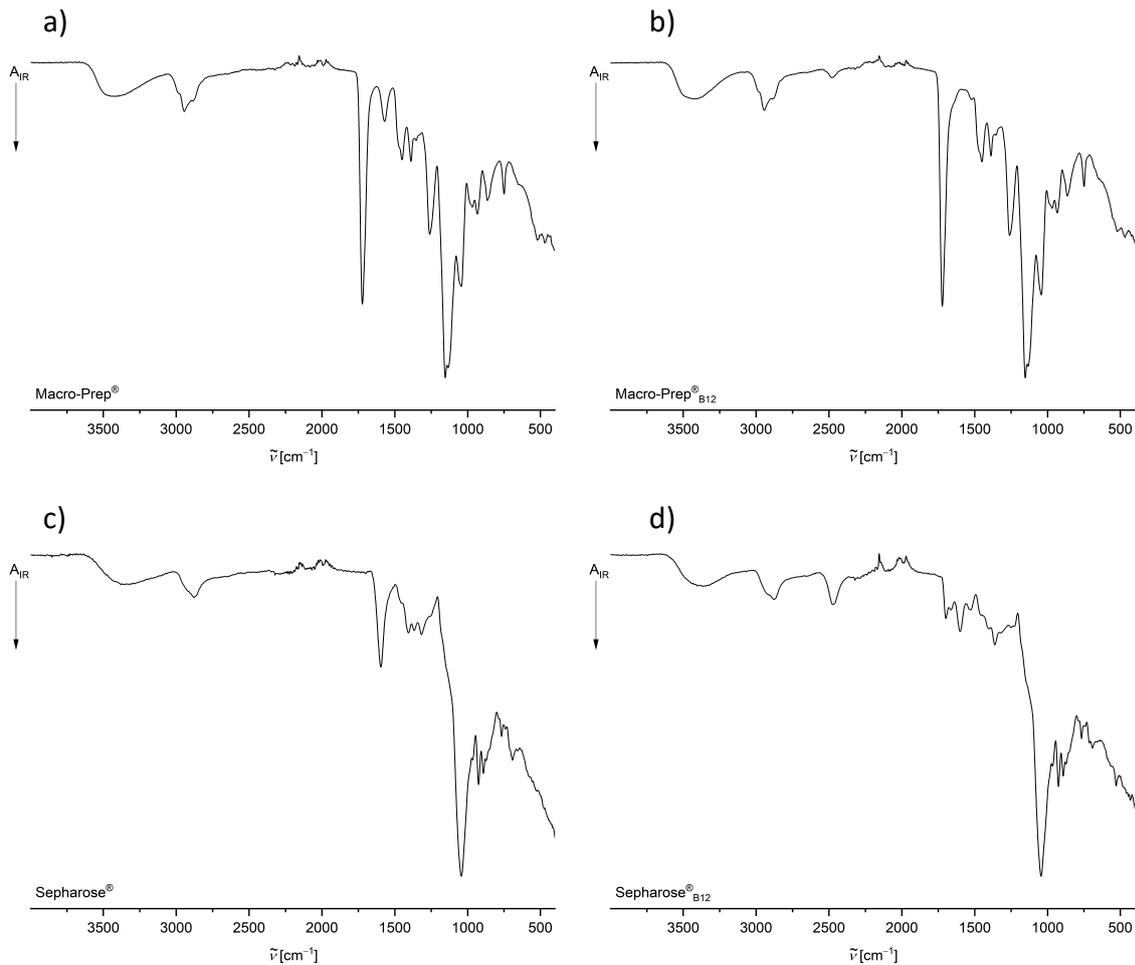


Abbildung 3.2.4.2.4: IR Spektren von Macro-Prep® (a), Macro-Prep®_{B12-2400} (b), Sepharose® (c) und Sepharose®_{B12} (d).

Bestimmung der Beladungsdichte

Für die Bestimmung der Beladungsdichte wurden die im 50 mL-Gel Maßstab synthetisierten Eshmun®_{B12-200}, Eshmun®_{B12-700}, Eshmun®_{B12-1000} und Eshmun®_{B12-2400} gegen eine Natriumhydroxid-Lösung titriert. Hierbei wurde der Restgehalt an Carbonsäure-Gruppen detektiert, von dem anschließend auf die Beladungsdichte an *cis*-Dodecaborat-Anion zurückgerechnet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2.4.2.1 dargestellt und zeigen, dass die Ausbeute an geknüpften Amid-Bindungen von Eshmun®_{B12-200} zu Eshmun®_{B12-2400} abnimmt. Ein Grund ist die räumliche Nähe der einzelnen Carbonsäuren auf der Oberfläche der Materialien. Diese werden durch benachbarte, bereits funktionalisierte Carbonsäuren sterisch abgeschirmt und können somit keine Reaktion eingehen.

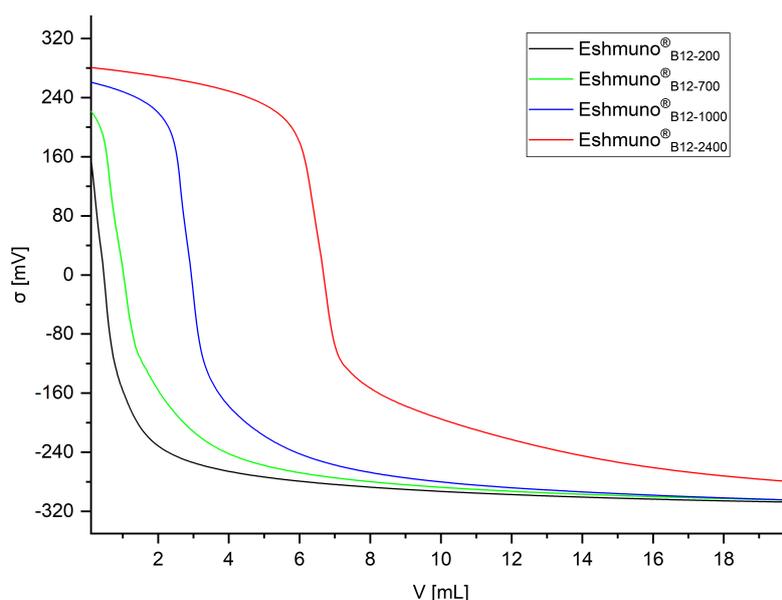


Abbildung 3.2.4.2.5: Titrationskurve von Eshmunob12-200, Eshmunob12-700, Eshmunob12-1000 und Eshmunob12-2400.

Tabelle 3.2.4.2.1: Restcarbonsäuredichte der Eshmunob12 Materialien und deren Ausbeute an Amid-Bindungen.

Verbindung	Restcarbonsäuredichte ^[a]	Ausbeute an Amid-Bindungen ^[b]
Eshmunob12-200	54	78%
Eshmunob12-700	158	77%
Eshmunob12-1000	379	64%
Eshmunob12-2400	940	60%

[a] in $\mu\text{eq g}^{-1}$, Angabe der vorhandenen Menge an Carbonsäuren auf dem Material nach der Funktionalisierung,
 [b] Ausbeute = $[1 - (\text{Restcarbonsäuredichte} / \text{ursprüngliche Carbonsäuredichte})] \times 100$.

¹¹B{¹H}-MAS-NMR-spektroskopische Charakterisierung und Bor-Elementaranalyse

Für die elf Borkerne des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions des Eshmunob12-COO-Carba Materials wird im ¹¹B{¹H}-MAS-NMR-Spektrum analog zu dem Eshmunob12-Carba und dem Eshmunob12-Epoxy-Carba ein Signal bei -13.6 ppm für die Borkerne B2–12 beobachtet. Dieses setzt sich aus den zwei Signalen der Borkerne B2–6 und B7–11 zusammen, die auf Grund der Linienverbreiterung im ¹¹B{¹H}-MAS-NMR in ein Signal zusammenfallen. Die Linienverbreiterung ist auch die Ursache, weshalb das Signal des Borkerns B12 im Signal bei -13.6 ppm enthalten ist (siehe Abbildung 3.2.4.2.6). Der Borgehalt dieses Materials beträgt 1.34% und ist somit im Vergleich zu dem Eshmunob12-Carba leicht erhöht. Dies lässt auf eine leicht erhöhte Beladungsdichte dieses Materials im Vergleich zu Eshmunob12-Carba schließen.

Im Gegensatz zu Eshmun[®]_{COO-Carba} werden für das Eshmun[®]_{B12-300} drei Signale beobachtet. Der Vergleich mit der ¹¹B{¹H}-MAS-NMR-Spektrum des Eduktes Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] zeigt, dass auf Grund der Linienverbreiterung im ¹¹B{¹H}-MAS-NMR, die Signale der Borkerne B2–6 und B7–11 in ein Signal bei –17.0 ppm zusammenfallen. Das Signal des Borkerns B12 bei –22.8 ppm überlagert ebenfalls auf Grund der Linienverbreiterung teilweise mit dem Signal der Borkerne B2–11. Dieses wird jedoch eindeutig als einzelnes Signal identifiziert. Auf Grund der Wechselwirkung zu dem benachbarten Sauerstoffatom weist das Signal bei 6.1 ppm des Borkerns B1, analog zu dem Edukt, eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen auf (siehe Abbildung 3.2.4.2.6). Die Übrigen, mit *closo*-Dodecaborat-Anionen beladenen Eshmun[®]_{COO} Materialien, weisen identische Verschiebungen der Borkerne auf, weswegen auf eine Darstellung dieser verzichtet wird. Der Bor-Gehalt der mit *closo*-Dodecaborat-Anionen beladenen Eshmun[®]_{COO} Materialien beträgt für Eshmun[®]_{B12-200} 0.50%, für Eshmun[®]_{B12-300} 0.64%, für Eshmun[®]_{B12-700} 1.33%, für Eshmun[®]_{B12-1000} 2.13% und für Eshmun[®]_{B12-2400} 2.22% und spiegelt somit die ansteigende Beladungsdichte wider.

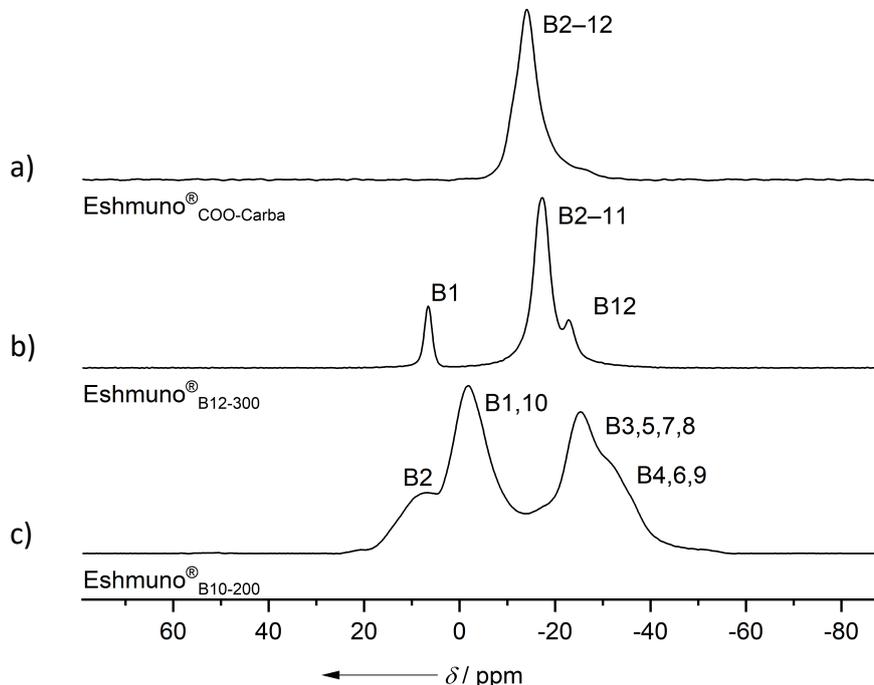


Abbildung 3.2.4.2.6: ¹¹B{¹H}-MAS-NMR-Spektrum von Eshmun[®]_{COO-Carba} (a), Eshmun[®]_{B12-300} (b) und Eshmun[®]_{B10-300} (c).

Während für das Edukt Cs₂[2-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₀H₉] im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum sechs Signale beobachtet werden, können auf Grund der Linienverbreiterung im ¹¹B{¹H}-MAS-NMR für das Eshmun[®]_{B10-300} Material nur vier stark verbreiterte Signale bei 6.6,

-1.8, -25.1 und -31.4 ppm detektiert werden. Durch die Wechselwirkung zu dem benachbarten Sauerstoffatom weist das Signal bei 6.6 ppm des Borkerns B2 eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen auf. Der Vergleich zum Edukt zeigt, dass eine Zuordnung des Signals bei -1.8 ppm zu den Borkernen B1 und B10 und des Signals bei -25.1 ppm zu den Borkernen B3–9 erfolgt (siehe Abbildung 3.2.4.2.6). Der Bor-Gehalt von Eshmuno[®]_{B10-300} liegt bei 0.57%, was auf eine fast identische Beladungsdichte im Vergleich zu dem Eshmuno[®]_{B12-300} Material hindeutet.

Dynamische Bindungskapazität

Die Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmuno[®]_{COO} ergibt eine Beladung mit Bovin-Albumin-Serum Fraktion V von 2.16 mg für Run 1, 1.82 mg für Run 2 und 1.86 mg für Run 3. Sämtliches Protein wird jedoch in der Waschphase von der Säule entfernt, was auf die fehlende Bindungsaffinität des Eshmuno[®]_{COO} gegenüber Proteinen zurückzuführen ist (siehe Abbildung 3.2.4.2.7).

Ein ähnliches Ergebnis wird auch für Eshmuno[®]_{COO-Adamantan} beobachtet. Dieses wird ebenfalls mit 1.88 mg Protein in Run 1, 1.98 mg Protein in Run 2 und 1.88 mg Protein in Run 3 beladen. Auch wird in diesem Fall sämtliches Bovin-Albumin-Serum Fraktion V durch die Waschung von der Säule entfernt. Der Vergleich mit Eshmuno[®]_{Adamantan} und Eshmuno[®]_{Epoxy-Adamnatan} zeigt, dass normalerweise eine irreversible Passivierung der Bindungsstellen stattfindet und das Material auf diese Weise seine Bindungskapazität verliert. Eine Möglichkeit, warum dies hier nicht beobachtet wird, ist eine zu geringe Beladung des Materials mit Amantadin (siehe Abbildung 3.2.4.2.7). Diese Beobachtung folgt der Tendenz, die bereits im IR-Spektrum gezeigt wurde.

Für Eshmuno[®]_{COO-Carba} wird eine Beladung von 4.68 mg Bovin-Albumin-Serum Fraktion V beobachtet, von der 2.70 mg Protein durch die Waschphase entfernt werden. Somit ergibt sich eine effektive Beladung von 1.98 mg Protein, von dem 1.20 mg eluiert werden. Dies entspricht einer Wiederfindungsrate von 83%. Die übrigen 17% werden durch den Reinigungsschritt entfernt oder tragen zur Passivierung der Bindungsstellen des Materials bei. Diese Passivierung spiegelt sich in der geringeren Beladung in Run 2 mit 4.27 mg, beziehungsweise 4.04 mg in Run 3 wider. Des Weiteren wird in Run 2 und Run 3 kein Protein in der Elutionsphase wiedergefunden, jedoch ein Adsorptionssignal im UV-Spektrum der dynamischen Bindungskapazität beobachtet. Dies lässt auf eine nicht messbare

Proteinkonzentration in der Elutionsphase schließen (siehe Abbildung 3.2.4.2.7). Im Vergleich zu Eshmun[®]_{Carba} weist Eshmun[®]_{COO-Carba} trotz des erhöhten Bor-Gehalts, eine um 77% geringere Beladungskapazität auf. Ursache könnten mögliche intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Carbonsäuren und dem Amin-funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen sein.

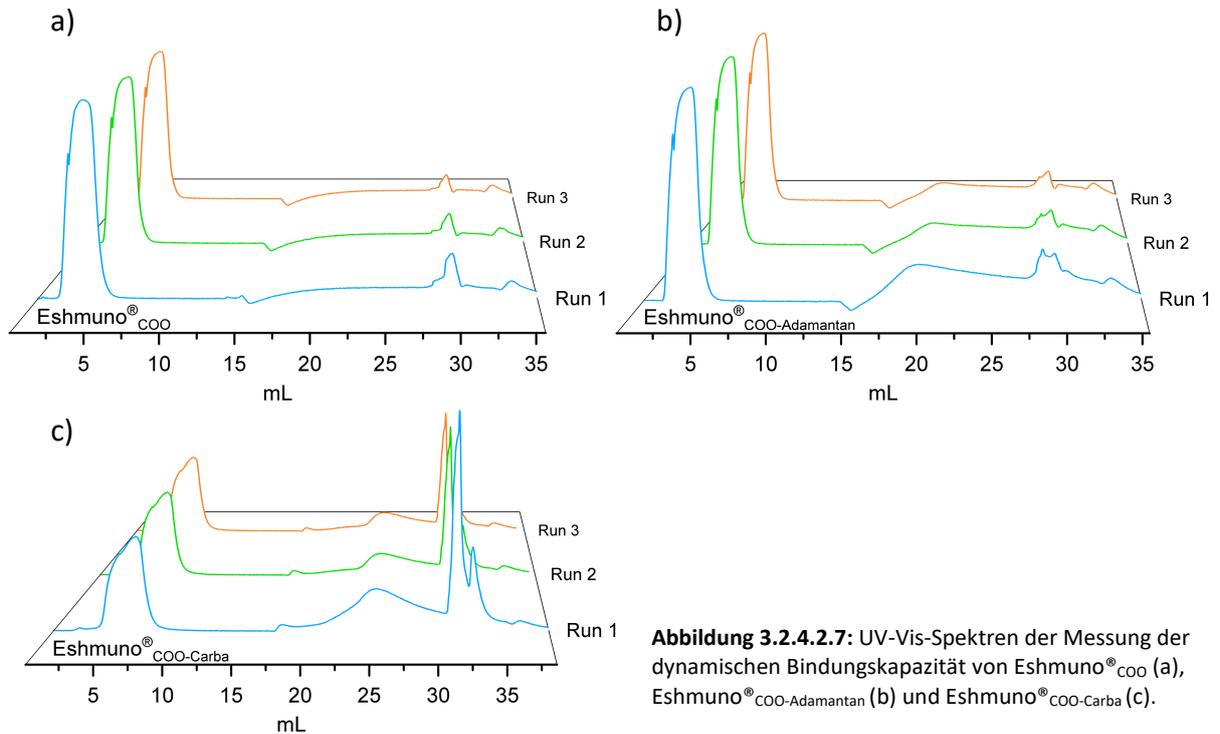


Abbildung 3.2.4.2.7: UV-Vis-Spektren der Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmun[®]_{COO} (a), Eshmun[®]_{COO-Adamantan} (b) und Eshmun[®]_{COO-Carba} (c).

Ähnliche Resultate wie bei Eshmun[®]_{COO-Carba} werden auch bei Eshmun[®]_{B12-200} beobachtet. Die Menge an aufgetragenem Protein beträgt in Run 1 3.38 mg, in Run 2 2.96 mg und in Run 3 2.91 mg, von dem stets 80% durch die Waschung entfernt werden. In der Elutionsphase werden im Anschluss kein Protein nachgewiesen, jedoch wird ein Adsorptionssignal im UV-Spektrum der dynamischen Bindungskapazität beobachtet (siehe Abbildung 3.2.4.2.8). Dies lässt auf eine zu geringe Beladung der Säule durch eine zu geringe Beladungsdichte an *closo*-Borclustern schließen. Wird die Dichte um $100 \mu\text{eq g}^{-1}$ erhöht, so wird eine um 60% höhere Menge an aufgetragenem Protein in Run 1 von 8.28 mg, in Run 2 von 8.39 mg und in Run 3 von 8.52 mg beobachtet. Nach der Waschung werden 6.20 mg in Run 1, 6.17 mg in Run 2 und 6.12 mg in Run 3 mit Wiederfindungsraten von 97%, 95% und 93% eluiert. Hierbei wird im Gegensatz zu den mit Dicarba-*closo*-dodecaboran und Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmun[®] Materialien keine Passivierung der Bindungsstellen beobachtet (siehe Abbildung 3.2.4.2.8). Diese Beobachtung wird auch für

sämtliche Materialien, die mit *c/oso*-Dodecaborat- oder *c/oso*-Decaborat-Anionen modifiziert sind, gemacht. Eine Erhöhung der Beladungsdichte auf $700 \mu\text{eq g}^{-1}$ ergab eine Erhöhung der Menge an aufgetragenem Protein auf 32.37 mg in Run 1, 32.46 mg in Run 2 und 32.62 mg in Run 3. Hierbei wird Bovin-Albumin-Serum Fraktion V in allen drei Runs vollständig eluiert, was an den Wiederfindungsraten von 100%, 97% und 96% erkennbar ist (siehe Abbildung 3.2.4.2.8). Eine weitere Erhöhung der Beladungsdichte auf $1000 \mu\text{eq g}^{-1}$ ergibt eine weitere Zunahme an aufgetragenem Protein. In diesem Fall wird in Run 1 77.17 mg, in Run 2 76.75 mg und in Run 3 86.27 mg aufgetragen. Hiervon werden durch die Waschung 6.03 mg in Run 1, 6.78 mg in Run 2 und 7.10 mg in Run 3 entfernt. Ebenfalls erfolgte bei diesem Material eine vollständige Elution des Proteins, was sich in den Wiederfindungsraten von 93%, 94% und 81%

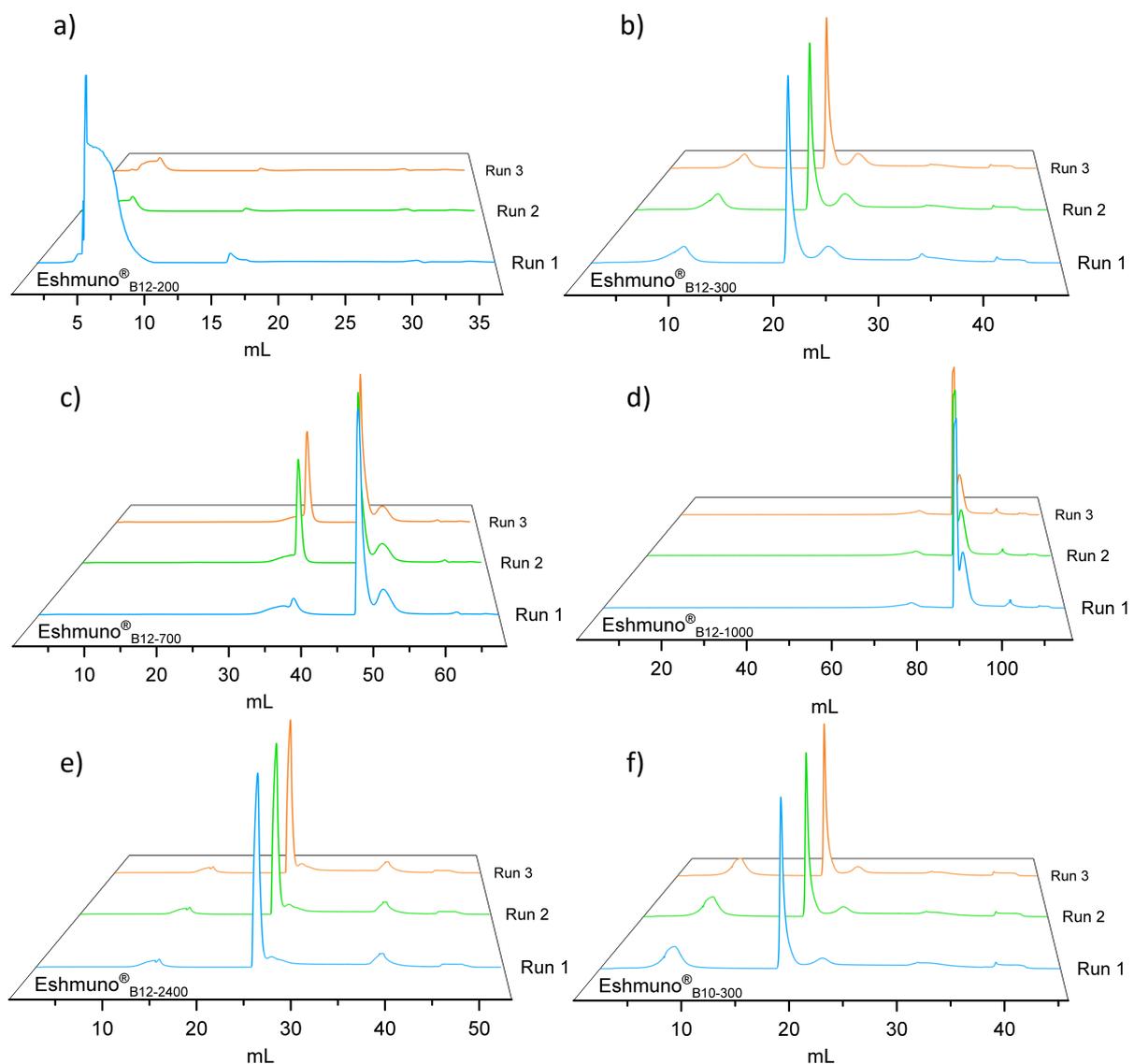


Abbildung 3.2.4.2.8: UV-Vis-Spektren der Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmunobead[®] B12-200 (a), Eshmunobead[®] B12-300 (b), Eshmunobead[®] B12-700 (c), Eshmunobead[®] B12-1000 (d), Eshmunobead[®] B12-2400 (e) und Eshmunobead[®] B10-300 (f).

widerspiegelt (siehe Abbildung 3.2.4.2.8). Ein Ende dieses Trends wird bei Eshmuno[®]_{COO-2400} beobachtet. So wird für die Erhöhung der Beladungsdichte auf 2400 µeq g⁻¹ eine Erhöhung des aufgetragenen Proteins erwartet, jedoch besitzt dieses Material nur noch eine ähnliche dynamische Bindungskapazität wie Eshmuno[®]_{COO-300}. So werden in Run 1 13.66 mg, in Run 2 13.88 mg und in Run 3 14.09 mg Protein auf die Säule geladen, von denen 12% des Proteins durch die Waschung entfernt werden. Im Elutionsschritt wird erneut mit 11.01 mg für Run 1, 11.35 mg für Run 2 und 11.32 mg für Run 3 eine vollständige Elution des Proteins beobachtet (siehe Abbildung 3.2.4.2.8). Die Ursache der Verminderung an aufgetragenem Protein ist auf die zu hohe Beladungsdichte an *closo*-Dodecaborat-Anionen zurückzuführen. Hierbei wird die Koordination von Bovin-Albumin-Serum Fraktion V an das *closo*-Dodecaborat-Anion durch die sterische Hinderung von weiteren *closo*-Dodecaborat-Anionen beeinträchtigt.

Identische Eigenschaften werden auch bei Eshmuno[®]_{B10-300} beobachtet. Dieses weist 6.18 mg für Run 1, 6.54 mg für Run 2 und 6.89 mg für Run 3 an aufgetragenem Protein auf. Durch anschließende Waschung werden in allen drei Läufen 33% Protein von der Säule entfernt. Die darauffolgende Elution ist vollständig, was sich in den Wiederfindungsraten von 96%, 91% und 90% widerspiegelt. Eshmuno[®]_{B10-300} zeigt jedoch im Vergleich zu Eshmuno[®]_{B12-300} eine geringere Beladungskapazität, was auf eine schlechtere Koordination von Bovin-Albumin-Serum Fraktion V an *closo*-Decaborat-Anionen zurückzuführen ist (siehe Abbildung 3.2.4.2.8).

Im Gegensatz zu den erfolgreich durchgeführten Messungen der dynamischen Bindungskapazität, war eine Messung dieser bei Eshmuno[®]_{COO-B12-THF} nicht möglich. Ursache dafür ist die Möglichkeit das Material bei der Packung der Säule zu hoch zu verdichten. Eine Möglichkeit für dieses Verhalten sind die Entstehung von Feinstpartikeln bei der Synthese, die den Fluss behindern. Dies wurde jedoch durch Mikroskopaufnahmen widerlegt. Somit ist der Ursprung scheinbar auf die erhöhten lipophilen Eigenschaften des Materials durch die Verwendung eines Monoethers anstelle eines Diethers zurückzuführen.

Die Messungen der dynamischen Bindungskapazität von Fractogel[®]_{B12}, Macro-Prep[®]_{B12} und Sepherose[®]_{B12} zeigt ebenfalls keine Passivierung der Bindungsstellen und eine konstante Beladung und Elution über alle drei Runs. Hierbei wird Fractogel[®]_{B12} in Run 1 mit 1.70 mg, in Run 2 mit 1.37 mg und in Run 3 mit 1.44 mg beladen. In der nach der Waschung erfolgenden Elution wurde kein Protein nachgewiesen. Ein Adsorptionssignal wird jedoch im UV-Spektrum der dynamischen Bindungskapazität beobachtet, was auf eine erfolgreiche Elution schließen

lässt (siehe Abbildung 3.2.4.2.9). Ursache ist, wie bereits bei Eshmuno[®]_{B12-200}, die zu geringe Beladungsdichte an *closo*-Dodecaborat-Anionen. Macro-Prep[®]_{B12} und Sepherose[®]_{B12} besitzen eine höhere Beladungsdichte an *closo*-Dodecaborat-Anionen, was an den Mengen an aufgetragenem Protein festgemacht wird:

- Macro-Prep[®]_{B12}: Run 1 55.35 mg. Run 2 55.91 mg und Run 3 55.98 mg.
- Sepherose[®]_{B12}: Run 1 8.18 mg. Run 2 8.09 mg und Run 3 7.86 mg.

Die Elution der Proteine von beiden Säulen erfolgt vollständig, was die Wiederfindungsraten von 94%, 92% und 91%, beziehungsweise 96%, 99% und 100% belegen (siehe Abbildung 3.2.4.2.9).

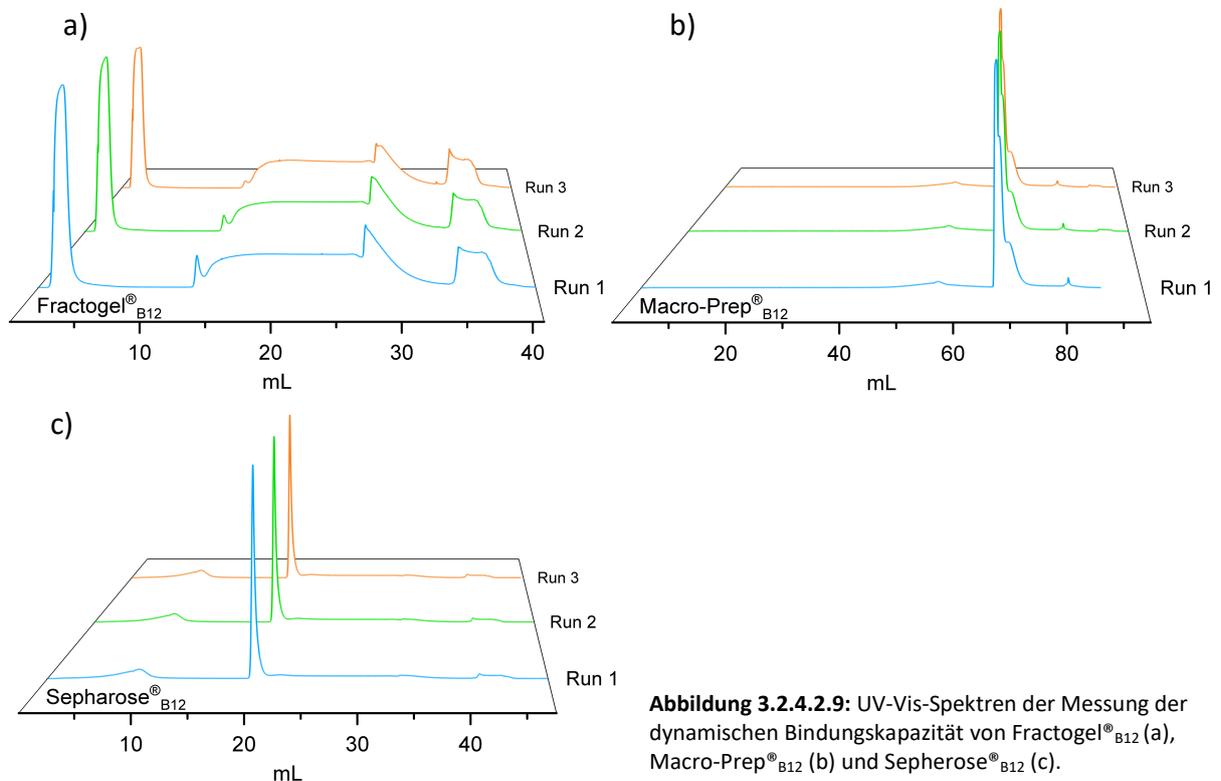


Abbildung 3.2.4.2.9: UV-Vis-Spektren der Messung der dynamischen Bindungskapazität von Fractogel[®]_{B12} (a), Macro-Prep[®]_{B12} (b) und Sepharose[®]_{B12} (c).

Zusammenfassung und Vergleich zu Capto[™] Blue

Analog zu den mit Adamantan, Dicarba-*closo*-dodecaboran und Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen funktionalisierten Eshmuno[®]_{Epoxy} und Eshmuno[®] Materialien besitzen auch die Eshmuno[®]_{COO} Materialien auf Grund ihrer in Run 1 eintretenden Passivierung der Bindungsstellen, durch zu starke Wechselwirkungen zwischen den *closo*-Clustern und dem Protein, keinen Anwendungsbereich in der Affinitätschromatographie. Anders sieht dies jedoch bei den Eshmuno[®]_{B12} und Eshmuno[®]_{B10} Materialien aus. Diese weisen keine Passivierung auf und verhalten sich nahezu konstant über alle drei Runs. Ursache ist die

geringere Bindungsaffinität der *closo*-Decaborat- und *closo*-Dodecaborat-Anionen die durch ihrer Hydrophilie hervorgerufen wird, durch die eine Elution ermöglicht wird. Auch wird keine Affinität der Matrix von Eshmuno[®]_{COO} gegenüber Bovin-Albumin-Serum Fraktion V nachgewiesen. Eine Übertragung des Bindungsmusters, als auch die daraus resultierende Bindungsaffinität auf andere Matrizen ist möglich. Auf Grund dieser Eigenschaften ist eine Anwendung in der Affinitätschromatographie sinnvoll. Auf Grund der erhöhten Bindungsaffinität der Eshmuno[®]_{B12} Materialien im Vergleich zu dem Eshmuno[®]_{B10} Material wurde ein Fokus auf die *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Materialien gelegt. Der Vergleich zu Capto[™] Blue zeigt, dass das Eshmuno[®]_{B12-700} Material in Run 1 eine ähnliche Bindungskapazität aufweist. Jedoch sinkt diese in Run 2 und 3 auf einen konstanten Wert um 16 mg Protein pro Milliliter CV. Durch die Erhöhung der Beladungsdichte zu dem Eshmuno[®]_{B12-1000} Material wird eine Bindungskapazität von circa 65 mg Protein pro Milliliter CV erreicht. Dies entspricht einer fast um den Faktor drei höheren Bindungskapazität im Vergleich zu Capto[™] Blue.^[112] In Tabelle 3.2.4.2.1 ist die Menge an gebundenem Protein pro Milliliter CV aller Eshmuno[®]_{B10} und Eshmuno[®]_{B12} Materialien im Vergleich zu Capto[™] Blue dargestellt.

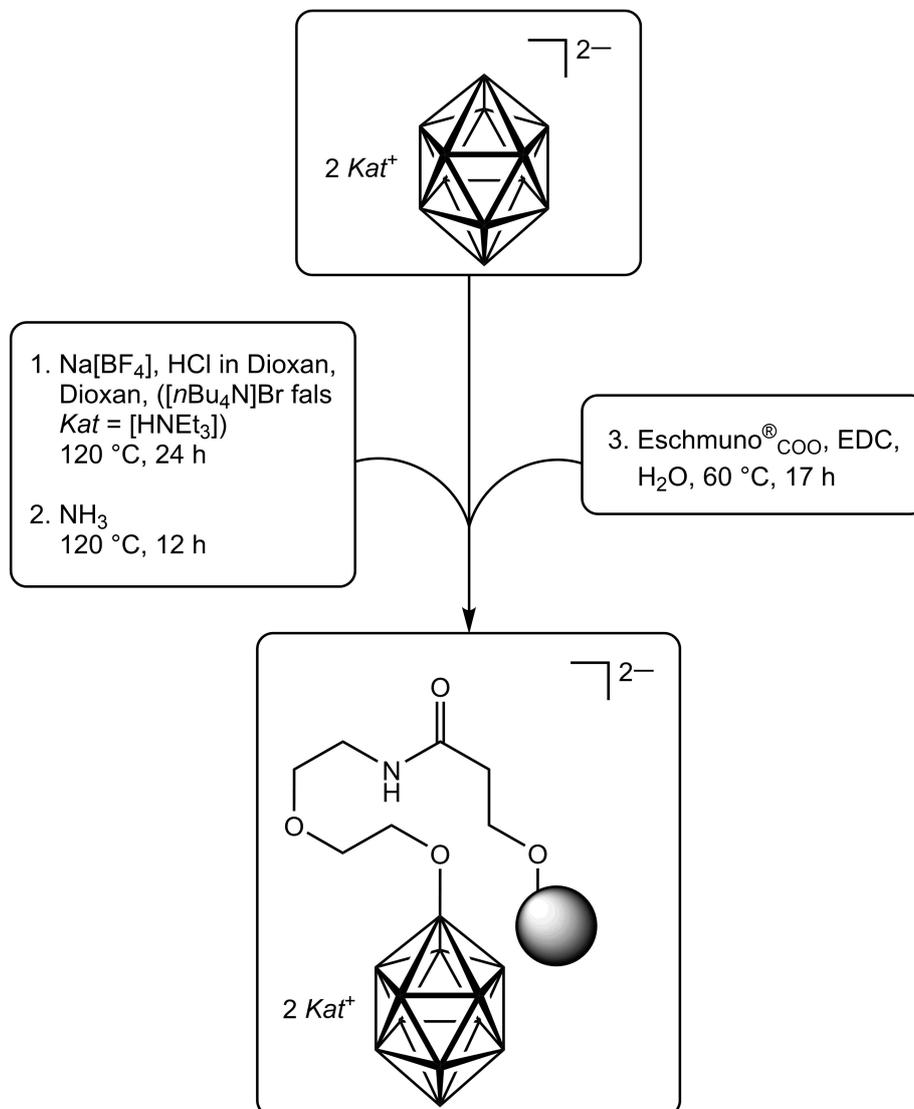
Tabelle 3.2.4.2.1: Vergleich der verschiedenen mit *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen modifizierte Materialien zu Capto[™] Blue.

Material	Gebundenes Protein pro mL CV		
	Run 1	Run 2	Run 3
Eshmuno [®] _{B12-200}	0	0	0
Eshmuno [®] _{B10-300}	3.96	4.02	4.07
Eshmuno [®] _{B12-300}	6.20	6.17	6.12
Eshmuno [®] _{B12-2400}	11.01	11.35	11.32
Eshmuno [®] _{B12-700}	22.09	16.25	16.63
Capto [™] Blue ^[112]		25 ^[a]	
Eshmuno [®] _{B12-1000}	67.08	66.18	63.49

[a] nicht nach Runs aufgeschlüsselt.

3.2.5 Entwicklung einer Eintopfsynthese von Eshmuno[®]_{B12}

Auf Grund der guten Ergebnisse bei der Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmuno[®]_{B12} Materialien wurde eine Machbarkeitsstudie zur Eintopfsynthese dieser Materialien durchgeführt. Startpunkt waren die Triethylammonium- und Tetrabutylammonium-Salze des *closo*-Dodecaborat-Anions. Diese wurden in einem ersten Schritt zu den jeweiligen [1-O(C₂H₄)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁]⁻-Anionen und anschließend durch Reaktion mit Ammoniak zu dem [1-H₃N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁]⁻-Anion umgesetzt. Die Zugabe von Eshmuno[®]_{COO-1000} und EDC ergab Eshmuno[®]_{B12-1000} in bis zu 500 mL-Gel Maßstäben (siehe Schema 3.2.5.1).



Kat = [HNEt₃], [*n*Bu₄N]

Schema 3.2.5.1: Eintopfsynthese von Eshmuno[®]_{B12}.

Hierbei unterscheiden sich die vier folgenden Beispiele in der eingesetzten Menge des *closo*-Dodecaborat-Anions, dessen Kationen und der Zugabe von Ammoniak. Wird von dem käuflich erwerblichen $[\text{HNEt}_3]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ ausgegangen, so reagiert dies in Dioxan nicht mit Chlorwasserstoff zu $[\text{1-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^-$. Erst durch Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid wird die Bildung dieses Anions beobachtet. Dies ist auf die *in situ* Bildung von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ zurückzuführen. Im Folgenden wird bei der Charakterisierung durch IR-Spektren nur auf die B–H-Valenzschwingung näher eingegangen. Die Valenzschwingungen der Matrix bleiben stets unverändert und entsprechen den in Kapitel 3.2.4 dargestellten Valenzschwingungen.

1. Beispiel

Zu Beginn wurden $[\text{HNEt}_3]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$, $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$ und 50 mL-Gel Eshmuno[®]_{COO-100} als Startmaterialien eingesetzt, die analog zu Schema 3.2.5.1 umgesetzt wurden. Die Charakterisierung des erhaltenen Materials ergibt für das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum die typischen drei Signale eines in Position eins substituierten *closo*-Dodecaborat-Anions bei 6.3, –17.0 und –22.8 ppm. Dies entspricht einer erfolgreichen Oberflächenmodifizierung. Diese wird auch durch die Bor-Elementaranalyse mit einem Bor-Gehalt von 0.52% bestätigt. Im Vergleich zu Eshmuno[®]_{B12-1000}, das einen Bor-Gehalt von 2.13% aufweist, deutet dies jedoch auf eine drastische Verringerung der Beladung des Eshmuno[®]_{COO-1000} Materials hin. Diese geringere Beladung wird auch in dem IR-Spektrum beobachtet, in dem die B–H-Valenzschwingung bei 2481 cm^{-1} zwar vorhanden ist, aber nicht dieselbe Intensität des Eshmuno[®]_{B12-1000} Materials aufweist (siehe Abbildung 3.2.5.1). Dieser Trend ist auch in der

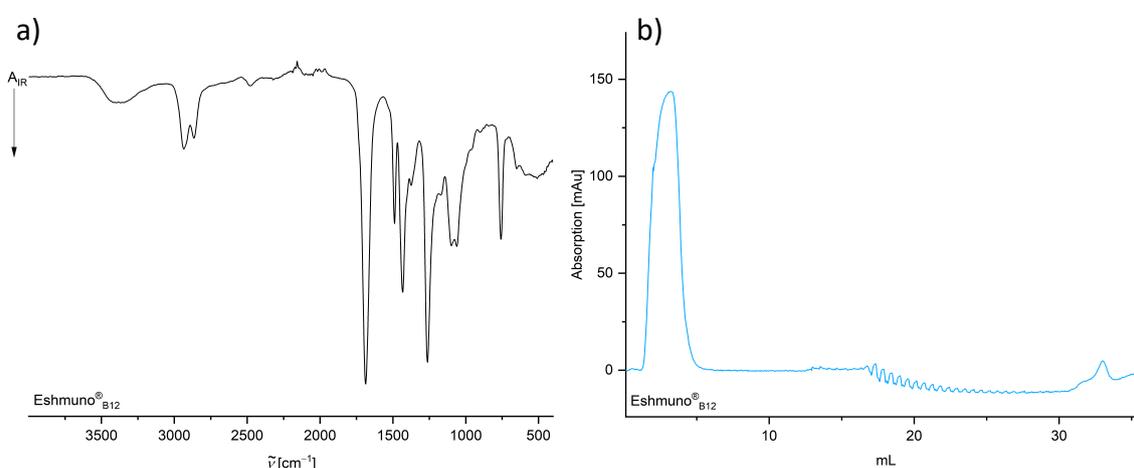


Abbildung 3.2.5.1: IR- (a) und UV-Vis-Spektrum des ersten Runs (b) der ersten Eintopfsynthese von Eshmuno[®]_{B12}.

dynamischen Bindungskapazität dieses Materials zu beobachten. Hierbei beträgt die Menge an aufgetragenem Protein 2.99 mg in Run 1, 2.62 mg in Run 2 und 2.44 mg in Run 3, von denen jedoch 95% in der Waschung von der Säule entfernt werden. In der Elution werden für Run 1 0.19 mg, für Run 2 0.13 mg und für Run 3 0.12 mg nachgewiesen, was einer nicht vorhandenen Bindungsaffinität des Materials gegenüber Bovin-Albumin-Serum Fraktion V entspricht (siehe Abbildung 3.2.5.1). Die Bestimmung der Restcarbonsäuredichte des Materials ergibt einen Wert von $87 \mu\text{eq g}^{-1}$, was auf eine fast vollständige Umsetzung der Carbonsäure-Gruppen hindeutet. Auf Grund des niedrigen Bor-Gehaltes, wird jedoch hierbei von der Bildung eines primären Amids durch die Kopplung des überschüssigen Ammoniaks an die Carbonsäuren als Konkurrenzreaktion ausgegangen.

2. Beispiel

Um die Dichte an *closo*-Dodecaborat-Anionen auf der Oberfläche des Eshmuno[®]COO-1000 Materials zu erhöhen, wurden im Vergleich zum ersten Ansatz die doppelte Menge an *closo*-Dodecaborat-Anionen und Tetrabutylammoniumbromid als Startmaterialien verwendet. Analog zu dem vorherigen Ansatz zeigt das ¹¹B{¹H}-MAS-NMR-Spektrum dieses Materials drei Signale bei 6.3, -17.0 und -22.8 ppm, die einem in Position eins substituierten *closo*-Dodecaborat-Anions entsprechen. Somit ist auch in diesem Fall eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung durchgeführt worden. Dies wird auch durch die Bor-Elementaranalytik bestätigt, die einen Bor-Gehalt von 0.82% ergibt. Im Vergleich zu dem Material aus dem ersten Ansatz wird eine geringe Erhöhung an *closo*-Dodecaborat-Anionen erzielt. Dieser Trend wird auch durch eine leicht stärkere Ausprägung der B–H-Valenzschwingung bei 2482 cm^{-1} im IR-Spektrum beobachtet (siehe Abbildung 3.2.5.2). Es zeigen sich jedoch bei der Messung der dynamischen Bindungskapazität dieses Materials, trotz des erhöhtem Bor-Gehaltes, keine Unterschiede. Somit wird auch in diesem Fall von keiner Bindungsaffinität gegenüber Bovin-Albumin-Serum Fraktion V ausgegangen (siehe Abbildung 3.2.5.2). Die Messung der Restcarbonsäuredichte ergibt einen Wert von $51 \mu\text{eq g}^{-1}$, was einer vollständigen Umsetzung der Carbonsäuren zu Amiden entspricht. Auch in diesem Fall wird von einer Bildung eines primären Amids durch die Kopplung von Ammoniak mit der Carbonsäure auf Grund des niedrigen Bor-Gehaltes ausgegangen.

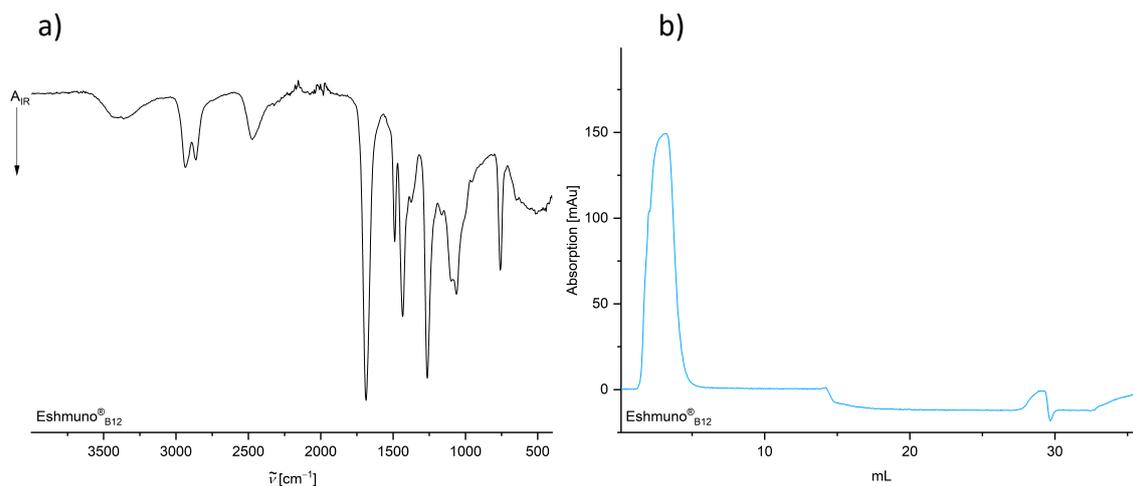


Abbildung 3.2.5.2: IR- (a) und UV-Vis-Spektrum des ersten Runs (b) der zweiten Eintopfsynthese von Eshmuno®_{B12}.

Ursache der gestörten Bindungsaffinität, die in Ansatz eins und zwei zu beobachten ist, ist auf die Verwendung von $[\text{HNEt}_3]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ zurückzuführen. Hierbei liegt das Ammonium-Kation während den verschiedenen Schritten der Eintopfsynthese in einem Gleichgewicht zwischen dem Amin und der resultierenden Säure vor. So wird neben der Bildung des primären Amids, durch die Reaktion der Carbonsäuren mit restlichem Ammoniak, auch ein quartäres Amid durch die Reaktion der Carbonsäure mit Triethylamin gebildet. Hierbei wird das Gleichgewicht dieser Reaktion besonders in Präsenz von Tetrafluorborat-Anionen auf die Seite des quartären Amids verschoben.^[121] Die daraus resultierenden Amid-Bindungen sind in Abbildung 3.2.5.3 dargestellt. Durch die Bildung des quartären Amins, verhindert dieses durch seine Ladung und seinen sterischen Anspruch die Koordination des Proteins an das *closo*-Dodecaborat-Anion, was die gestörte Bindungsaffinität erklärt.

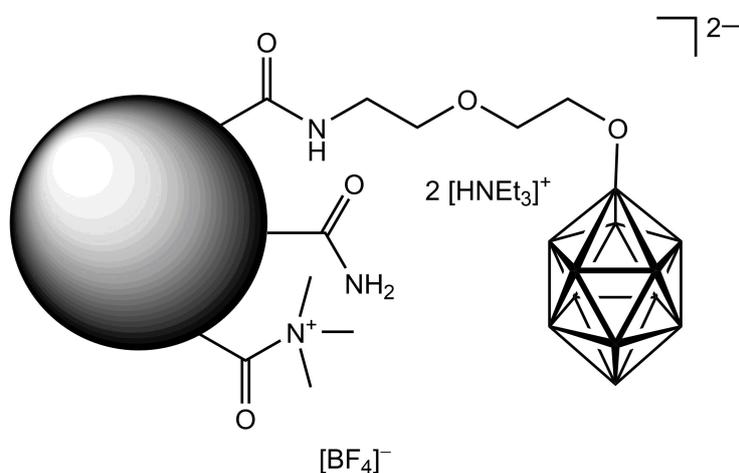


Abbildung 3.2.5.3: Mögliche Amid-Bindungen bei der Eintopfsynthese von Eshmuno®_{B12}.

3. Beispiel

Durch die Verwendung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ an Stelle von $[\text{HNEt}_3]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ wird die Bildung des quartären Amids verhindert. Auch wurde in diesem Fall anstelle von Ammoniak-Gas eine 25%ige wässrige Ammoniak-Lösung verwendet. Hierbei zeigt sich im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum und IR-Spektrum (siehe Abbildung 3.2.5.3) kein Unterschied zu den vorherigen Ansätzen und auch der Bor-Gehalt betrug mit 0.63% einen ähnlichen Wert. Somit wird auf eine ähnlich hohe Beladung an *closo*-Dodecaborat-Anionen geschlossen. Bei der Messung der dynamischen Bindungskapazität wird jedoch ein deutlich höherer Auftrag an Protein von 6.84 mg in Run 1, von 6.86 mg in Run 2 und 7.01 mg in Run 3 erzielt. Von diesem werden nach der Waschphase 1.98 mg für Run 1, 2.88 mg für Run 2 und 3.19 mg für Run 3 eluiert (siehe Abbildung 3.2.5.3). Dies lässt auf eine intakte Bindungsaffinität des *closo*-Dodecaborat-Anions schließen und bestätigt, dass das quartäre Amid Ursache der gestörten Bindungsaffinität ist. Die Beladung weist jedoch mit maximal 7.01 mg an Protein im Vergleich zu Eshmun[®]_{B12-1000} nur 10% der erwarteten Beladung auf. Dies ist auf die stattfindende Konkurrenzreaktion zu dem primären Amid zurückzuführen, was durch den geringen Borgehalt und der Restcarbonsäuredichte von $75 \mu\text{eq g}^{-1}$ belegt wird. Durch die Verwendung einer wässrigen Ammoniak-Lösung ist diese Konkurrenzreaktion besonders ausgeprägt.

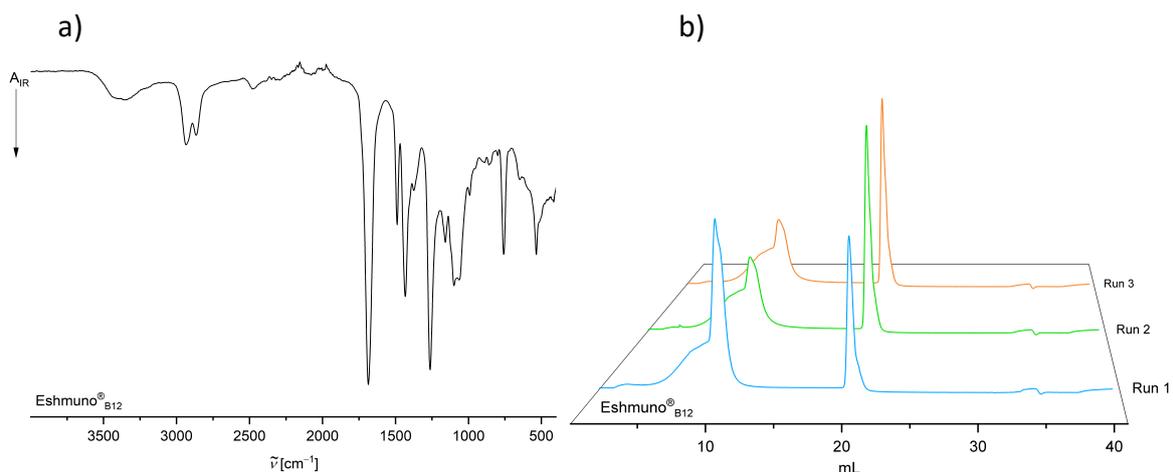


Abbildung 3.2.5.4: IR- (a) und UV-Vis-Spektrum (b) der dritten Eintopfsynthese von Eshmun[®]_{B12}.

4. Beispiel

Die Verbesserung der Eintopfsynthese aus den Ergebnissen der ersten drei Ansätze, fand durch die Verwendung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\textit{closo}\text{-B}_{12}\text{H}_{12}]$ und Ammoniak-Gas in Ansatz vier statt. So wird erneut im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum kein Unterschied zu den vorherigen Ansätzen festgestellt, was jedoch auf eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung schließen lässt. Dies wird auch durch die B–H-Valenzschwingung bei 2482 cm^{-1} im IR-Spektrum bestätigt, die jedoch im Vergleich zu den vorherigen Ansätzen eine Erhöhung der Signalintensität aufweist (siehe Abbildung 3.2.5.5). Dies lässt auf eine höhere Beladungsdichte an *closo*-Dodecaborat-Anionen schließen, die durch den Bor-Gehalt von 1.21% bestätigt wird. Somit weist dieses Material die höchste Beladungsdichte an *closo*-Borclustern auf. Auch beträgt die Restcarbonsäuredichte mit $140\text{ }\mu\text{eq g}^{-1}$ den höchsten Wert aller Ansätze, was eine geringere primäre Amid-Bildung vermuten lässt. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den Messergebnissen der dynamischen Bindungskapazität wider. Die Beladung beträgt in Run 1 21.64 mg, in Run 2 21.23 mg und in Run 3 20.98 mg, von denen nach der Waschung 14.86 mg, 12.09 mg und 12.02 mg eluiert werden (siehe Abbildung 3.2.5.5).

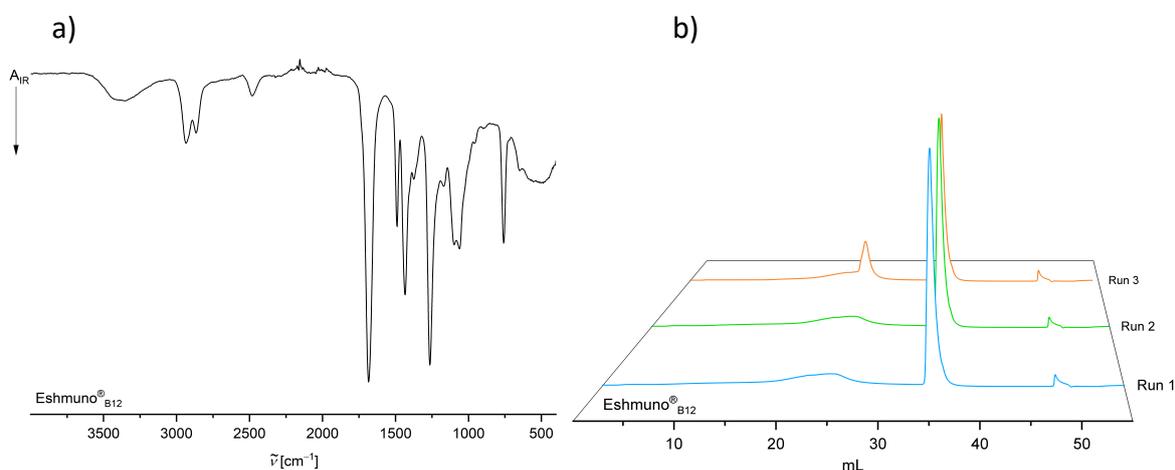


Abbildung 3.2.5.5: IR- (a) und UV-Vis-Spektrum (b) der vierten Eintopfsynthese von Eshmuno® B12.

3.2.6 Verbesserung der Beladungs- und Elutionsbedingungen

Beladungsgeschwindigkeit

Eine Verbesserung der Beladungsbedingungen erfolgt durch die Erhöhung der Flussrate von $0.254 \text{ ml min}^{-1}$ auf 1 ml min^{-1} . Hierbei werden die Materialien Eshmuno[®]_{B12-1000}, Eshmuno[®]_{B12-2400} und Sepharose[®]_{B12} bezüglich Veränderungen in der dynamischen Bindungskapazität untersucht. Für Eshmuno[®]_{B12-1000} zeigt sich eine Auftragung von Bovin-Albumin-Serum Fraktion V von 74.63 mg in Run 1, 74.55 mg in Run 2 und 73.87 mg in Run 3. Dies entspricht einem Verlust von 3% gegenüber der Beladung von Eshmuno[®]_{B12-1000} bei niedrigerer Flussrate. Dieser Trend ist auch bei Eshmuno[®]_{B12-2400} und Sepharose[®]_{B12} zu beobachten. Hierbei sinkt die Menge an aufgetragenem Protein bei Eshmuno[®]_{B12-2400} in Run 1 auf 8.99 mg, in Run 2 auf 9.64 mg und in Run 3 auf 9.75 mg beziehungsweise für Sepharose[®]_{B12} in Run 1 auf 10.32 mg, in Run 2 auf 6.87 mg und in Run 3 auf 6.70 mg. Somit ergibt sich für Eshmuno[®]_{B12-2400} eine um 35% niedrigere Beladungsmenge und eine um 15% niedrigere für Sepharose[®]_{B12}. Somit ist ein Arbeiten bei erhöhter Flussrate vor allem bei Materialien mit einer Beladungsdichte von $1000 \mu\text{eq g}^{-1}$ zu empfehlen. Die Elution erfolgt quantitativ in allen Runs (siehe Abbildung 3.2.6.1).

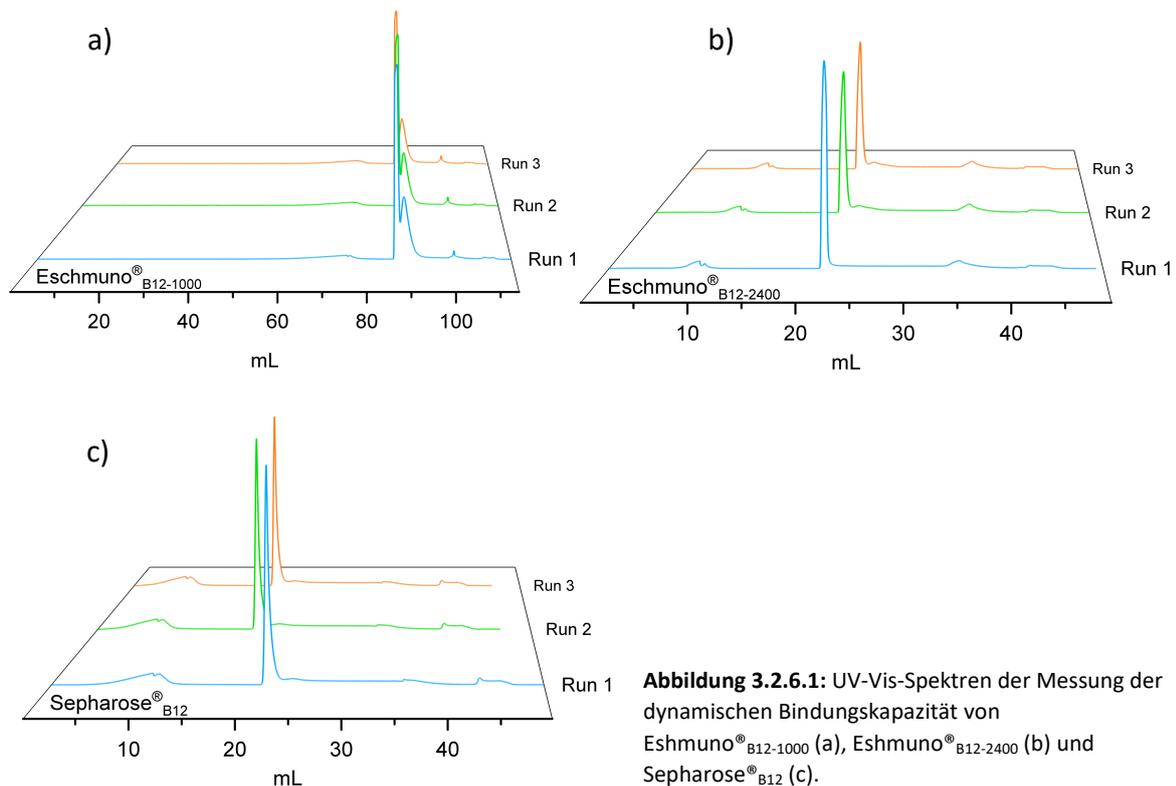


Abbildung 3.2.6.1: UV-Vis-Spektren der Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmuno[®]_{B12-1000} (a), Eshmuno[®]_{B12-2400} (b) und Sepharose[®]_{B12} (c).

Elutionsbedingungen

Obwohl Imidazol einen breiten Anwendungsbereich in der Elution von Proteinen mit Histidin-Tag besitzt, eignet sich dieses nur bedingt für die Elution von Bovin-Albumin-Serum Fraktion V.^[122] Dies wird in den Messungen der dynamischen Bindungsaffinität deutlich, welche in Kapitel 3.2.4 durchgeführt wurden. Hierbei zeigte sich im UV-Spektrum der Elution neben dem Hauptpeak, stets ein weiteres Signal. Dies lässt auf eine beginnende Zersetzung des Proteins durch Imidazol schließen. Aus diesem Grund wurden statische Bindungsaffinitäten mit verschiedenen Elutions-Lösungen gemessen. Hierbei wurden die Parameter Salzlast, Polarität und pH-Wert betrachtet. Die Verwendung einer Natriumchlorid-Lösung mit einer Konzentration von 0.5, 1.0, 1.5 oder 2.0 M zeigt, dass eine Elution begünstigt wird, umso höher die Salzlast im Eluent ist. Dies lässt auf ionische Wechselwirkungen zwischen den *cis*-Dodecaborat-Anionen und dem Protein schließen. Die Verwendung von Ethanol und Isopropanol als polare organische Verbindungen in prozentualen Anteilen von 25, 50, 75 und 100% ergibt nur für eine 100%-ige Ethanol-Lösung eine geringe Elution des Proteins. Auch die Variation des pH-Werts blieb ohne Erfolg. Nur bei dem pH-Wert zwölf erfolgt eine Elution, was jedoch eine Denaturierung des Proteins zur Folge hat und einer Reinigung der Säule entspricht. Somit wurde für die Einzelbestimmung der dynamischen Bindungskapazität des Eshmuno[®]_{B12-1000} Materials mit verbesserter Elutions-Lösung eine drei molare wässrige Natriumchlorid-Lösung verwendet. Hierbei zeigte sich, dass von den 65,74 mg Protein, mit dem die Säule beladen wird, nur 25.20 mg eluiert werden. Dies ergibt eine Wiederfindungsrate von 43%. Um diese Elution weiter zu erhöhen, wurden 100 mmol Tris (Tris(hydroxymethyl)aminomethan) zu der drei molaren wässrigen Natriumchlorid-Lösung gegeben. In diesem Fall wurden von den beladenen 63.24 mg Protein 55.46 mg eluiert, was einer Wiederfindungsrate von 89% entspricht. Somit wurde eine neue Elutions-Lösung entwickelt, die von der Elutionsleistung der Imidazol-Lösung nur um 4% abweicht, jedoch keine Zersetzung des Proteins zeigt (siehe Abbildung 3.2.6.2).

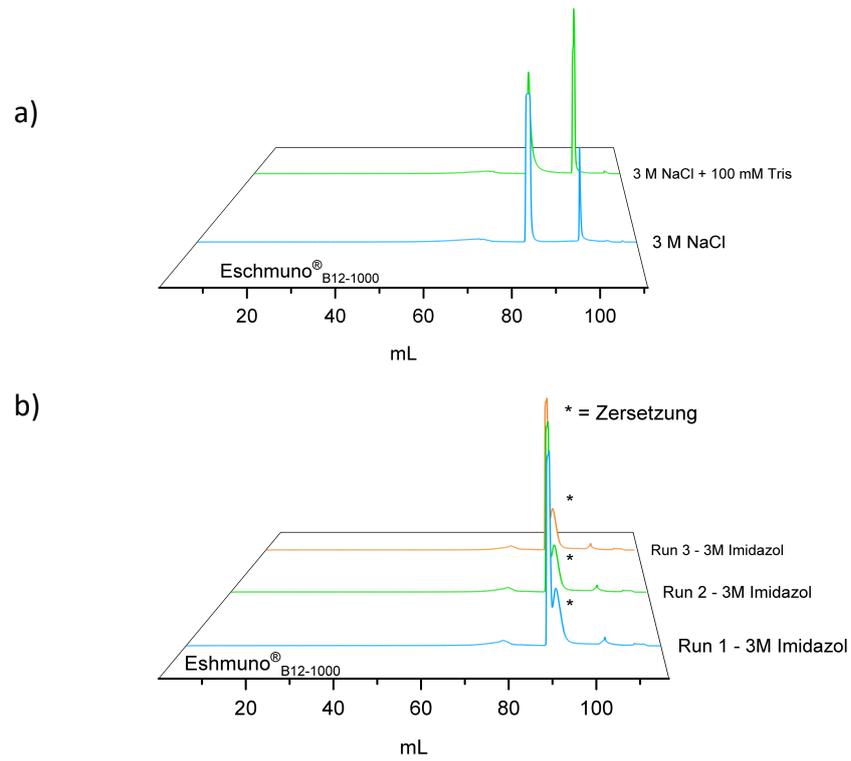


Abbildung 3.2.6.2: UV-Vis-Spektren der Messung der dynamischen Bindungskapazität von Eshmuno[®] B12-1000 mit verschiedenen Elutions-Lösungen: 3M NaCl und 3M NaCl + 100 mM Tris (a) und 3M Imidazol (b).

3.3 Trialkylammonium-Salze von halogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

3.3.1 Einleitung

Polyhalogenierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen gelten seit einigen Jahren als die vielversprechendsten Kandidaten für neue schwach koordinierende Anionen (WCAs),^[123] welche nur eine schwache Wechselwirkung mit anderen Molekülen beziehungsweise Ionen eingehen.^[124-126] In diesem Zusammenhang finden WCAs einen besonders großen Anwendungsbereich in der Katalyse und der Stabilisierung hoch reaktiver Kationen.^[127, 128] Besonders das $[1-R\text{-}closo\text{-}CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion ($R = H, \text{Alkyl}, F$)^[129] zeigt durch seine Stabilisierung von hochreaktiven Kationen, wie $[Rh(CO)_4]^+$,^[130] $[Me_2Al]^+$,^[124] $[Cu(CO)_4]^+$ ^[131] oder $[R_3Si]^+$ ($R = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$)^[132] sein großes Potential. In Abbildung 3.3.1.1 ist neben der Molekülstruktur des $[Rh(CO)_4][1\text{-Et-}closo\text{-}CB_{11}F_{11}]$ auch die des $[Me_3C][1\text{-H-}closo\text{-}CB_{11}Cl_{11}]$ dargestellt. Diese verdeutlicht den großen Anwendungsbereich von polyhalogenierten $\{closo\text{-}CB_{11}\}$ -Derivaten.^[133-135] Neben den stabilisierten hochreaktiven Kationen sind die jeweiligen Protonen-Salze von polyhalogenierten Carba-*closo*-Dodecaborat-Anionen bekannt.^[136, 137] Es zeigte sich, dass diese eine hohe Acidität besitzen und die isolierbaren Salze zu den bisher bekanntesten stärksten Brønsted-Säuren zählen. Diese sind im Stande Fulleren und Benzol zu protonieren.^[138]

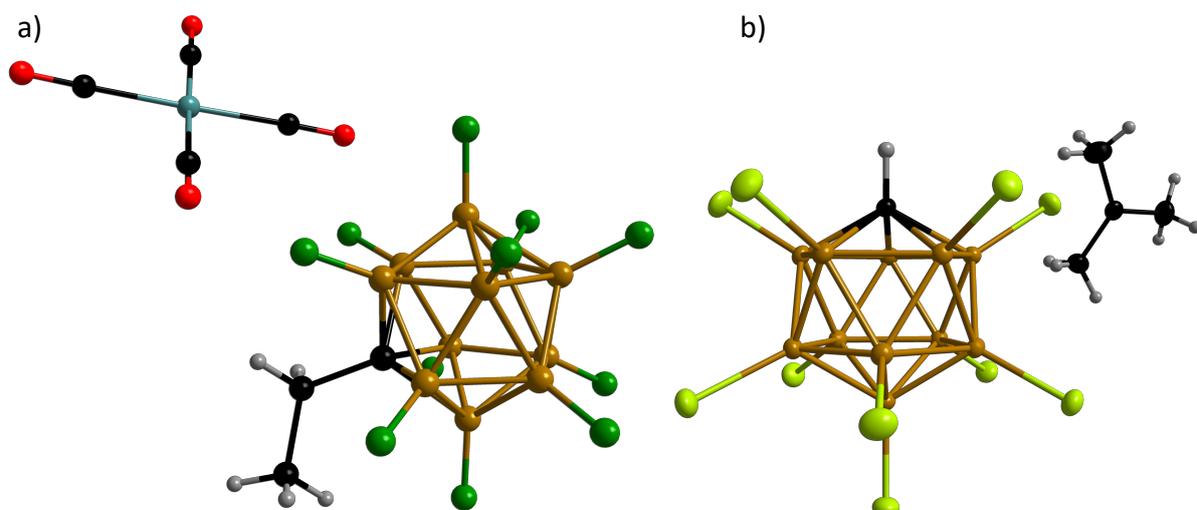


Abbildung 3.3.1.1: Molekülstruktur von $[Rh(CO)_4][1\text{-Et-}closo\text{-}CB_{11}F_{11}]$ ^[130] (a) und $[Me_3C][1\text{-H-}closo\text{-}CB_{11}Cl_{11}]$ ^[139] (b) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bestimmung der schwach koordinierenden Eigenschaften

Für die Bestimmung der Stärke der schwach koordinierenden Eigenschaften eignen sich im Besonderen die Einkristallstrukturanalyse und die IR-Spektroskopie. In diesem Zusammenhang wurden erst durch die Einkristallstrukturanalyse die Existenz von schwach koordinierenden Anionen beobachtet, was zu diesem Forschungsschwerpunkt führte.^[124] So wird von einem WCA ausgegangen, wenn in der Molekülstruktur große Atomabstände (mindestens 3 Å) zwischen dem Kation und dem Anion gemessen werden, die auf eine schwache Wechselwirkungen zwischen den Ionen schließen lässt (siehe Abbildung 3.3.1.1).^[124] Mit Hilfe der IR-Spektroskopie werden die schwach koordinierenden Eigenschaften eines Anions mit Hilfe dessen Trioctylammonium-Salzes bestimmt. Ein besonderes Augenmerk wird hierbei auf die N–H-Valenzschwingung des Kations gelegt. Diese Schwingung beinhaltet die Information über die relative Acidität der konjugierenden Säure des Anions bei der gilt, umso niedriger die Basizität des Anions, umso schwächer wird die Valenzschwingung und umso höher wird die N–H-Frequenz. In diesem Zusammenhang wurde das [1-Me-*closo*-CB₁₁F₁₁]⁻-Anion als schwächstes koordinierendes Anion identifiziert.^[140]

Amin-funktionalisierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

Für die Entwicklung von neuen WCAs gilt allgemein der Grundsatz die einfache Ladung über ein möglichst großes Volumen zu verteilen. Dies hat eine Minimierung der Gitterenergie im Festkörper und die damit verbundene Minimierung der Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen zu Folge. Als zweiten Punkt muss das Ion eine geringe Polarisierbarkeit aufweisen, um die Bildung eines Ladungsschwerpunktes durch Gegenionen oder polare Lösemittel zu verhindern. Anderenfalls würde eine Polarisierbarkeit Dipol-Dipol-Kräfte bewirken und somit eine Koordination ermöglichen.^[125, 140] Unter Berücksichtigung dieser beiden Punkte wird durch die Polyhalogenierung das Volumen eines Carba-*closo*-dodecaborat-Anions um ein Vielfaches gesteigert und die Polarisierbarkeit durch die Verwendung von stark elektronegativen Halogenen stark herabgesetzt. Um die schwach koordinierenden Eigenschaften noch weiter zu steigern, kann eine Funktionalisierung des {*closo*-CB₁₁Hal₁₁} Clusters (Hal = F, Cl) an dessen CH-Einheit erfolgen. Hierbei existieren verschiedenste Möglichkeiten funktionelle Gruppen wie Amino-, Alkyl-, Cyano- oder Phosphino-Gruppen einzuführen.^[141-144] Besonders die polyhalogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen zeigen seit ihrer Entdeckung ein besonderes Potential. Diese

besitzen auf Grund ihrer Amin-Funktion eine mögliche Koordinationsstelle, können aber auch ein Protonierung zu den jeweiligen intermolekularen Ammonium-Salzen erfahren. Als nicht halogeniertes Beispiel ist das 1-H₂N-2-H₃N-*closo*-CB₁₁H₁₀ in Abbildung 3.3.1.2 dargestellt, an dem sowohl die Koordinationsstelle als auch die Bildung eines intermolekularen Ammonium-Salzes zu beobachten ist.^[145]

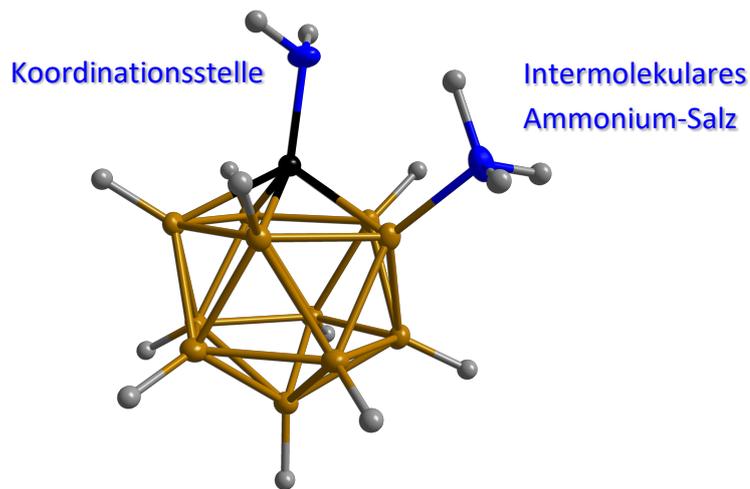


Abbildung 3.3.1.1: Molekülstruktur von 1-H₂N-2-H₃N-*closo*-CB₁₁H₁₀ im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

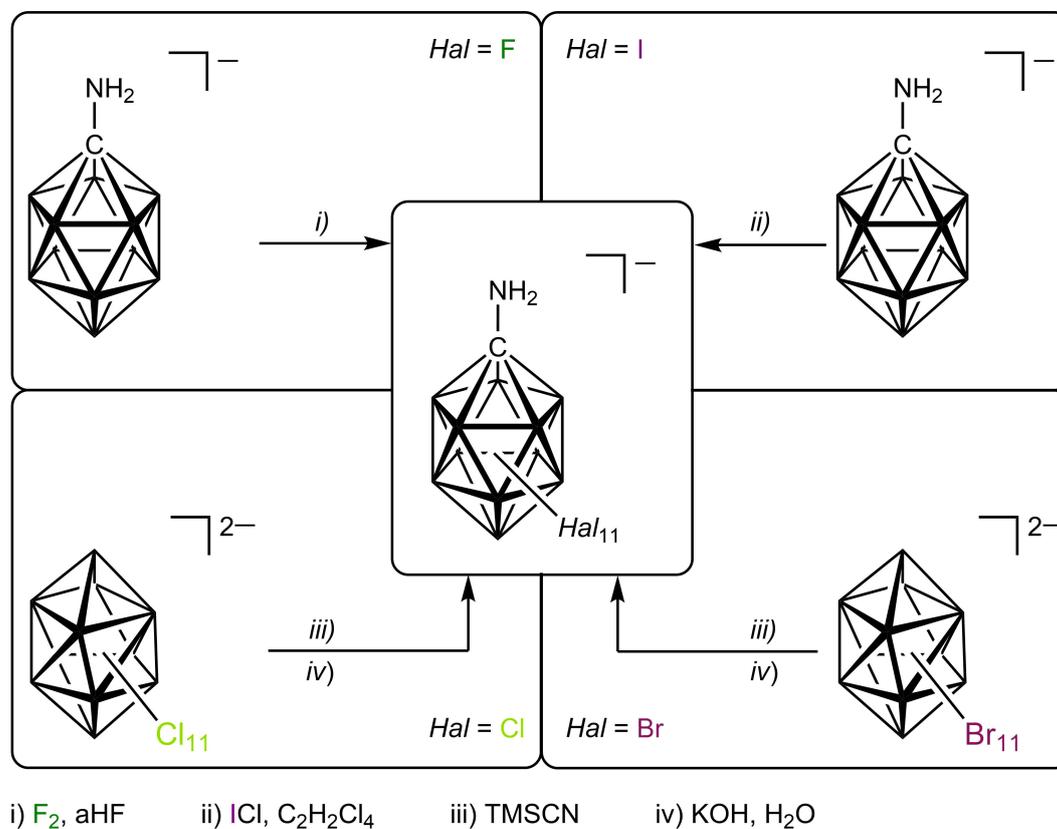
Somit stellen die polyhalogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen auf Grund ihrer Amin-Funktion eine interessante Substanzklasse dar, deren Eigenschaften bezüglich ihrer Fähigkeit als WCA noch unbekannt sind und im Folgenden genauer untersucht wurden.

3.3.2 Synthese der Trialkylammonium-Salze von polyhalogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

3.3.2.1 Synthese von polyhalogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

Bereits in Kapitel 3.1.2.2 wurde die Synthese von $K[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ beschrieben, weswegen in diesem Zusammenhang auf die Darstellung dieses Anions nicht näher eingegangen wird.^[54, 55] Es spielt jedoch eine entscheidende Rolle als Ausgangssubstanz für die polyhalogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen. Durch die Umsetzung mit elementarem Fluorgas in wasserfreier Flusssäure wird das elffach fluorierte Anion $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ in Ausbeuten von 49% dargestellt.^[49] Analog verhält sich die Reaktivität des $K[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ bei der Iodierung mit Iodmonochlorid in Tetrachlorethan (siehe Kapitel 3.1.2.4). Hierbei wird das $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anion in Ausbeuten von 78% erhalten.^[57] Im Gegensatz dazu zeigte sich, dass die direkte Chlorierung oder Bromierung von $K[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ zu den entsprechenden Anionen $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ und $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ nicht bekannt ist, jedoch über eine Clusteraufbaureaktion zugänglich sind. Diese startet bei den polychlorierten beziehungsweise polybromierten *closo*-Undecaborat-Anionen, in die durch die Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid ein Kohlenstoffatom insertiert, resultierend in den jeweiligen $[1\text{-(Me}_3\text{Si)HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Hal}_{11}]^-$ -Anionen (*Hal* = Cl, Br). Durch basische Aufarbeitung wird die Trimethylsilylgruppe abgespalten und die Anionen $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ und $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ in Ausbeuten von 62% und 27% erhalten. Bei der Umsetzung des $[closo\text{-B}_{11}\text{Br}_{11}]^{2-}$ -Anions mit Trimethylsilylcyanid wird jedoch neben der Insertion eines Kohlenstoffatoms auch ein Halogen-Cyanid Austausch beobachtet, was zu der Bildung des $[1\text{-H}_2\text{N-X-NC-}closo\text{-CB}_{11}\text{Br}_{10}]^-$ -Anions führt (*X* = unbekannte Position des Substituenten am Clustergerüst). Eine Trennung der beiden Spezies ist in diesem Zusammenhang nicht möglich.^[143] Eine Alternative stellt das $[1\text{-N}_3\text{-}closo\text{-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion dar, welches durch die Umsetzung des $[1\text{-H-}closo\text{-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ -Anions mit *n*-Butyllithium und Tosylazid synthetisiert wird.^[146] Dieses wird in einem zweiten Schritt durch Reduktion mit Triphenylphosphan in einem THF-Wasser Gemisch quantitativ zu dem gewünschten $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion umgesetzt. Es war nicht möglich das Edukt vollständig zu dem Azid umzusetzen oder von dem Produkt abzutrennen. In Schema 3.3.2.1.1

sind die Syntheserouten der einzelnen polyhalogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen dargestellt.



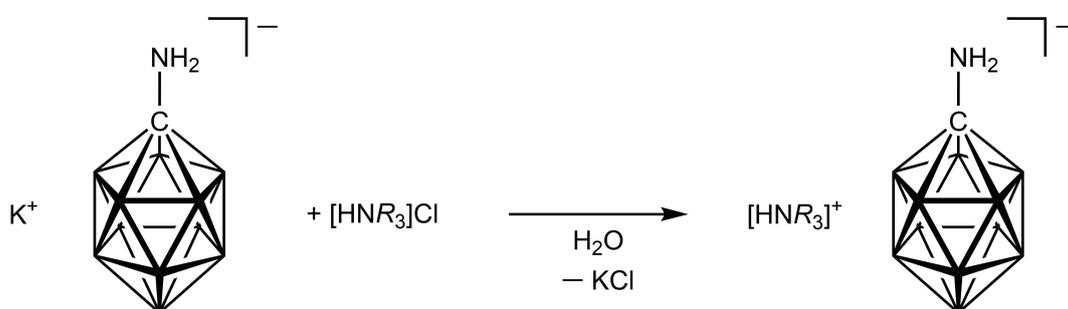
Schema 3.3.2.1.1: Synthesen der polyhalogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen.^[49, 57, 143]

Auf Grund der anschließenden Umsetzung der jeweiligen 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen in einem wässrigen Medium, ist es nötig, dass diese Anionen wasserstabil sind. Diese Voraussetzung wird von allen Anionen, außer von dem $[\text{1-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion erfüllt. Dieses reagiert in einem wässrig-basischen Medium zu dem $[\text{1-H}_2\text{N-4,6-(HO)}_2\text{-closo-CB}_{11}\text{F}_9]$ und zersetzt sich in einem wässrig-sauren Medium vollständig.^[49] Aus diesem Grund wurden keine Trialkylammonium-Salze dieses Anions synthetisiert. Auch wurden keine Trialkylammonium-Salze des $[\text{1-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ -Anions dargestellt, da eine Nebenprodukt freie Synthese nicht möglich war.

3.3.2.2 Trialkylammonium-Salze des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions

Synthese

Ausgehend von dem $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ wurde dieses in Wasser gelöst und mit den verschiedenen wässrigen Lösungen der Trialkylammoniumchloride ($[HNMe_3]Cl$, $[HNEt_3]Cl$, $[HN*n*Bu_3]Cl$ und $[HN*n*Oct_3]Cl$) versetzt. Der dabei entstandene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und die jeweiligen Trialkylammonium-Salze des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions in Ausbeuten von 58, 46, 50 und 48% erhalten (siehe Schema 3.3.2.2.1).



$R = \text{Me, Et, } n\text{Bu, } n\text{Oct}$

Schema 3.3.2.2.1: Synthese von Trialkylammonium-Salzen des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions.

Charakterisierung

Auf Grund der identischen chemischen Umgebung der Borkerne, werden bei der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Charakterisierung für alle vier Trialkylammonium-Salze des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions zwei Signale im Bereich von -12.9 und -13.6 ppm beobachtet. Durch $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Experimente findet eine Zuordnung der einzelnen Signale zu den jeweiligen Borkernen statt und ergibt für das Signal bei -12.9 ppm die Borkerne B2–6 und für das Signal bei -13.6 ppm die Borkerne B7–12. Ein Vergleich der ^{11}B -NMR-Verschiebungen von $[HNMe_3][1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ zu dessen Edukt $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ und dessen Protonen-Salz $1-H_3N-closo-CB_{11}H_{11}$ sind in Tabelle 3.3.2.2.1 gegeben und dient exemplarisch für die gesamten Trialkylammonium-Salze des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions.^[54] Es zeigt sich, dass die Trialkylammonium-Salze eine fast identische Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum wie das $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ aufweisen. Dies lässt auf eine nicht protonierte Amin-Gruppe am Bor-Cluster schließen, da im Falle einer

Protonierung der Amin-Gruppe sich die chemische Umgebung der Borkerne ändert und die drei Signale des Protonen-Salzes bei -9.2 , -13.4 und -15.0 ppm zu beobachten wären.

Tabelle 3.3.2.2.1: ^{11}B -NMR-Verschiebungen von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$, $1\text{-H}_3\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ und $[\text{HNMe}_3][1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^{[a]}$		
	B2–6	B7–11	B12
$\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{[54]}$	-12.9	-14.4	-14.4
$1\text{-H}_3\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}^{[54]}$	-15.0	-13.4	-9.2
$[\text{HNMe}_3][1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$	-12.9	-13.6	-13.6

[a] δ in ppm.

Bei der ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung der einzelnen Verbindungen sind die jeweiligen Signale der Methyl-, Ethyl-, *n*-Butyl- oder *n*-Octyl-Reste des Ammonium-Kations zu beobachten. In diesem Zusammenhang wurden keine Abweichungen von den literaturbekannten Werten detektiert, weshalb an dieser Stelle auf eine Diskussion dieser verzichtet wird.^[147-150] Das Signal des Wasserstoffkerns H_N wurde durch die Messung der NMR-Experimente in protischen Lösemitteln durch einen Deuterium-Austausch nicht beobachtet.

Die IR-Spektren der vier Trialkylammonium-Salze des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions im Vergleich zu dem IR-Spektrum des Kalium-Salzes sind in Abbildung 3.3.2.2.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass in allen Spektren im Bereich von 2500 bis 2550 cm^{-1} eine B–H-Valenzschwingung erfasst wird. Des Weiteren werden für die Trialkylammonium-Salze die C–H-Valenzschwingungen der Alkyl-Reste des Kations bei 3013 cm^{-1} für das Trimethylammonium-Salz, bei 2992 und 2948 cm^{-1} für das Triethylammonium-Salz, bei 2962 , 2876 und 2876 cm^{-1} für das Tributylammonium-Salz und bei 2935 , 2923 und 2855 cm^{-1} für das Trioctylammonium-Salz detektiert. Die Zunahme der Anzahl der C–H-Valenzschwingungen ist auf die Zunahme der Methylen-Gruppen zurückzuführen, wobei im Falle des Tributylammonium-Salzes und des Trioctylammonium-Salzes eine Überlagerung der insgesamt möglichen vier beziehungsweise acht C–H-Valenzschwingungen in drei Signale erfolgt. Der in diesem Zusammenhang stehende Anstieg der Intensität der C–H-Valenzschwingungen ist ebenfalls auf die Zunahme der Methylen-Gruppen vom Trimethylammonium-Salz hin zu dem Trioctylammonium-Salz zurück zu führen. Die zwei

N–H₂-Valenzschwingungen des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions sind analog zu der B–H-Valenzschwingung in allen Spektren zu beobachten und werden im Bereich von 3360 und 3292 cm⁻¹ erfasst. Neben diesen Valenzschwingungen werden in den IR-Spektren der Trialkylammonium-Salze eine weitere N–H-Valenzschwingung registriert. Diese beträgt für das Trimethylammonium-Kation 3167 cm⁻¹, für das Triethylammonium-Kation 3145 cm⁻¹,

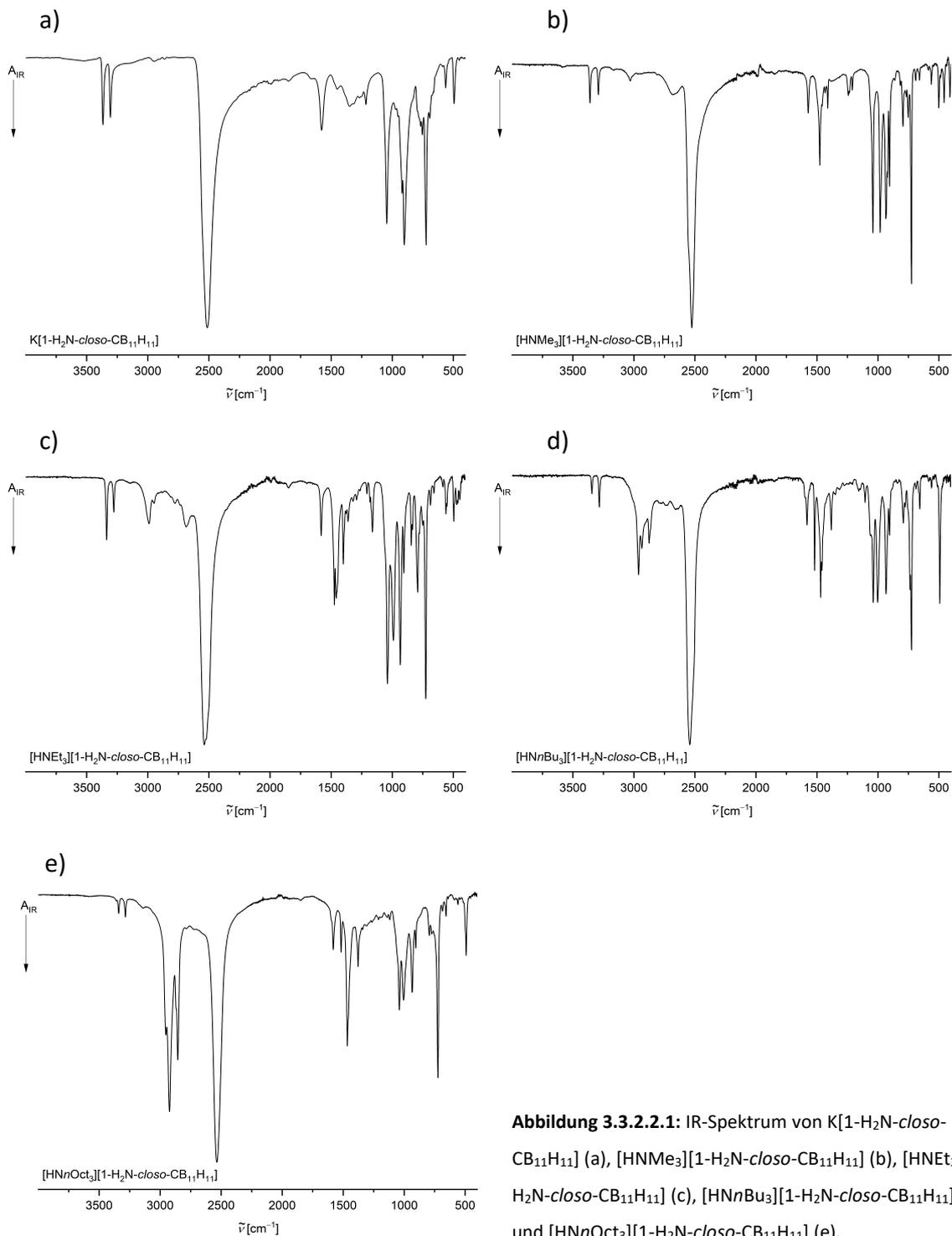


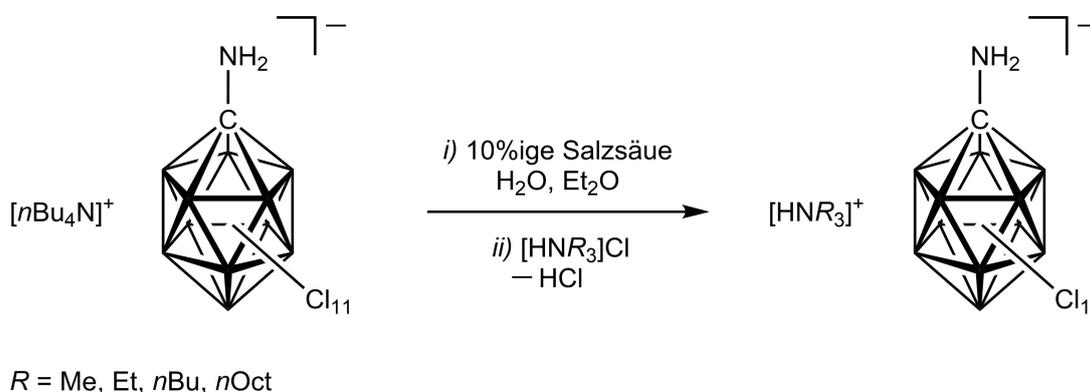
Abbildung 3.3.2.2.1: IR-Spektrum von $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ (a), $[HNMe_3][1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ (b), $[HNEt_3][1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ (c), $[HNnBu_3][1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ (d) und $[HNnOct_3][1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$ (e).

für das Tributylammonium-Kation 3173 cm^{-1} und für das Trioctylammonium-Kation 3138 cm^{-1} . Zusätzlich werden für das Trimethylammonium-Kation bei 2682 cm^{-1} , für das Triethylammonium-Kation bei 2683 cm^{-1} , für das Tributylammonium-Kation bei 2660 cm^{-1} und für das Trioctylammonium-Kation 2654 cm^{-1} eine zusätzliche N–H-Valenzschwingung detektiert, die auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Amin des Anions und der N–H-Einheit des Kations hindeutet. Insgesamt stimmen die erhaltenen Werte der B–H-, C–H-, N–H₂- und N–H-Valenzschwingungen sehr gut mit den erwarteten Werten überein.^[83, 140] Der Vergleich der N–H-Valenzschwingung des Trioctylammonium-Salzes mit literaturbekannten Werten und der Einordnung der schwach koordinierenden Eigenschaften dieses Anions sind in Kapitel 3.3.3 diskutiert.

3.3.2.3 Trialkylammonium-Salze des polychlorierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions

Synthese

Aus der Umsetzung des polychlorierten *closo*-Undecaborat-Anions mit Trimethylsilylcyanid wird das $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion als Tetraethylammonium- oder Tetrabutylammonium-Salz erhalten. Eine Metathese zu den verschiedenen Trialkylammonium-Salzen erfolgte hierbei durch Suspendieren dieses Salzes in einer wässrigen 10%igen Salzsäure- und Diethylether-Lösung. Das dabei entstehende Oxonium-Salz wurde mit Hilfe von Diethylether extrahiert und in Wasser gelöst. Durch Zugabe der verschiedenen wässrigen Lösungen der Trialkylammoniumchloride ($[\text{HNMe}_3]\text{Cl}$, $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$, $[\text{HN}n\text{Bu}_3]\text{Cl}$ und $[\text{HN}n\text{Oct}_3]\text{Cl}$) fallen die Produkte als Feststoff aus, welche durch Filtration abgetrennt wurden. Hierbei betragen die Ausbeuten der jeweiligen Trialkylammonium-Salze des polychlorierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions 17, 16, 36 und 58% (siehe Schema 3.3.2.3.1).



Schema 3.3.2.3.1: Synthese von Trialkylammonium-Salzen des polychlorierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions.

Charakterisierung

Analog zu den Trialkylammonium-Salzen des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions ist die chemische Umgebung der Borkerne auch bei den vier Trialkylammonium-Salzen des polychlorierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions identisch. Dies zeigt sich durch die Beobachtung von nur zwei Signalen bei -5.8 und -12.0 ppm bei allen vier ^{11}B -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen, die mit Hilfe von $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY-NMR}$ -Experimenten dem Borkern B12 und den Borkernen B2–11 zugeordnet werden. Der Vergleich mit der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Charakterisierung des Eduktes, welches ebenfalls Signale

bei -5.8 und -12.0 ppm aufweist, zeigt keine Unterschiede und lässt erneut auf eine nicht protonierte Amin-Gruppe am $\{closo-CB_{11}Cl_{11}\}$ -Gerüst schließen.^[143]

Darüber hinaus wurden bei den 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierungen die erwarteten Signale der Methyl-, Ethyl-, *n*-Butyl- oder *n*-Octyl-Reste der Ammonium-Kationen detektiert, die im Vergleich zu den literaturbekannten Werten, als auch zu den entsprechenden Signalen der Trialkylammonium-Salze des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions keine Unterschiede aufweisen.^[147-150] Aus diesem Grund wird auf eine Diskussion an dieser Stelle verzichtet.

In Abbildung 3.3.2.3.1 sind die IR-Spektren der Trialkylammonium-Salze des polychlorierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions im Vergleich zu dessen Caesium-Salz dargestellt. In diesem Zusammenhang sind in allen Spektren die N–H₂-Valenzschwingungen des polychlorierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions im Bereich von 3389 bis 3319 cm^{-1} zu beobachten. Des Weiteren wird auch für alle polychlorierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen die C–H-Valenzschwingungen der jeweiligen Alkylreste des Ammonium-Kations in den Spektren detektiert. Diese betragen für die Methylreste 2964 cm^{-1} , für die Ethylreste 3008 und 2988 cm^{-1} , für die *n*-Butylreste 2964 , 2936 und 2874 cm^{-1} und für die *n*-Octylreste 2954 , 2927 und 2857 cm^{-1} . Analog zu den Trialkylammonium-Salzen des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions wird auch in diesem Fall die Zunahme der Anzahl der C–H-Valenzschwingungen und deren Intensität beobachtet, die auf den Anstieg der Anzahl der Methylen-Gruppen zurückzuführen ist. Die N–H-Valenzschwingung der Kationen wurde im Vergleich zu der N–H₂-Valenzschwingung bei niedrigeren Wellenzahlen registriert und ergab für das $[HNMe_3]^+$ -Kation 3207 cm^{-1} , für das $[HNEt_3]^+$ -Kation 3194 cm^{-1} , für das $[HN*n*Bu_3]^+$ -Kation 3175 cm^{-1} und für das $[HN*n*Oct_3]^+$ -Kation 3176 cm^{-1} . Die Werte der C–H-, N–H₂- und N–H-Valenzschwingungen zeigen keine Abweichungen zu den Wellenzahlen des Eduktes oder zu literaturbekannten Verbindungen.^[83, 140] Ein detaillierter Vergleich der N–H-Valenzschwingungen der Trioctylammonium-Salze ist in Kapitel 3.3.3 dargestellt.

Das IR-Spektrum von $[HN*n*Bu_3][1-H_2N-closo-CB_{11}Cl_{11}]$ weist jedoch neben den bereits beschriebenen Valenzschwingungen als einzige Verbindung weitere Valenzschwingungen im Bereich von 2510 bis 2750 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 3.3.2.3.1). Eine erste Vermutung, diese Valenzschwingungen einer möglichen B–H-Valenzschwingung zuzuordnen, wurde mit Hilfe der CHNS-Analyse nicht bestätigt. Stattdessen zeigte sich, dass das Tributylammonium-Salz

mit einem weiteren Äquivalent Tributylammoniumchlorid vorliegt und sich somit eine Summenformel von $[\text{HNnBu}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]\cdot[\text{HNnBu}_3]\text{Cl}$ ergibt. An dieser Stelle wird von der teilweisen Bildung des komplexen Kations $\{[\text{HNnBu}_3]_2\text{Cl}\}^+$ ausgegangen, dessen schematische Darstellung in Abbildung 3.3.2.3.2 abgebildet ist. Dieses besitzt auf Grund der Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Chlorid-Anion die

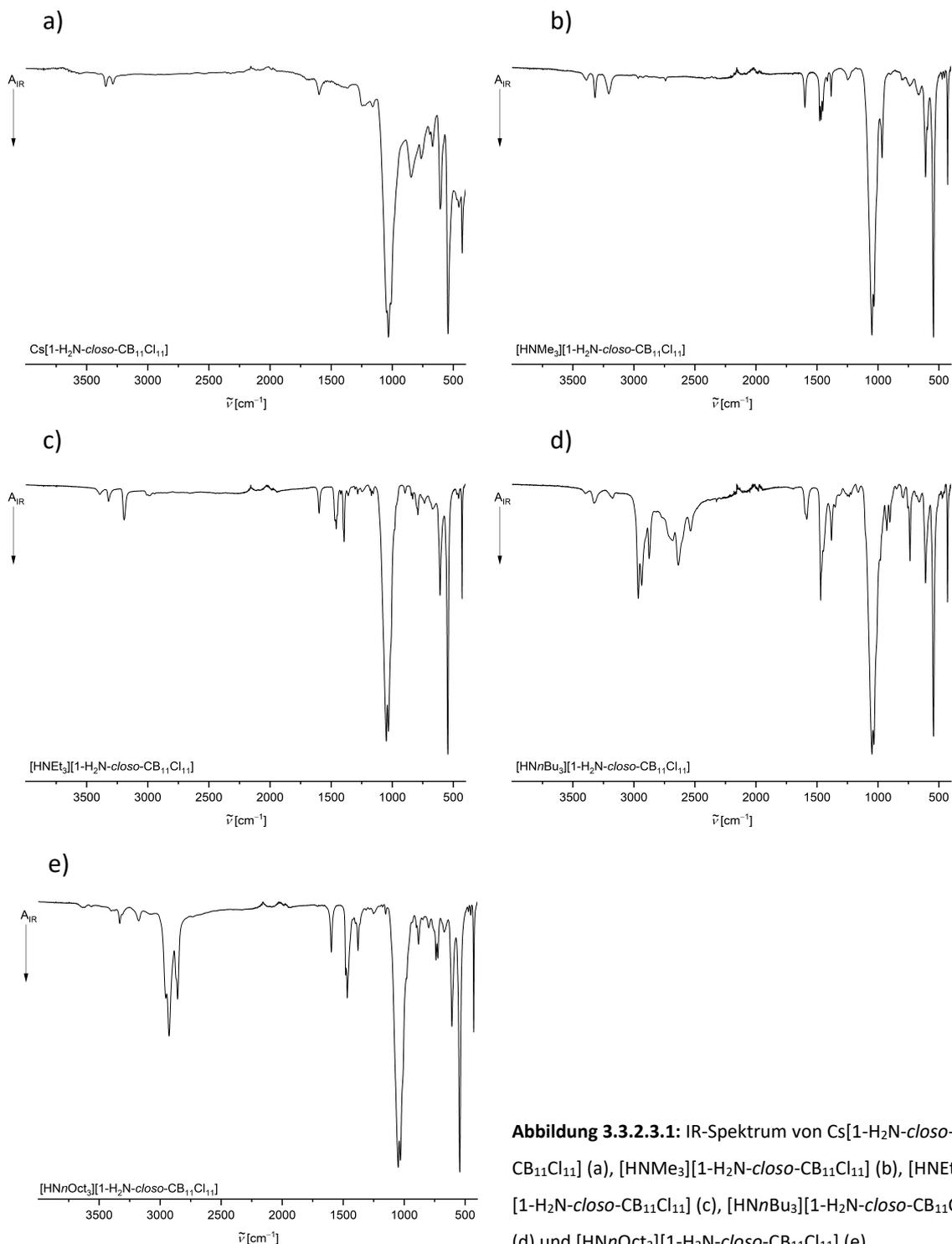


Abbildung 3.3.2.3.1: IR-Spektrum von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (a), $[\text{HNMe}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (b), $[\text{HNEt}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (c), $[\text{HNnBu}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (d) und $[\text{HNnOct}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (e).

beobachten N–H-Valenzschwingungen im Bereich von 2510 bis 2750 cm^{-1} . Die Aufspaltung in die breiten Banden in diesem Bereich werden in diesem Zusammenhang durch die Zunahme der Anharmonizität der $\text{N}^+\text{–H}$ -Valenzschwingung und der dadurch auftretenden doppelten Ausprägung des Signals erklärt.^[140, 151, 152] Somit wird aus dem IR-Spektrum geschlossen, dass das Tributylammonium-Salz des $[1\text{-H}_2\text{N-}i\text{closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions sowohl mit dem Kation $[\text{HN}n\text{Bu}_3]^+$ als auch mit dem Kation $\{[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}\}^+$ vorliegt.

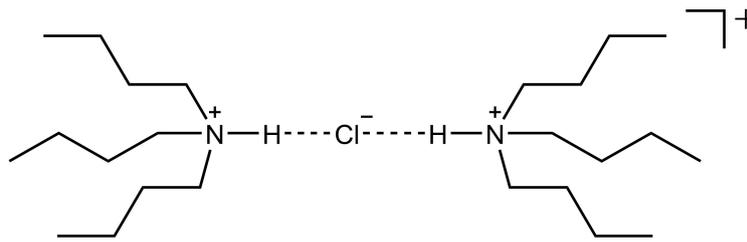
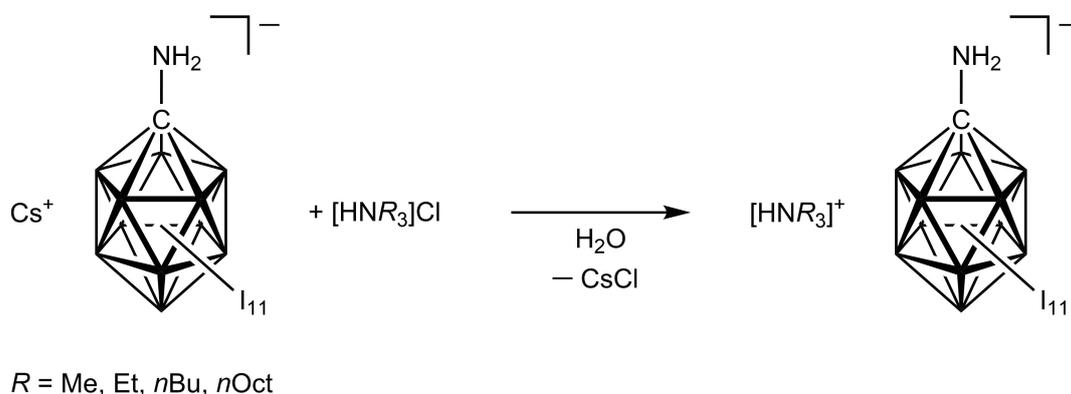


Abbildung 3.3.2.3.2: Schematische Darstellung des $\{[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}\}^+$ -Kations.^[152]

3.3.2.4 Trialkylammonium-Salze des polyiodierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions

Synthese

Das Caesium-Salz des polyiodierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions, welches durch die Umsetzung von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Iodmonochlorid und anschließendem Ausfällen mit Caesiumchlorid erhalten wurde, besitzt eine mäßige Löslichkeit in Wasser. Diese wird jedoch durch das Erwärmen auf 60°C soweit gesteigert, dass eine klare Lösung vorliegt und durch Zugabe von wässrigen Lösungen der Trialkylammoniumchloride ($[\text{HNMe}_3]\text{Cl}$, $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$, $[\text{HN}n\text{Bu}_3]\text{Cl}$ und $[\text{HN}n\text{Oct}_3]\text{Cl}$) die jeweiligen Trialkylammonium-Salze des $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anions ausfallen. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und die Ausbeuten der jeweiligen Trialkylammonium-Salze betragen 40%, 59%, 72% und 47% (siehe Schema 3.3.2.4).



Schema 3.3.2.4.1: Synthese von Trialkylammonium-Salzen des polyiodierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions.

Charakterisierung

Auch bei den Alkylammonium-Salzen des polyiodierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions werden auf Grund der identischen chemischen Umgebung der Borkerne für alle vier Salze fast identische ^{11}B -NMR-Spektren erhalten, die sich nicht von den ^{11}B -NMR-Spektren des Eduktes $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ unterscheiden.^[57] So erfolgte mit Hilfe von $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY-NMR-Experimenten}$ die Zuordnung des Signals bei -15.4 ppm zu den Borkernen B2–11 und des Signals bei -12.4 ppm zu dem Borkern B12. In diesem Zusammenhang lassen die identischen Signale bei der ^{11}B -NMR-spektroskopischen

Charakterisierung im Vergleich zu dem Edukt auf eine nicht protonierte Amin-Gruppe am {*closo*-CB₁₁I₁₁}-Gerüst schließen.

Identisch zu den Alkylammonium-Salzen der nicht-halogenierten und polychlorierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen wurden bei den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren die erwarteten Signale der Methyl-, Ethyl-, *n*-Butyl- oder *n*-Octyl-Reste der Ammonium-Kationen detektiert.^[147-150] Diese wiesen ebenfalls keine Abweichungen zur Literatur auf, weswegen auf eine Diskussion dieser verzichtet wird.

Der Vergleich der IR-Spektren zwischen dem Caesium-Salz und den Trialkylammonium-Salzen des [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁I₁₁]⁻-Anions sind in Abbildung 3.3.2.4.1 dargestellt. Hierbei zeigt sich für alle Spektren die N–H₂-Valenzschwingung in einem Bereich von 3355 und 3306 cm⁻¹. Neben dieser aminischen Valenzschwingung des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions wird die N–H-Valenzschwingung der unterschiedlichen Kationen bei 3120 cm⁻¹ für das [HNMe₃]⁺-Kation, bei 3142 cm⁻¹ für das [HNEt₃]⁺-Kation, bei 3132 cm⁻¹ für das [HN*n*Bu₃]⁺-Kation und bei 3115 cm⁻¹ für das [HN*n*Oct₃]⁺-Kation detektiert. Ebenfalls werden die C–H-Valenzschwingungen der jeweiligen Alkyl-Reste der Kationen bei 3017 cm⁻¹ für die Methylreste, bei 2978 und 2930 cm⁻¹ für die Ethylreste, bei 2956, 2929 und 2870 cm⁻¹ für die *n*-Butylreste und bei 2952, 2921 und 2853 cm⁻¹ für die *n*-Octylreste beobachtet. Somit wird auch in diesem Fall eine Korrelation zwischen der Anzahl der C–H-Valenzschwingungen und deren Intensität zu der Anzahl der Methylen-Funktionen gezogen, wie sie bereits in Kapitel 3.3.2.2 und 3.3.2.3 festgestellt wurde. Neben diesen Valenzschwingungen weisen sowohl das Tributylammonium-Salz als auch das Trioctylammonium-Salz weitere Valenzschwingungen im Bereich von 2540 bis 2740 cm⁻¹ auf. Eine CHNS-Analyse dieser Verbindungen ergab, dass das Tributylammonium-Salz des [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁I₁₁]⁻-Anions mit einem weiteren Äquivalent [HN*n*Bu₃]Cl und das Trioctylammonium-Salz des [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁I₁₁]⁻-Anions mit zwei weiteren Äquivalenten [HN*n*Oct₃]Cl vorliegt. Dies führt, wie bereits bei dem Tributylammonium-Salz des [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁Cl₁₁]⁻-Anions beobachtet, teilweise zu der Bildung der komplexen Kationen {[HN*n*Bu₃]₂Cl}⁺ und {[HN*n*Oct₃]₃Cl₂}⁺.^[153, 154] Die erhaltenen Wellenzahlen der Valenzschwingungen stimmen gut mit den erwarteten Werten überein.^[83, 140] Ein detaillierter Vergleich der N–H-Valenzschwingung des Trioctylammonium-Salzes ist in Kapitel 3.3.3 dargestellt, muss jedoch auf Grund des {[HN*n*Oct₃]₃Cl₂}⁺-Kations mit Vorsicht betrachtet werden.

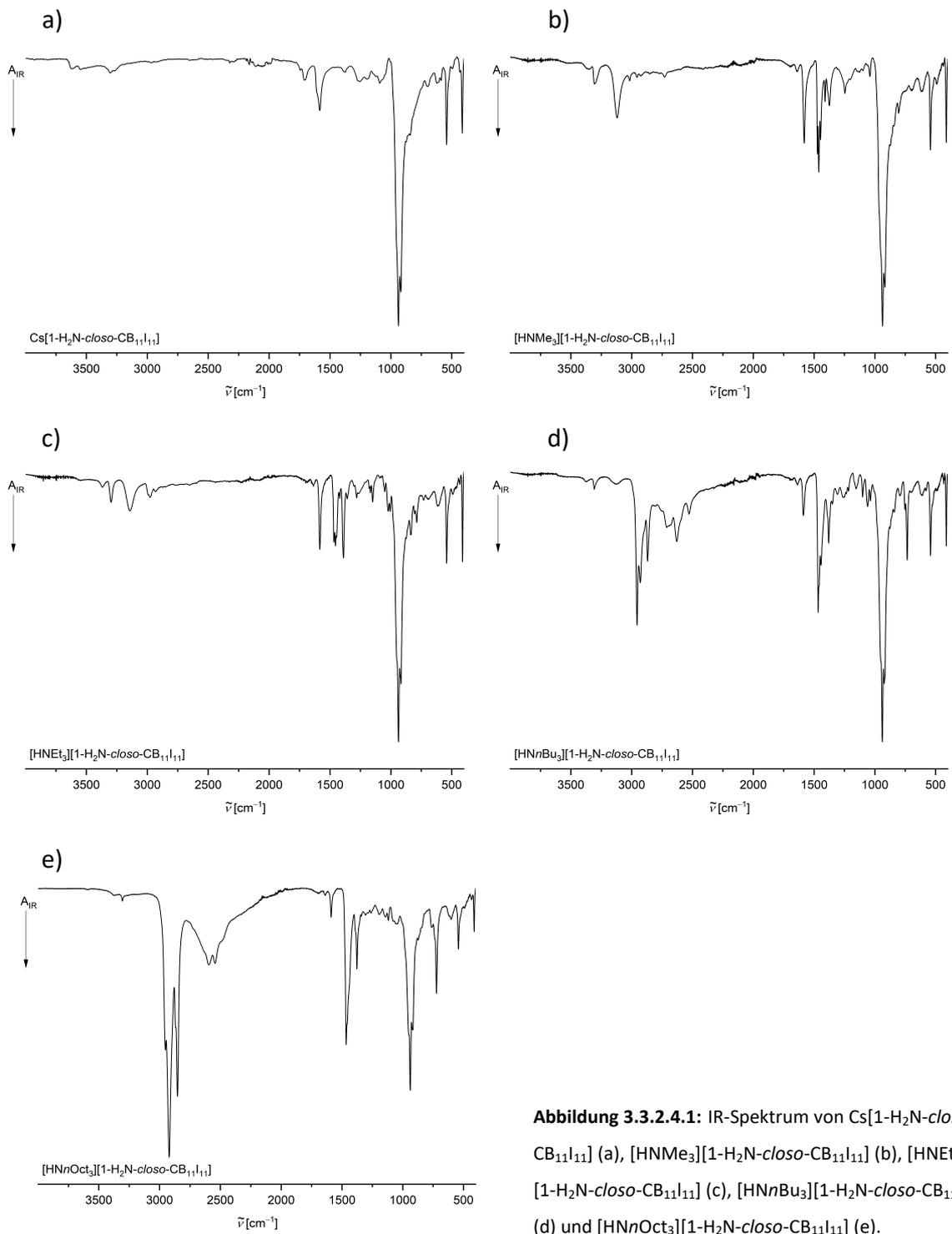


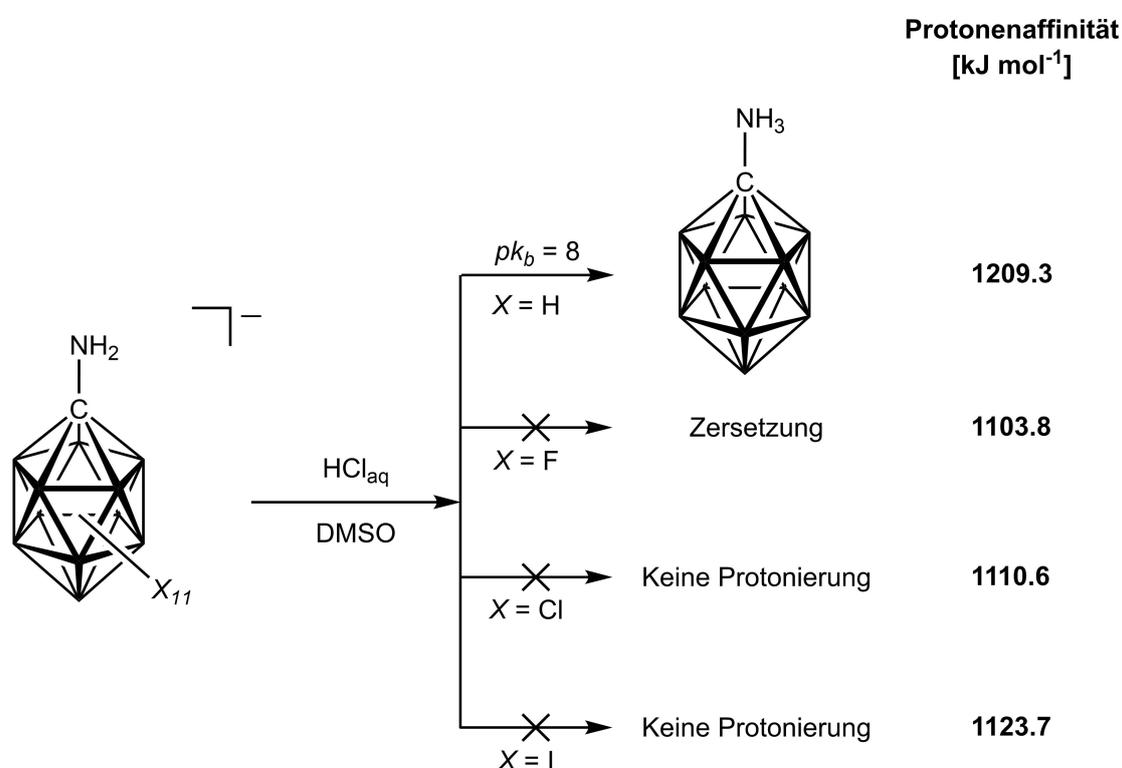
Abbildung 3.3.2.4.1: IR-Spektrum von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ (a), $[\text{HNMe}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ (b), $[\text{HNEt}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ (c), $[\text{HNnBu}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ (d) und $[\text{HNnOct}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ (e).

3.3.3 Protonenaffinität und schwach koordinierende Eigenschaften von polyhalogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

3.3.3.1 Protonenaffinität

Auf Grund der Polyhalogenierung des {*closo*-CB₁₁}-Gerüsts und der damit einhergehenden Veränderung der chemischen und elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen, verändert sich der pK_B -Wert der Amin-Funktion.^[49] Dies hat Auswirkung auf die Fähigkeit, als schwach koordinierendes Anion zu fungieren, weshalb eine Untersuchung der Protonenaffinität der Amin-Funktion von besonderem Interesse ist. In diesem Zusammenhang ist bereits bekannt, dass das [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻-Anion einen pK_B -Wert von 8 besitzt und somit leicht durch Zugabe von wässriger Säure in das Protonen-Salz 1-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ überführt wird.^[54] Dies deutet auf eine Tendenz der Koordination an der Amin-Funktion hin. Im Gegensatz dazu steht das [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁]⁻-Anion. Dieses besitzt keine Stabilität in einem sauren wässrigen Medium, was zu einer Zersetzung des Anions führt. Dies ist möglicherweise auf die Bildung des elektronenarmen Protonen-Salzes 1-H₃N-*closo*-1-CB₁₁F₁₁ zurückzuführen, welches von Wasser angegriffen wird. Untersuchungen der Protonierung unter inerten Bedingungen wurden bis jetzt noch nicht durchgeführt.^[49] Neben diesen beiden Anionen ist auch die Umsetzung des [1-H₂N-6-F-*closo*-1-CB₁₁I₁₀]⁻-Anions, als Vertreter der polyiodierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen, mit einer starken wässrigen Säure bereits bekannt. Hierbei wird das Tetraethylammonium-Salz des Anions in Dimethylsulfoxid gelöst und mit 37%-iger Salzsäure versetzt. Anstelle einer Protonierung desamins, wird die Bildung von [SMe₃][1-H₂N-6-F-*closo*-1-CB₁₁I₁₀] beobachtet.^[155] Versuche das [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁I₁₁]⁻-Anion in wässrigem Medium zu protonieren waren hierbei ebenfalls nicht erfolgreich. Identisch verhält es sich auch mit dem [1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁Cl₁₁]⁻-Anion. Auch hier findet keine Protonierung statt. Alle diese Ergebnisse lassen auf einen sehr hohen pK_B -Wert der Amin-Funktion der polyhalogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen schließen. Dies ist auf die jeweiligen elektronenziehenden Effekte der polyhalogenierten {*closo*-CB₁₁}-Gerüste zurückzuführen, die durch die höhere Elektronegativität der Halogene im Vergleich zu Wasserstoff zustande kommt. Iod besitzt jedoch eine ähnliche Elektronegativität, weshalb ein sterischer Effekt in diesem Fall nicht ausgeschlossen wird.^[57] Der Vergleich mit

den berechneten Protonenaffinitäten¹ bestätigt den Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der Halogene am Clustergerüst und dem pK_B -Wert und ist in Schema 3.3.3.1.1 dargestellt.^[145] So besitzt das nicht halogenierte 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anion mit $1209.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ die höchste Protonenaffinität und das polyfluorierte Derivat mit $1103.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ die geringste. Dazwischen befinden sich die Werte des polychlorierten ($1110.6 \text{ kJ mol}^{-1}$), des polybromierten ($1119.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) und des polyiodierten ($1123.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) Derivates. Alle diese Ergebnisse zeigen, dass eine Protonierung der Aminfunktion der halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen im wässrigen Medium nicht stattfindet.



Schema 3.3.3.1.1: Protonierung von halogenierten und nicht halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen und deren berechnete Protonenaffinität.

Um die Protonierung der halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen dennoch erfolgreich durchzuführen, wurde unter inerten Bedingungen gearbeitet, die die Verwendung von Supersäuren, wie Trifluormethansulfonsäure, ermöglichen. In diesem Zusammenhang zeichnet sich die Trifluormethansulfonsäure besonders durch ihren

¹ Berechnung der Protonenaffinitäten: $PA = \Delta H_g^0(base) + \Delta H_g^0(H^+) - \Delta H_g^0(acid)$; $\Delta H_g^0(H^+) = 2.5RT$
 Basis-Satz: B3LYP, 6-311++G(d,p)

besonders niedrigen pK_s -Wert (-20) und den flüssigen Aggregatzustand aus, weshalb es hier sowohl als Reagenz als auch als Lösemittel Einsatz findet.^[156] So wurde durch das Lösen von $[\text{HNMe}_3][1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ in Trifluormethansulfonsäure eine Veränderung der ^{11}B -NMR-Signale beobachtet, die auf eine Bildung des Protonen-Salzes schließen lassen (siehe Abbildung 3.3.3.1.1). Hierbei verschiebt sich das Signal des Borkerns B12 von -5.8 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen auf -1.9 ppm. Die größte Veränderung wird jedoch bei den Signalen der Borkerne B2–11 beobachtet, die ursprünglich bei -12.0 ppm lagen. Durch die Protonierung werden diese Signale in zwei Linien bei -11.5 (B7–11) und -13.8 ppm (B2–6) aufgelöst.

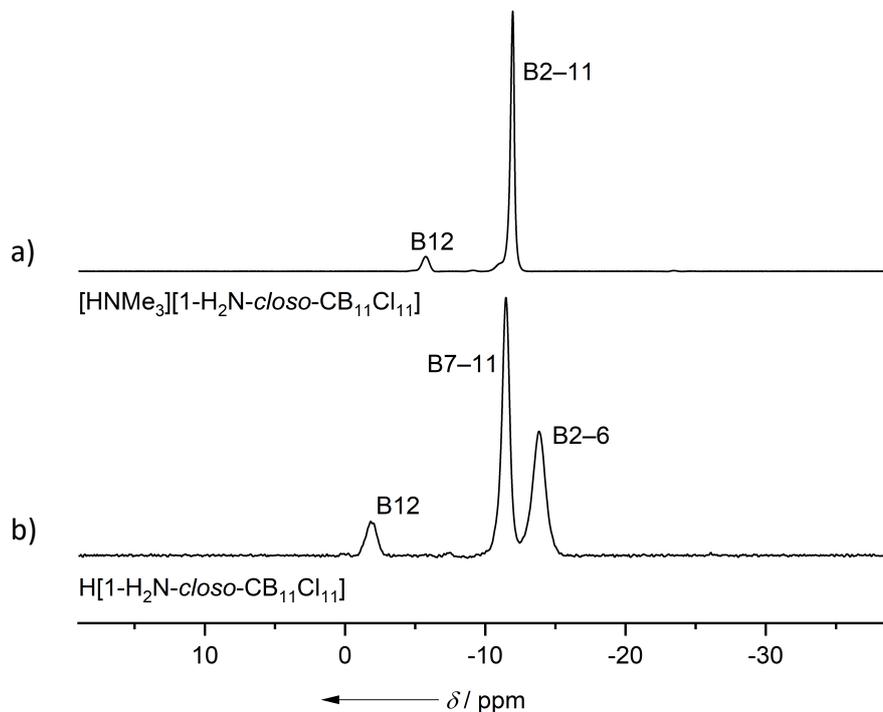


Abbildung 3.3.3.1.1: ^{11}B -NMR-Spektrum des $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions als Triethylammonium-Salz (a) in CD_3CN und als Protonen-Salz (b) in Trifluormethansulfonsäure.

Die Frage nach der Position des Protons im polychlorierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anion bleibt jedoch bestehen. So kann nicht einfach von der Protonierung des Amins ausgegangen werden, da besonders für polychlorierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen das in Abbildung 3.3.3.1.2 dargestellte Bindungsmuster bekannt ist, bei dem das Proton an zwei Chloratome zweier Clustereinheiten koordiniert.^[128, 157]

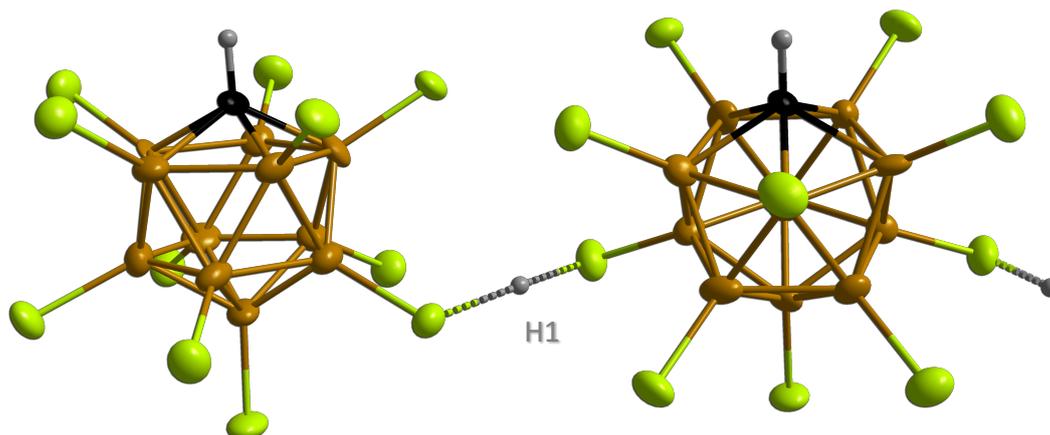


Abbildung 3.3.3.1.2: Bekanntes Bindungsmuster des Protons in polychlorierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen.^[157]

Da eine Strukturaufklärung durch Einkristallstrukturanalyse nicht möglich war, wurden DFT-Rechnungen zu den möglichen Positionen des Protons durchgeführt. Hierbei wurden die in Abbildung 3.3.3.1.3 dargestellten Positionen betrachtet. Es zeigt sich, dass die Protonierung des Amins die niedrigste Enthalpie besitzt und die anderen zwei Bindungsmuster eine dazu im Vergleich um $161.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $175.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ höhere Enthalpie besitzen. Dies lässt auf die Protonierung an der Amin-Funktion schließen. Ein weiteres Indiz sind die berechneten ^{11}B -NMR-Spektren. So werden für das Bindungsmuster **1** drei Signale und für die Bindungsmuster **2** und **3** fünf Signale vorhergesagt. So stimmen die Rechnungen gut mit den experimentell gemessenen Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum überein und sprechen allesamt für das Bindungsmuster **1**. Zusätzlich stimmen auch die einzelnen chemischen Verschiebungen der Borkerne mit den berechneten Verschiebungen dieser überein (siehe Tabelle 3.3.3.1.1).

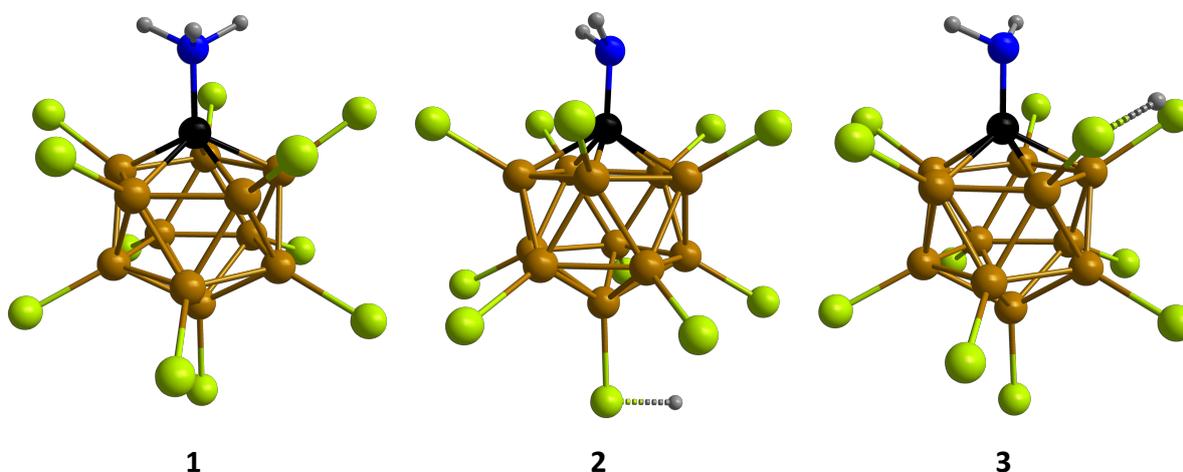


Abbildung 3.3.3.1.3: Für die DFT-Rechnung verwendete Bindungsmuster.

Tabelle 3.3.3.1.1: Vergleich der berechneten ^{11}B -NMR-Signale zu den experimentell beobachteten und Darstellung der berechneten Enthalpie.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^{[a]}$					$\Delta G^{[b]}$ Berechnete Enthalpie
	Zuordnung der Borkerne					
$[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$	-5.8 <i>B12</i>		-12.0 <i>B2-11</i>			n.b.
$\text{H}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$	-2.0 <i>B12</i>		-11.5 <i>B7-11</i>		-14.0 <i>B2-6</i>	n.b.
1 ^[c]	-1.4 <i>B12</i>		-11.8 <i>B2-6</i>		-14.6 <i>B7-11</i>	-14259525.21
2 ^[c]	-7.2 <i>B12</i>	-10.6 <i>B2</i>	-12.7 <i>B4,5</i>	-14.4 <i>B3,6,7-10</i>	-1.4 <i>B11</i>	-14259363.27
3 ^[c]	-5.6 <i>B12</i>	-9.3 <i>B7</i>	-11.8 <i>B2,8,11</i>	-13.7 <i>B3-5,9,10</i>	-16.3 <i>B6</i>	-14259350.17

[a] δ in ppm, [b] in kJ mol^{-1} , [c] B3LYP/6-311++G(d,p).

Versuche, diese Ergebnisse auch mit dem $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion zu erzielen, scheiterten auf Grund der nicht vorhandenen Löslichkeit des Caesium- beziehungsweise der Tributylammonium-Salze in Trifluormethansulfonsäure.

3.3.3.2 Schwach koordinierende Eigenschaften

IR-Spektroskopie

Wie bereits in Kapitel 3.3.1 erläutert, gibt nach Stoyanov *et al.* die Wellenzahl der N–H-Valenzschwingung von Trioctylammonium-Salzen eine Tendenz über die Stärke der Koordination ihrer Anionen an.^[140] In Tabelle 3.3.3.2.1 ist der Vergleich der Wellenzahlen der Trioctylammonium-Salze der halogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen im Vergleich zu den halogenierten und nicht-halogenierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen gezeigt.

Die anionische Basizität, welche als Tendenz für die Stärke der Koordination dient, hängt hierbei primär von zwei Faktoren ab. Einerseits die Elektrostatik, welche eine Korrelation zwischen Größe und Basizität herstellt. Hierbei gilt, dass die Basizität umso geringer ist desto größer das Anion ist, da die Ladung über ein größeres Volumen verteilt wird. Auf der anderen Seite die Polarisierbarkeit des Anions, bei der gilt, dass die Basizität umso größer ist, umso schwerer das Anion polarisierbar ist.^[140] Für die halogenierten Carba-*closo*-dodecaborat-

Anionen zeigt sich jedoch, dass ihre Basizität wie folgt abnimmt: $F > Cl > Br > I$. Dies deutet darauf hin, dass die Polarisierbarkeit der Anionen eine größere Rolle einnimmt, als ihre Größe. Identisches Verhalten wird auch bei den 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen beobachtet, die diesem Trend folgen und die geringste Basizität für das polychlorierte Anion zeigen. Werden die N–H-Valenzschwingungen der halogenierten und nicht-halogenierten Anionen der Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen miteinander verglichen, so zeigt sich, dass diese alle ähnliche Valenzschwingungen aufweisen. Die größte Abweichung mit 19 cm^{-1} besitzt das $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anion, was jedoch auf das Vorliegen als $[[\text{HNnOct}_3]_3\text{Cl}_2]$ -Salz zurückgeführt wird. Auch wird für das $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion eine ähnlich geringe Basizität wie für das nicht Amin-funktionalisierte Derivat beobachtet. Auf Grund der Koordinationsfähigkeit dieses Anions wird eine Verwendung als WCA ausgeschlossen, was durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt wird. Alle diese Ergebnisse lassen analog zu der bestimmten Protonenaffinität auf eine geringe Basizität der polyhalogenierten Anionen schließen. Diese wurden auch durch Einkristallstrukturanalyse weiter belegt.

Tabelle 3.3.3.2.1: Wellenzahl der N–H-Valenzschwingung des Trioctylammonium-Kations der verschiedenen Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen.

Verbindung [HNnOct ₃] ⁺ -Salz	Wellenzahl der N–H-Valenzschwingung ^[a] des Trioctylammonium-Kations
Carba- <i>closo</i> -dodecaborat-Anionen ^[140]	
$[1\text{-H-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	3149
$[1\text{-Me-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$	3219 ^[b]
$[1\text{-H-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$	3180
$[1\text{-H-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$	3150
$[1\text{-H-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$	3113
1-Amino-carba- <i>closo</i> -dodecaborat-Anionen	
$[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	3138
$[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$	3176
$[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$	3132 ^[c]

[a] in $[\text{cm}^{-1}]$, [b] gemessen in CCl_4 , [c] liegt als $[[\text{HNnOct}_3]_3\text{Cl}_2]^+$ -Salz vor.

Einkristallstrukturanalyse

Langsames Entfernen des Lösemittels einer Lösung von $[\text{HNMe}_3][1\text{-H}_2\text{N-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in Dichlormethan ergab Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Hierbei kristallisiert $[\text{HNMe}_3][1\text{-H}_2\text{N-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in der trigonalen Raumgruppe $P3c$ mit $Z = 6$. Der Atomabstand zwischen den Atomen H1 und N1 beträgt $1.936(4) \text{ \AA}$ und zwischen den Atomen N1 und N2 $2.871(6) \text{ \AA}$. Dies lässt im Vergleich zu bekannten Werten für Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{N}\cdots\text{H} = 2.2 \text{ \AA}$, $\text{N}\cdots\text{N} = 3.1 \text{ \AA}$) auf eine starke Koordination des Kations an das Anion schließen (siehe Abbildung 3.3.3.2.1).^[158] Dieses Ergebnis wurde ebenfalls durch die Einkristallstrukturanalyse von einem Kristall, erhalten durch langsames Entfernen des Lösemittels einer Dichlormethan-Lösung von $[\text{HNEt}_3][1\text{-H}_2\text{N-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$, bestärkt. $[\text{HNEt}_3][1\text{-H}_2\text{N-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$. Auch in diesem Fall wurde die Koordination des Kations an die Aminfunktion des Anions festgestellt. Hierbei beträgt der Atomabstand zwischen den Atomen H1 und N1 $1.995(3) \text{ \AA}$ und für die Atome N1 und N2 $2.969(4) \text{ \AA}$. Dies lässt erneut auf eine Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung vom Kation zum Anion schließen (siehe Abbildung 3.3.3.2.1). Des Weiteren weisen die Trimethylammonium- beziehungsweise Triethylammonium-Salze des 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions, im Vergleich zu den bekannten Atomabständen dieses Anions keine Abweichungen auf, weswegen auf eine Diskussion an dieser Stelle verzichtet wird (siehe Tabelle 3.3.3.2.2).^[49, 159, 160]

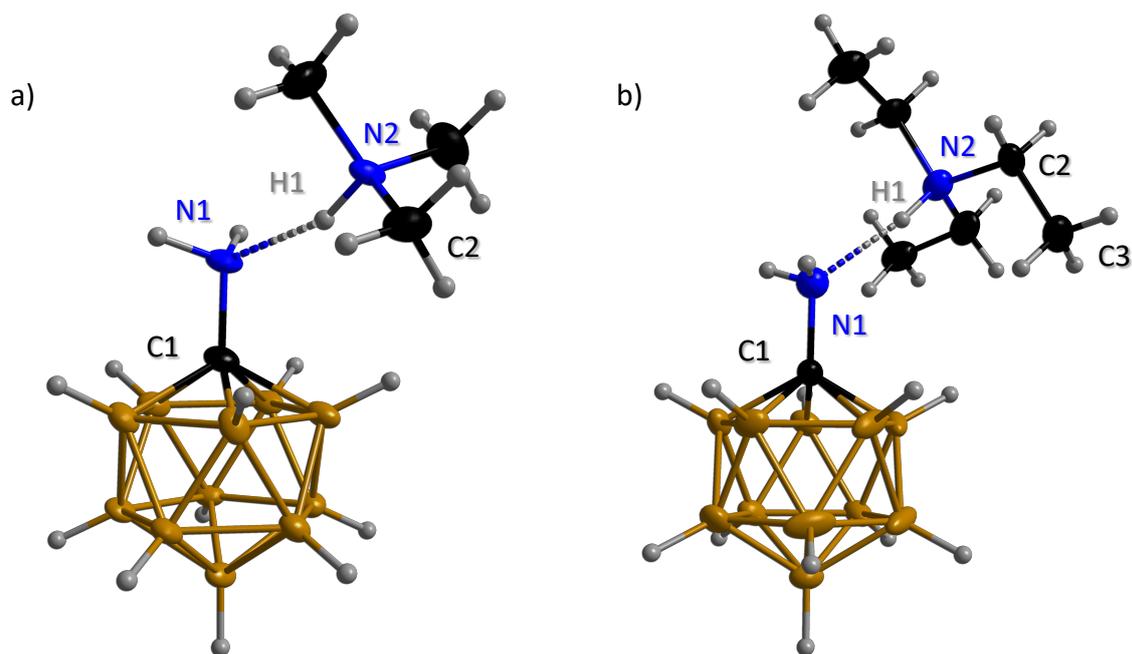


Abbildung 3.3.3.2.1: Molekülstruktur von $[\text{HNMe}_3][1\text{-H}_2\text{N-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (a) und $[\text{HNEt}_3][1\text{-H}_2\text{N-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (b) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.3.3.2.2: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen des $[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anions als Trimethylammonium-, Triethylammonium- und Benzyltriphenylphosphonium-Salz.

Atomabstände ^[a]	$[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion als		
	$[\text{HNMe}_3]^+$ -Salz ^[b]	$[\text{HNEt}_3]^+$ -Salz ^[b]	$[\text{BzPPh}_3]^+$ ^[49]
C1–B (obere Spitze)	1.709(7)	1.706(4) <i>1.720</i>	1.720(5)
B–B (oberer Ring)	1.777(8)	1.766(5) <i>1.775</i>	1.779(6)
B–B (Mitte)	1.772(8)	1.764(5) <i>1.771</i>	1.762(5)
B–B (unterer Ring)	1.790(8)	1.769(5) <i>1.785</i>	1.803(6)
B–B (untere Spitze)	1.786(7)	1.767(6) <i>1.784</i>	1.787(6)
C1–N1	1.447(6)	1.449(4) <i>1.446</i>	1.400(9)
C2–N2	1.478(7) <i>1.505</i>	1.512(5) <i>1.523</i>	-
C2–C3	-	1.506(6) <i>1.521</i>	-
N1...N2	2.871(6)	2.969(4)	-
N1...H2	1.936(4)	1.995(3)	-

[a] in [Å], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

Als Referenz für die Molekülstruktur des $[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions dient dessen Tetrabutylammonium-Salz, von dem durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung dieser Verbindung Kristalle erhalten wurden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ kristallisiert mit einem Äquivalent Diethylether in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ (siehe Abbildung 3.3.3.2.2). Des Weiteren wurden auch Kristalle von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ durch langsames Entfernen von Aceton erhalten. In diesem Zusammenhang kristallisiert das Caesium-Salz mit einem Äquivalent Aceton in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit $Z = 8$ (siehe Abbildung 3.3.3.2.2). Der Vergleich mit dem bekannten Tetraethylammonium-Salz dieses Anions ist in Tabelle 3.3.3.2.3 dargestellt und zeigt keine Auffälligkeiten, weswegen an dieser Stelle auf eine Diskussion dieser Strukturen verzichtet wird.^[143]

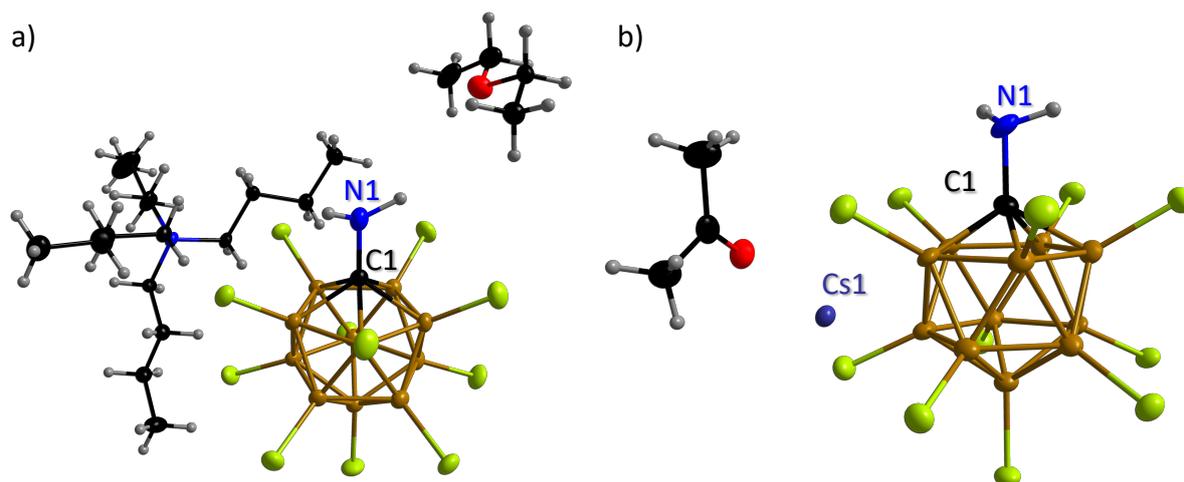


Abbildung 3.3.3.2.2: Molekülstruktur von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (a) und $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (b) im Kristall (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.3.3.2.3: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen des $[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions als Tetrabutylammonium-, Caesium- und Tetraethylammonium-Salz.

Atomabstände ^[a]	$[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion als		
	$[n\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Salz ^[b]	Cs^+ -Salz ^[b]	$[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salz ^[143]
C1–B (obere Spitze)	1.746(4)	1.740(8) <i>1.748</i>	1.760(8)
B–B (oberer Ring)	1.781(4)	1.789(9) <i>1.793</i>	1.790(9)
B–B (Mitte)	1.768(4)	1.775(9) <i>1.781</i>	1.770(9)
B–B (unterer Ring)	1.789(4)	1.789(9) <i>1.799</i>	1.790(9)
B–B (untere Spitze)	1.786(4)	1.778(9) <i>1.796</i>	1.785(9)
B–Cl	1.772(3)	1.776(6) <i>1.794</i>	1.788(7)
C1–N1	1.413(8)	1.424(7) <i>1.408</i>	1.414(6)

[a] in [Å], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

Kristalle von $[\text{HNEt}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, wurden durch das langsame Verdampfen einer Tetrahydrofuran-Lösung dieser Verbindung erhalten. Identisch zu dem Tetrabutylammonium- und Caesium-Salz kristallisiert das Triethylammonium-Salz mit einem Äquivalenten Tetrahydrofuran in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Hierbei ist deutlich am Abstand der Kationen und Anionen zu

erkennen, dass maximal eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen diesen im Festkörper beobachtet wird. Stattdessen wird die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Triethylammonium-Kation und dem Tetrahydrofuran beobachtet, die durch die Atomabstände zwischen den Atomen H1 und O1 mit $1.792(3)$ Å und zwischen den Atomen N2 und O1 mit $2.746(4)$ Å belegt wird (siehe Abbildung 3.3.3.2.3). Der Vergleich mit bekannten Werten für Wasserstoffbrückenbindungen zeigt eine gute Übereinstimmung ($N\cdots H = 2.0$ Å, $N\cdots N = 2.9$ Å).^[158] Eine Gegenüberstellung der Atomabstände ist in Tabelle 3.3.3.2.3 dargestellt und zeigt keine Besonderheiten auf. Neben der Molekülstruktur von $[HNEt_3][1-H_2N-closo-1-CB_{11}Cl_{11}]$ wurde auch die des Tributylammonium-Salzes mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. So wurden Kristalle, die für die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, durch langsames Verdampfen des Lösemittels aus

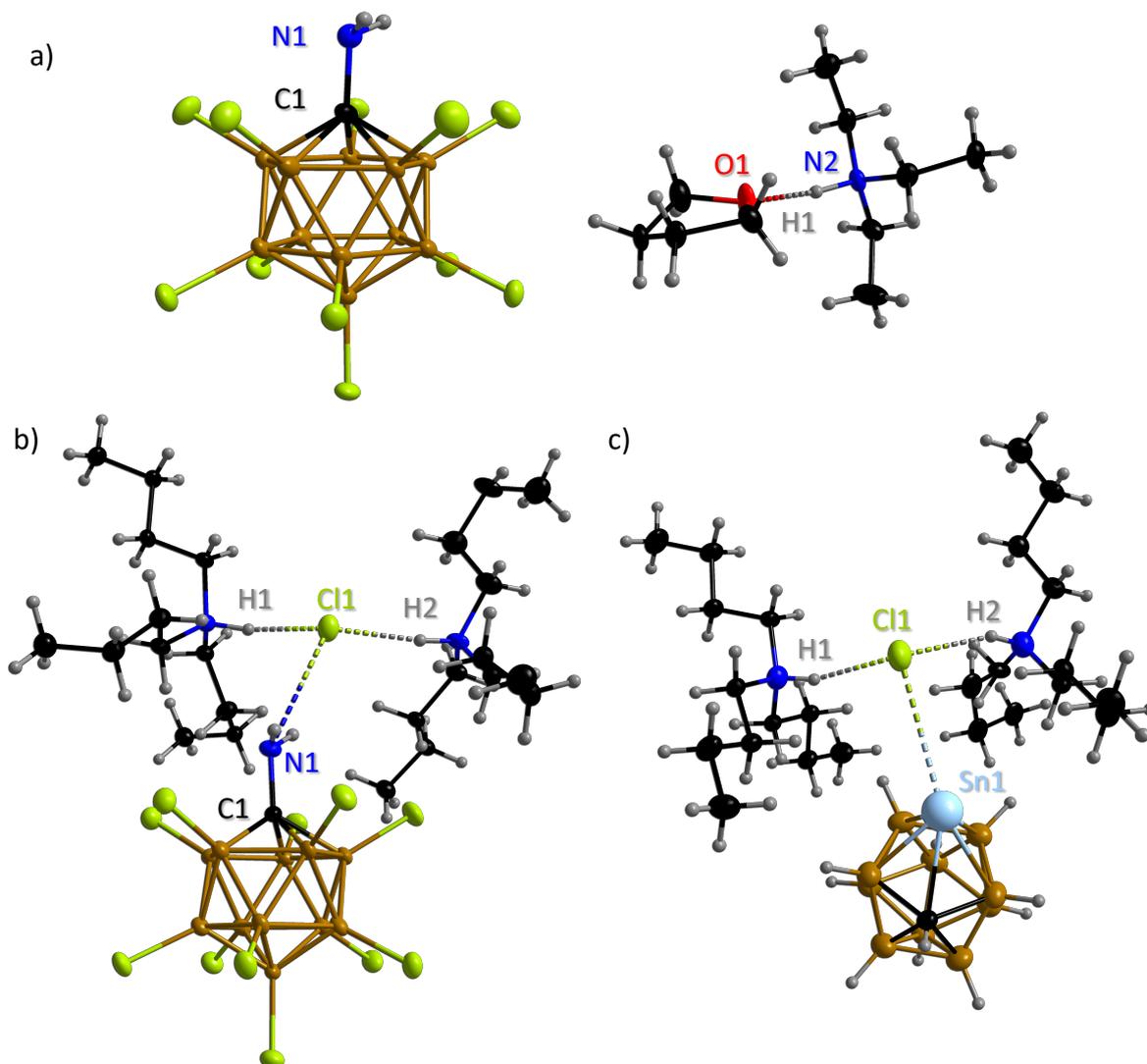


Abbildung 3.3.3.2.3: Molekülstruktur von $[HNEt_3][1-H_2N-closo-1-CB_{11}Cl_{11}] \cdot (CH_2)_4O$ (a), $\{[HNnBu_3]_2Cl\}[1-H_2N-closo-1-CB_{11}Cl_{11}]$ (b) und $\{[HNnBu_3]_2Cl\}[1-Sn-closo-2-CB_{11}H_{11}]$ ^[161] (c) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.3.3.2.3: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen des $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions als Triethylammonium- und Tributylammonium-Salz im Vergleich zu $\{[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}\}[1\text{-Sn-}closo\text{-2-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

Atomabstände ^[a]	$[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion als		$\{[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}\}$ $[1\text{-Sn-}closo\text{-2-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ^[151]
	$[\text{HNEt}_3]^+$ -Salz ^[b]	$\{[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}\}$ -Salz ^[b]	
C1–B (obere Spitze)	1.752(5)	1.745(6) <i>1.748</i>	-
B–B (oberer Ring)	1.776(5)	1.786(6) <i>1.793</i>	-
B–B (Mitte)	1.776(5)	1.772(6) <i>1.781</i>	-
B–B (unterer Ring)	1.788(5)	1.788(6) <i>1.799</i>	-
B–B (untere Spitze)	1.787(5)	1.787(6) <i>1.796</i>	-
B–Cl	1.771(4)	1.767(4) <i>1.794</i>	-
C1–N1	1.394(1)	1.411(5) <i>1.408</i>	-
H1...Cl1/O1	1.792(3)	2.075(5)	2.229(1)
H2...Cl2		2.191(4)	2.251(1)
N1/Sn...Cl		3.416(5)	3.644(1)

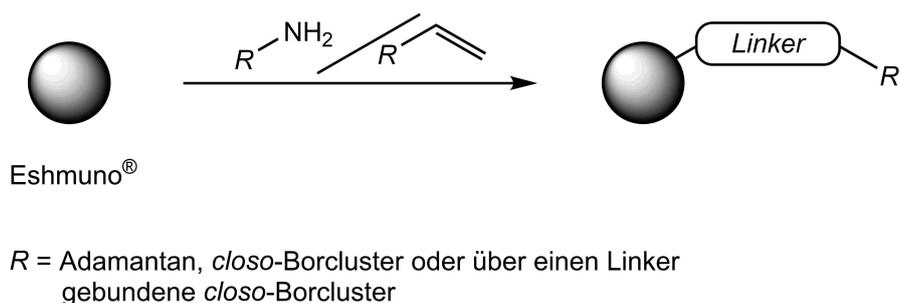
[a] in [Å], [b] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete Werte stehen unter den experimentellen Werten in kursiver Schrift.

einer Dichlormethan-Lösung dieser Verbindung erhalten. Hierbei kristallisiert das $\{[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}\}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ (siehe Abbildung 3.3.3.2.3). Somit wird die Annahme der Bildung des $\{[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}\}^+$ -Kations aus der IR-Spektroskopie bestätigt, wobei für das Kation keine Koordination an die Amin-Funktion des Anions beobachtet wird. Dies wird durch den Atomabstand zwischen den Atomen N1 und Cl1, der 3.416(5) Å beträgt, bestätigt. Dies bekräftigt die Beobachtung der schwachen Koordination der verschiedenen Kationen an das $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion, was bereits bei dem Triethylammonium-Kation detektiert wurde. Neben dieser Besonderheit stellt diese Molekülstruktur erst die zweite Einkristallstrukturanalyse dar, in der das $\{[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}\}^+$ -Kation beschrieben wird. Die erste wurde 2007 von Joosten *et al.* publiziert, wobei das Gegenion ein 1,2-Carbastanna-*closo*-dodecaborat-Anion ist (siehe Abbildung 3.3.3.2.3).^[151] Der Abstand

zwischen dem Zinnatom und dem Chloratom beträgt 3.644(1) Å und liegt somit in demselben Bereich, wie bereits für das {[HN*n*Bu₃]₂Cl}[1-H₂N-*closo*-1-CB₁₁Cl₁₁] ermittelt. Ein Vergleich der Atomabstände ist in Tabelle 3.3.3.2.4 dargestellt und zeigt keine Besonderheiten auf, weshalb auf eine Diskussion des {1-CB₁₁Cl₁₁}-Gerüsts und der Kationen an dieser Stelle verzichtet wird.

4. Zusammenfassung

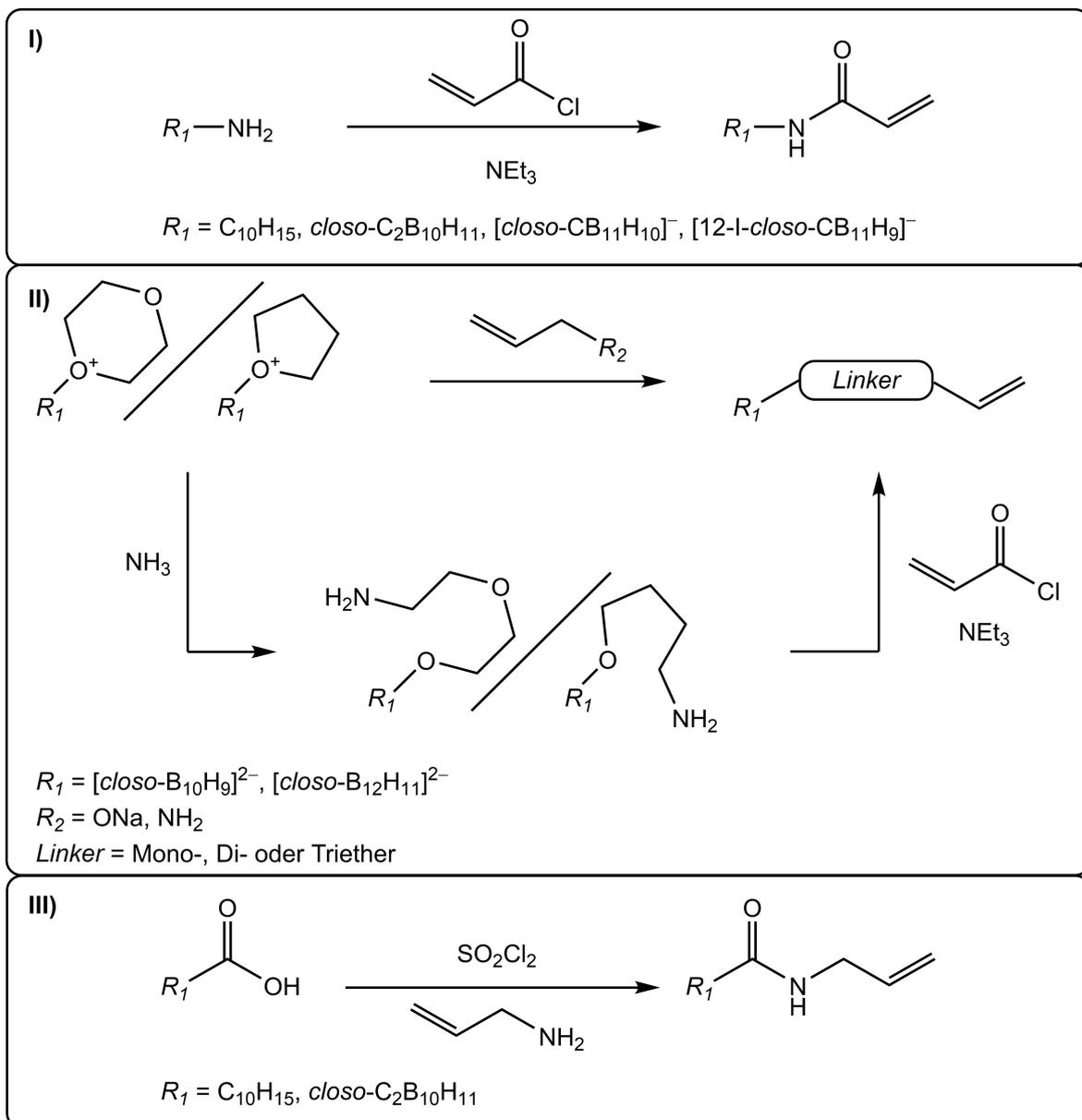
Calvaresi *et al.* und Goszczynski *et al.* zeigten, dass spezifische Wechselwirkungen zwischen *closo*-Borclustern und Proteinen existieren. Hierbei war ihr Ziel, durch die Bindungsaffinität der *closo*-Borcluster zu Bovin-Albumin-Serum Fraktion V, eine Möglichkeit zu finden, die Bioverfügbarkeit der *closo*-Borcluster zu erhöhen. Dadurch besäßen sie eine verbesserte Anwendung in der der „Boron Neutron Capture Therapy“ (BNCT), eine Therapie zur Bekämpfung von Tumorzellen.^[27, 28, 162] Für den Einbau von *closo*-Borclustern auf der Oberfläche des verwendeten Chromatographiematerials Eshmun[®] wurden im Rahmen dieser Arbeit Amin- oder Allyl-funktionalisierte Derivate, die direkt oder über einen organischen Linker an das Clustergerüst gebunden sind, benötigt (siehe Schema 4.1). Als Vergleichsreferenz kam hierbei Adamantan zum Einsatz.



Schema 4.1: Oberflächenfunktionalisierung von Eshmun[®].

In diesem Zusammenhang war es möglich eine Vielzahl dieser Derivate zu synthetisieren, wobei für die Synthese der Allyl-Funktionalisierung stets die Umsetzung der zuvor synthetisierten Amin-funktionalisierten Derivate mit Acrylsäurechlorid Anwendung fand. Diese wurden mit guten Ausbeuten und Reinheiten für die Adamantane, Dicarba-*closo*-dodecaborane und Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen, an denen die Amin-Funktion über ein Kohlenstoffatom an das Grundgerüst gebunden ist, synthetisiert. Im Gegensatz dazu wurde bei den *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen, bei dem die Amin-Funktion über ein Boratom an das Grundgerüst gebunden ist, eine protonierte Amin-Funktion vorgefunden, die für Folgereaktionen keine geeignete Reaktivität aufwies. Aus diesem Grund wurden Mono- und Diether-Linker zwischen dem *closo*-Dodecaborat- beziehungsweise dem *closo*-Decaborat-Anion und der Amin-Funktion eingebaut, um die erzielte Reaktivität zu erreichen. Ausgangsverbindungen für diese Amin-funktionalisierten Derivate stellen die jeweiligen

Dioxan beziehungsweise Tetrahydrofuran funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen dar. Diese wurden durch Umsetzung mit Natriumallylalkoholat und Allylamin auch direkt zu Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen umgesetzt. Stellten diese Syntheserouten keine Möglichkeit dar, Allyl-funktionalisierte Derivate zu synthetisieren, wurde von den jeweiligen Carbonsäure-Derivaten ausgegangen. In einem ersten Schritt wurden diese zu den jeweiligen Carbonsäurechloriden und im Anschluss mit Allylamin zu den erzielten Allyl-funktionalisierten *closo*-Borclustern umgesetzt. Anwendung fand diese Syntheseroute bei den Dicarba-*closo*-dodecaboranen und Adamantan. Eine Übersicht der gesamten Synthesen ist in Schema 4.2 dargestellt.



Schema 4.2: Synthesen von Amin- und Allyl-funktionalisierten *closo*-Borclustern.

Die Einkristallstrukturanalyse der in dieser Arbeit synthetisierten Allyl-funktionalisierten Derivate ergab für alle Adamantane und Dicarba-*closo*-dodecaborane eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Amidgruppen, was eine Anordnung in einer eindimensionalen Kettenstruktur zur Folge hat. Nur das in Position zwölf iodidierte Carba-*closo*-dodecaborat-Anion stellt in diesem Zusammenhang durch seine Ausbildung von zweidimensionalen Schichtstrukturen eine Besonderheit dar. Ursache sind die ionischen Wechselwirkungen des Kalium-Kations zu dem Iodatome. Bei den Allyl-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen, die eine Amin-Bindung besitzen, zeigen sich ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen, die jedoch nur intermolekular ausgebildet werden (siehe Abbildung 4.1).

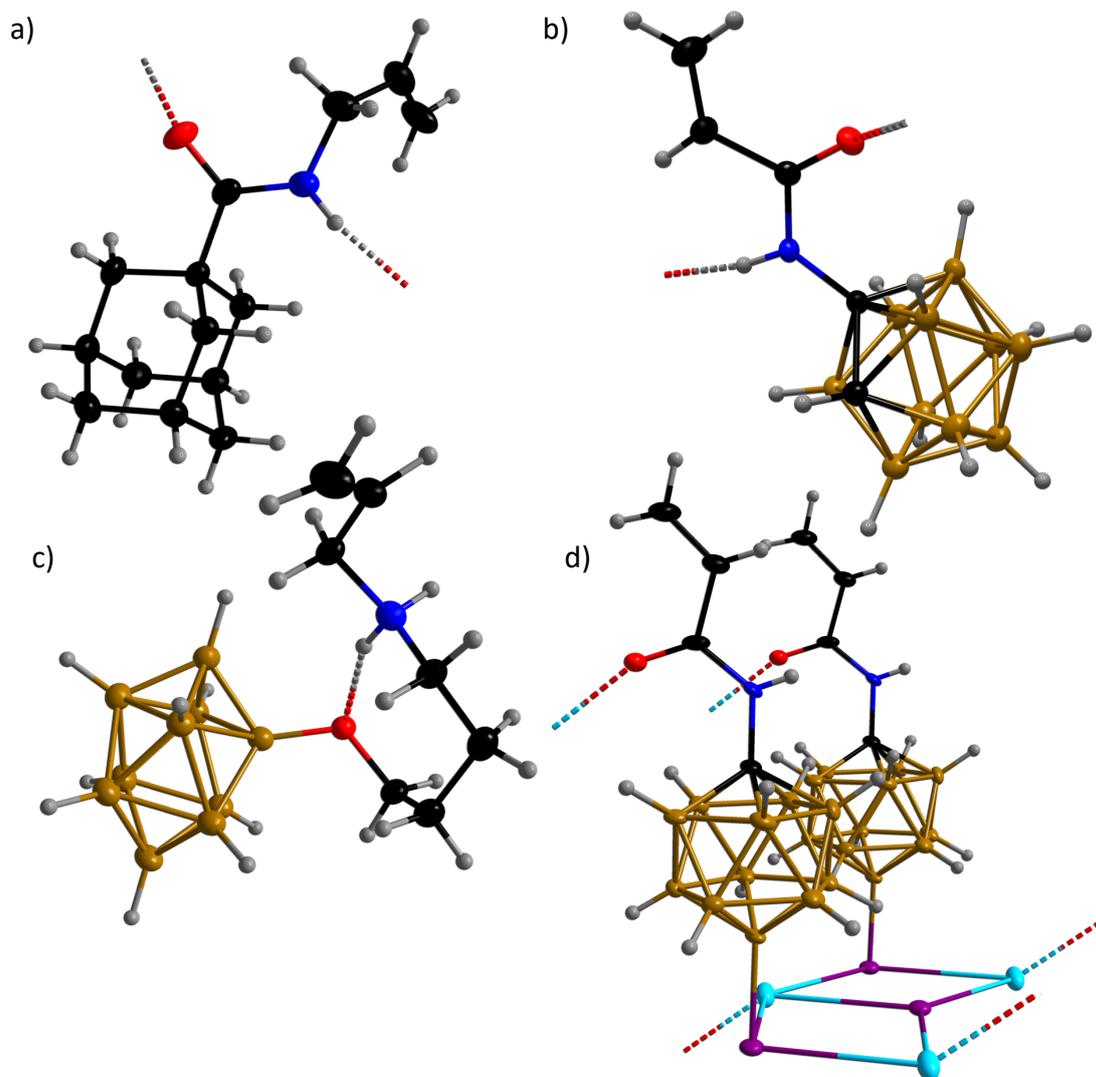
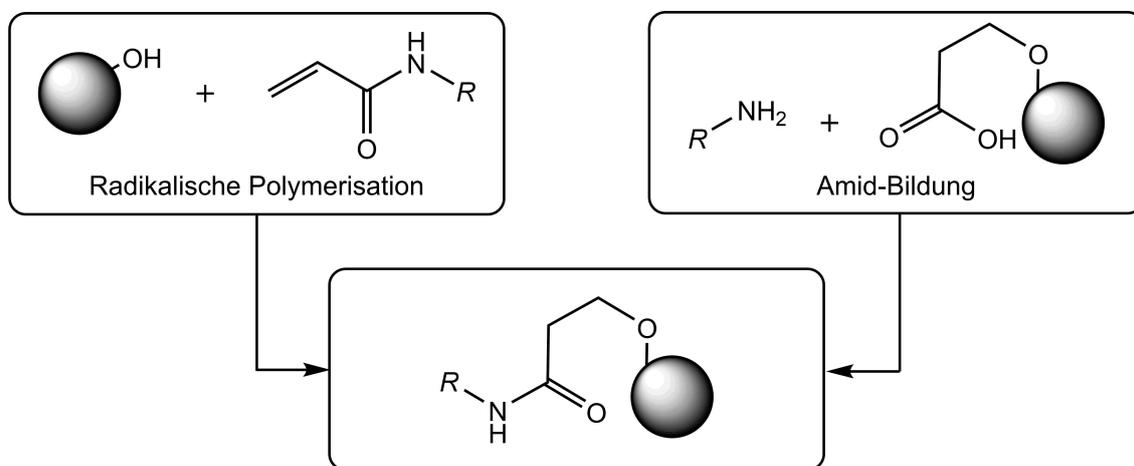


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von 1-H₃C₃HNC(O)-C₁₀H₁₅ (a), 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (b), [nBu₄N][2-H₅C₃H₂N(CH₂)₄O-*closo*-B₁₀H₉] (c) und K[1-H₃C₂(O)HN-12-I-*closo*-CB₁₁H₁₀] (d) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch radikalische Polymerisation mit Hilfe von Ammoniumcennitrat wurden die synthetisierten Allyl-funktionalisierten *closo*-Borcluster auf die Oberfläche des Eshmuno[®] Materials aufgetragen. Hierbei wurden für die *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen, an Stelle einer Funktionalisierung des Chromatographiematerials, eine Etherspaltung des Linkers detektiert. Durch die Polymerisation von Acrylsäure auf Eshmuno[®] zu Eshmuno[®]COO und eine anschließende Amid-Bildung durch Verwendung von Carbodiimiden und den Amin-funktionalisierten *closo*-Borclustern ergibt sich jedoch eine alternative Syntheseroute zu dem zu erzielenden Produkt. Diese wurden für alle Amin-funktionalisierten Derivate erfolgreich durchgeführt und ist in Schema 4.3 dargestellt.



R = Adamantan, *closo*-Borcluster oder über einen Linker gebundene *closo*-Borcluster

Schema 4.3: Synthese von *closo*-Borcluster modifiziertem Eshmuno[®] Material.

Die Untersuchung der dynamischen Bindungskapazität zeigt für die Materialien, welche mit Adamantan, Dicarba-*closo*-dodecaboran und Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen oberflächenmodifiziert sind, eine starke Bindungsaffinität zu Bovin-Albumin-Serum Fraktion V auf. Durch die starke Wechselwirkung wird jedoch die Elution des Proteins verhindert, was nach der Reinigung der Säule zu einer Passivierung der Bindungsstellen führt. Somit wird bereits im zweiten Run kein Protein mehr gebunden. Dieser Effekt ist für Adamantan und Dicarba-*closo*-dodecaborane am stärksten ausgeprägt und nimmt zu dem Carba-*closo*-dodecaborat-Anion leicht ab. Jedoch eignen sich alle drei Materialien auf Grund der Passivierung nicht für die Anwendung als Affinitätschromatographiematerial. Ein anderes Ergebnis wurde für die *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen erhalten. Diese weisen auf Grund ihrer Hydrophilie die geringste Bindungsaffinität zu Bovin-Albumin-Serum

Fraktion V auf. Diese reicht jedoch aus, um eine ausreichend starke Bindung des Proteins an die Bindungsstellen zu ermöglichen und eine Elution durch eine pH-Wert Änderung durchzuführen. Somit wurde keine Passivierung der Bindungsstellen dieser Materialien festgestellt und es zeigt sich, dass die Zunahme der Hydrophilie der *closo*-Borcluster eine Abnahme der Bindungsaffinität zur Folge hat, was eine Elution erst ermöglicht (siehe Abbildung 4.2).

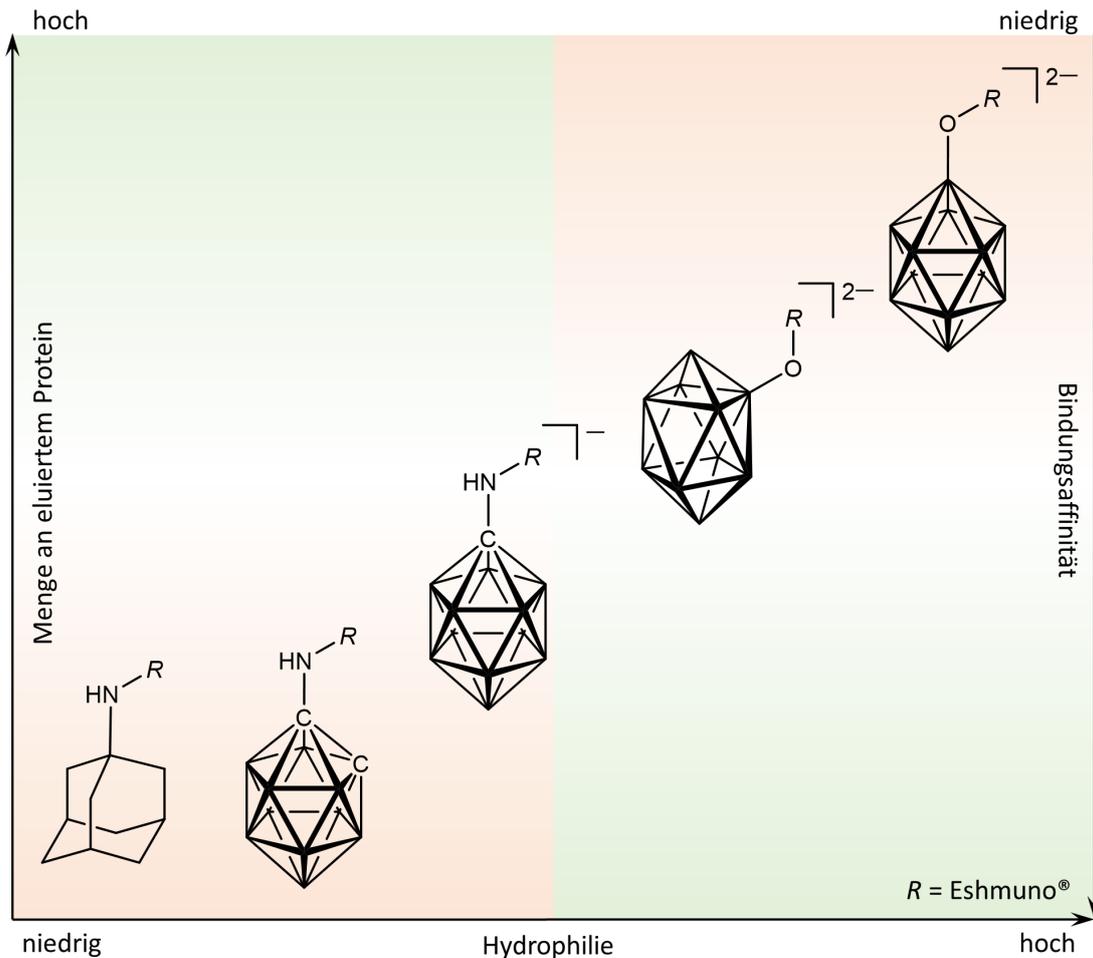
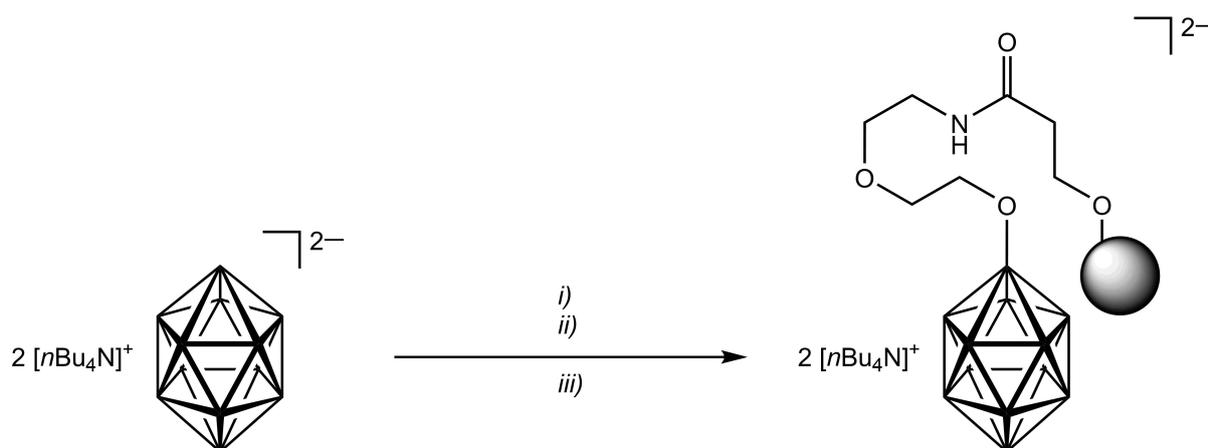


Abbildung 4.2. Korrelation von Bindungsaffinität und der Menge an gelöstem Protein.

Auf Grund der besseren dynamischen Bindungskapazität von Eshmuno®_{B12-300} zu Eshmuno®_{B10-300} wurden Materialien mit unterschiedlich hoher Konzentration an *closo*-Dodecaborat-Anionen synthetisiert. Hierbei zeigte sich, dass Eshmuno®_{B12-1000} die besten Ergebnisse im Vergleich zu Cpto™ Blue aufweist und eine um den Faktor drei höhere Beladung an Protein ermöglicht. Eine weitere Erhöhung der *closo*-Dodecaborat-Anionen Konzentration bewirkte in diesem Zusammenhang eine Abnahme der Menge an beladenem Protein, was auf eine sterische Hinderung durch die zusätzlichen *closo*-Dodecaborat-Anionen

zurückzuführen ist. Da diese Ergebnisse auf eine Eignung des Eshmuno®_{B12-1000} Materials als Affinitätschromatographiematerial schließen lassen, wurde eine Eintopfsynthese dieses Materials entwickelt. Die besten Resultate wurden bei der Verwendung des Tetrabutylammonium-Salzes des *closo*-Dodecaborat-Anions und gasförmigen Ammoniaks erzielt (siehe Schema 4.4). Neben der Bildung der erzielten Amid-Bindung zu dem *closo*-Cluster wurde jedoch auch eine Amid-Bindung zu dem Ammoniak beobachtet. Dies führt zu einer geringeren Dichte an Bindungsstellen, was Auswirkung auf die Beladungsmenge an Protein hat. Für dieses Material werden jedoch ähnliche Resultate wie für Cpto™ Blue erhalten. Neben der erfolgreichen Durchführung der Eintopfsynthese, wurde durch die Verwendung einer Elutions-Lösung, bestehend aus 3 M Natriumchlorid und 100 mM Tris(hydroxymethyl)aminomethan (Tris), ein verbessertes Elutionsergebnis erreicht. Auch die Beladungszeit dieses Materials wurde durch die Erhöhung der Flussgeschwindigkeit während der Beladung ohne signifikante Verluste verbessert.



i) Na[BF₄], HCl in Dioxan, Dioxan, 120 °C, 24 h

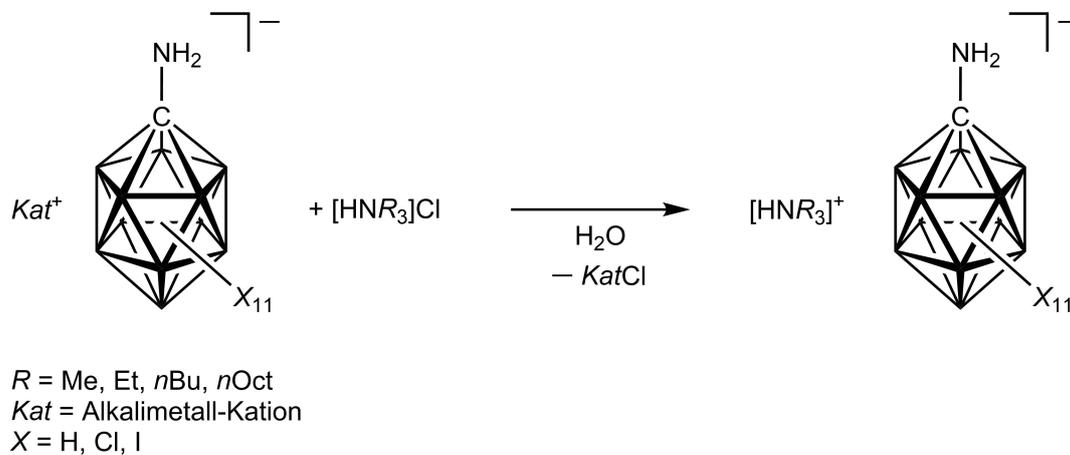
ii) NH₃, 120 °C, 12 h

iii) Eshmuno[®]_{COO}, EDC, H₂O, 60 °C, 17 h

Schema 4.4: Synthese von Eshmuno[®]_{B12-1000} durch eine Eintopfsynthese.

Neben der Synthese neuer Amin- und Allyl-funktionalisierter *closo*-Borcluster und deren Eshmuno[®] Materialien, wurden im Rahmen dieser Arbeit Trialkylammonium-Salze von halogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen dargestellt. Besonders die Anionen [1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]⁻, [1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁]⁻ und [1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁]⁻ standen in diesem Zusammenhang im Fokus und wurden bezüglich ihrer

Protonenaffinität und Fähigkeit, als schwach koordinierendes Anion zu fungieren, getestet (siehe Schema 4.5).

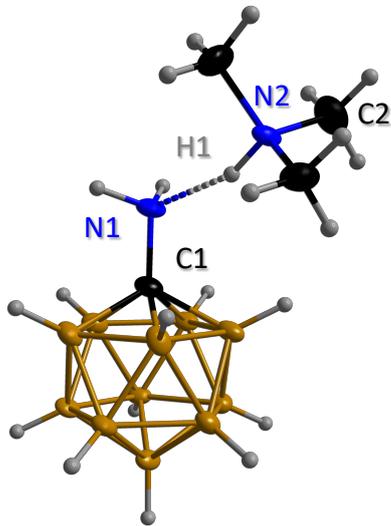


Schema 4.5: Synthese von Trialkylammonium-Salzen der halogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen.

Für das nicht halogenierte 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anion wurden keine schwach koordinierenden Eigenschaften festgestellt. Stattdessen wurden die Protonierung desamins bei einem pK_B -Wert von 8 beobachtet und auch die Einkristallstrukturanalyse der Trimethylammonium-, als auch der Triethylammonium-Salze, ergab eine direkte Koordination der Kationen an das Amin durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abbildung 4.2). Im Gegensatz dazu steht das $[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion, welches erst durch die Verwendung der Supersäure Trifluormethansulfonsäure protoniert wird. Hierbei wurde die Protonierung an der Amin-Funktion durch DFT-Rechnungen bestätigt und lässt auf eine schwer zu protonierende Amin-Funktion schließen, die keine Koordination eingeht. Dieses Ergebnis wurde einerseits durch den Vergleich der N-H-Valenzschwingen des Trioctylammonium-Salzes mit bereits bekannten schwach koordinierenden Anionen bestätigt. Auf der anderen Seite belegten auch die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse der Triethylammonium-Salze, als auch des Tributylammonium-Salzes, diese These (siehe Abbildung 4.2). Es zeigte sich jedoch, dass das Tributylammonium-Salz in Form des komplexen Kations $[[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}]^+$ vorliegt. Dieses Kation, aber auch das komplexe Kation $[[\text{HN}n\text{Oct}_3]_3\text{Cl}_2]^+$ wurde bei den Trialkylammonium-Salzen des polyiodierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anions beobachtet. Auf Grund des Vorliegens des komplexen Trioctylammonium-Kations ist ein Vergleich zu bekannten schwach koordinierenden Anionen nur

begrenzt möglich und auch eine Protonierung des $[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anions war nicht möglich.

a)



b)

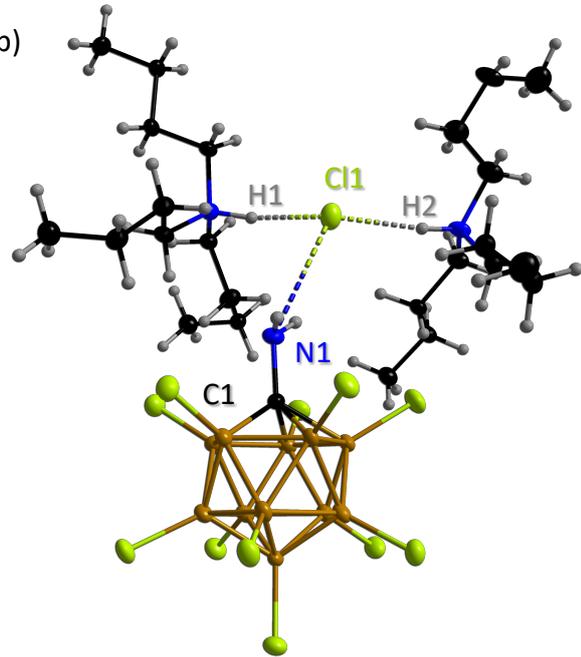
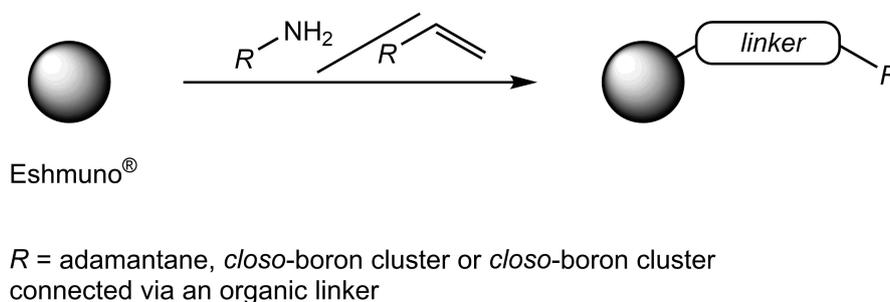


Abbildung 4.2: Molekülstruktur von $[\text{HNMe}_3][1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (a) und $\{[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}\}[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (b) im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

5. Summary

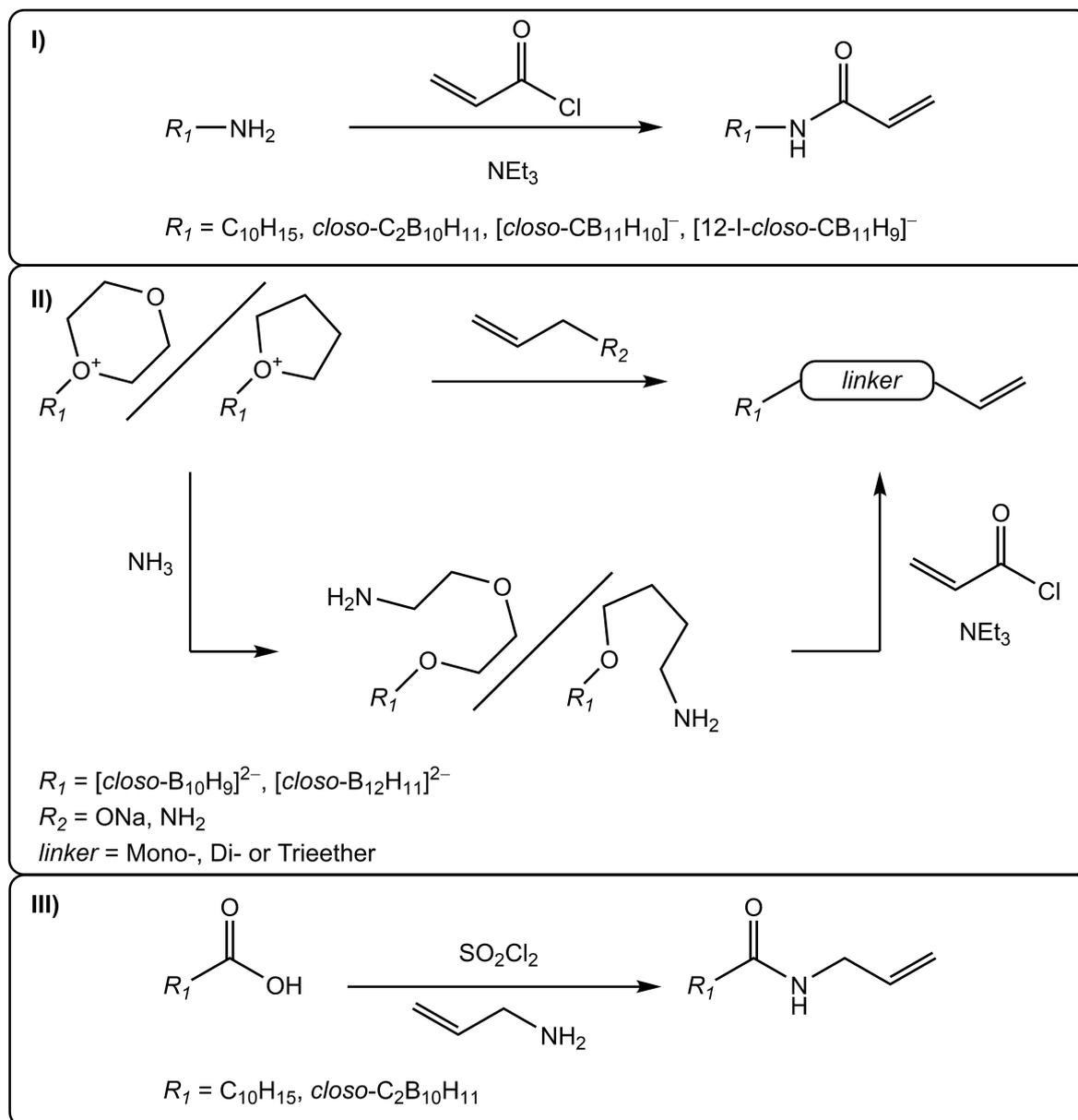
Calvaresi *et al.* and Goszczynski *et al.* showed that there are specific interactions between *closo*-boron clusters and proteins. Her aim was to find a way to increase bioavailability of *closo*-boron clusters through their binding affinity to Bovin-Albumin-Serum fraction V. This would give them an improved application in the "Boron Neutron Capture Therapy" (BNCT), a therapy to combat tumour cells.^[27, 28, 162] For the incorporation of *closo*-boron clusters on the surface of the used chromatography material Eshmuno[®], amine- or allyl-functionalized derivatives were bonded to the cluster framework directly or via an organic linker as required (see scheme 4.1). Adamantane was used as a comparison reference.



Scheme 5.1: Surface functionalization of Eshmuno[®].

It was possible to synthesize a large number of these allyl-functionalized derivatives by the reaction of the previously synthesized amine-functionalized derivatives with acryloyl chloride. These syntheses were carried out in good yields and purities for the adamantanes, dicarba-*closo*-dodecaboranes and carba-*closo*-dodecaborane anions, on which the amine function is bound to the cluster via a carbon atom. In contrast to this, a protonated amine function was obtained for the *closo*-dodecaborane and *closo*-decaborane anions, in which the amine function is bound to the cluster via a boron atom. These amines were not suitable for further reactions. For this reason, mono- and diether-linkers were incorporated between the *closo*-dodecaborane and *closo*-decaborane anions and the amine function in order to enhance their reactivity. The starting compounds for these amine-functionalized derivatives were the respective dioxane or tetrahydrofuran functionalized *closo*-dodecaborane and *closo*-decaborane anions. These were also converted directly to allyl-functionalized *closo*-dodecaborane and *closo*-decaborane anions by reaction with sodium allyl alcoholate and allylamine. If these synthetic routes were not an option for synthesizing allyl-functionalized

derivatives, the respective carboxylic acid derivatives were used. In a first step, these were converted into the respective carboxylic acid chlorides and treated with allylamine to obtain the allyl-functionalized *closo*-boron clusters. This synthetic route was used for the dicarba-*closo*-dodecaborans and adamantans. An overview of the syntheses is shown in scheme 4.2.



Scheme 5.2: Syntheses of amine- and allyl-functionalized *closo* boron clusters.

The single-crystal structure analysis of the synthesized allyl-functionalized derivatives revealed the formation of hydrogen bonds to neighbouring amides for all adamantanes and dicarba-*closo*-dodecaboranes. This results in a rearrangement of a one-dimensional chain structure. In this context, the carba-*closo*-dodecaborane anion, iodinated in position twelve, provides a special feature as it forms two-dimensional layer structures. These are caused by ionic interactions of the potassium cations with the iodine atoms. The allyl-functionalized *closo*-dodecaborane and *closo*-decaborane anions, which have an amine bond, also show hydrogen bonds. These are formed only intermolecularly (see figure 4.1).

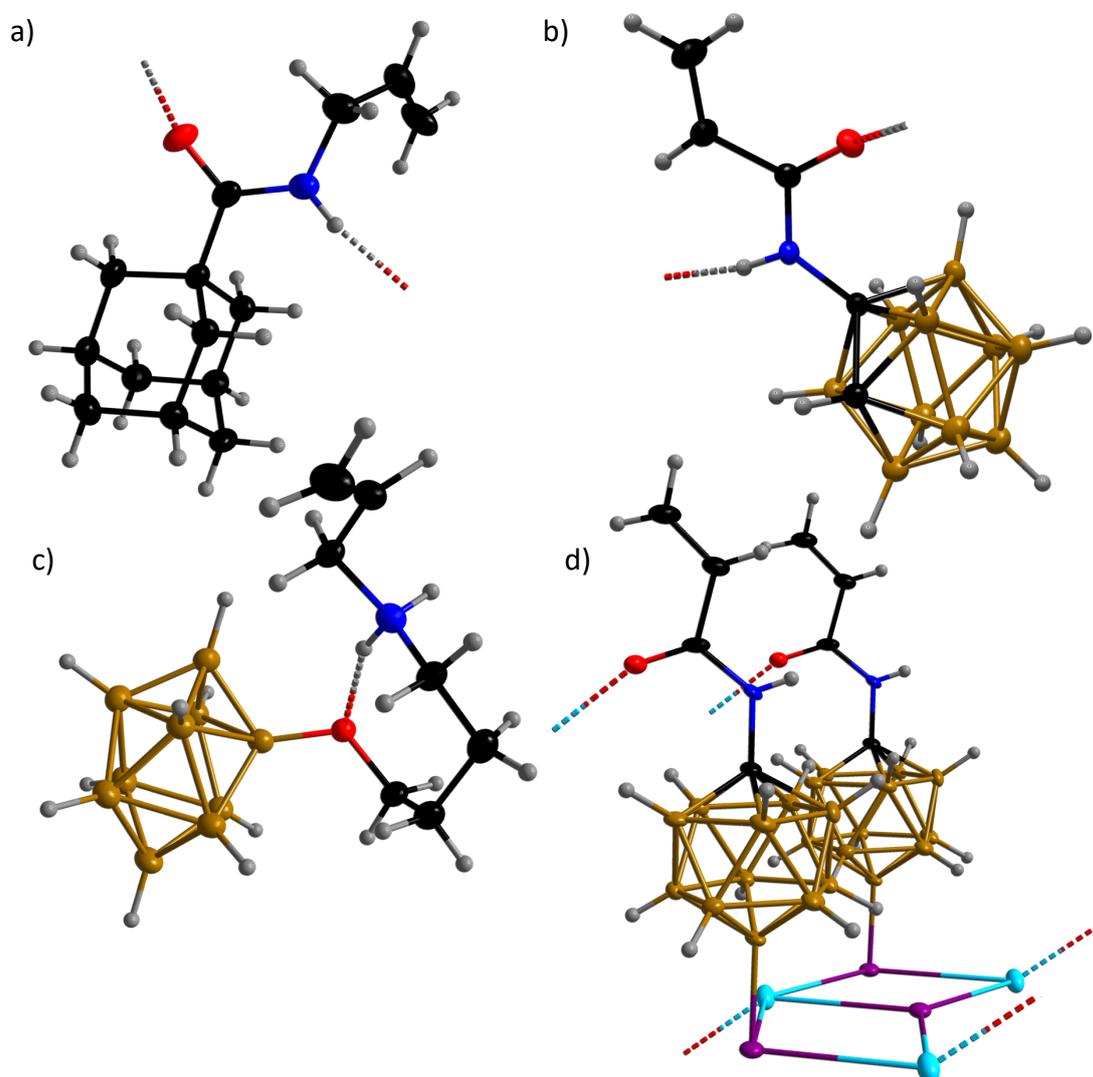
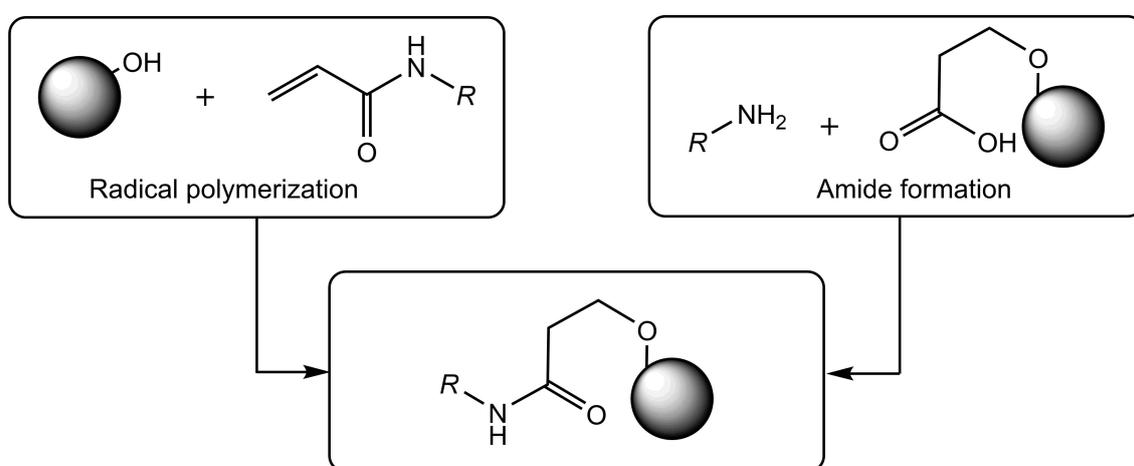


Figure 5.1: Molecular structure of 1- $\text{H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-C}_{10}\text{H}_{15}$ (a), 1- $\text{H}_3\text{C}_2\text{C(O)HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (b), $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-H}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{N(CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ (c) and $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O)HN-12-I-closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ (d) in the crystal (displacement ellipsoids with 50% probability level).

The synthesized allyl-functionalized *closo*-boron clusters were applied to the surface of the Eshmuno® material by radical polymerization using ceric ammonium nitrate. For the *closo*-dodecaborane and *closo*-decaborane anions an ether cleavage of the linker was detected instead of functionalizing the chromatography material. However, the polymerization of acrylic acid on Eshmuno® to Eshmuno®_{COO} and subsequent amide formation using carbodiimides and the amine-functionalized *closo*-boron clusters result in an alternative synthesis route to the target product. This syntheses have been successfully carried out for all amine-functionalized derivatives and are shown in scheme 4.3.



R = adamantane, *closo*-boron cluster or *closo*-boron cluster connected via an organic linker

Scheme 5.3: Synthesis of *closo*-boron cluster modified Eshmuno® material.

The investigation of the dynamic binding capacity shows for the materials, which are surface-modified with adamantane, dicarba-*closo*-dodecaborane and carba-*closo*-dodecaborane anions, a strong binding affinity towards bovine albumin serum fraction V. However, the strong interaction prevents the elution of the protein, which leads to a passivation of the binding sites after the column has been cleaned. This results in no protein binding at the second run. This effect is most pronounced for adamantane and dicarba-*closo*-dodecaborane and decreases slightly to the carba-*closo*-dodecaborane anion. However, due to the passivation, all three materials are not suitable for the use as affinity chromatography material. Another result was obtained for the *closo*-dodecaborane and *closo*-decaborane anions. Due to their hydrophilicity, they show the lowest binding affinity for Bovin-Albumin-Serum Fraction V. However, this is enough to enable a sufficiently strong binding of the protein to the binding sites and to carry out elution by changing the pH. Thus, no passivation of the

binding sites of these materials was found and the increase in the hydrophilicity of the *closo*-boron clusters leads to a decrease in the binding affinity, which enables elution in the first place (see figure 4.2).

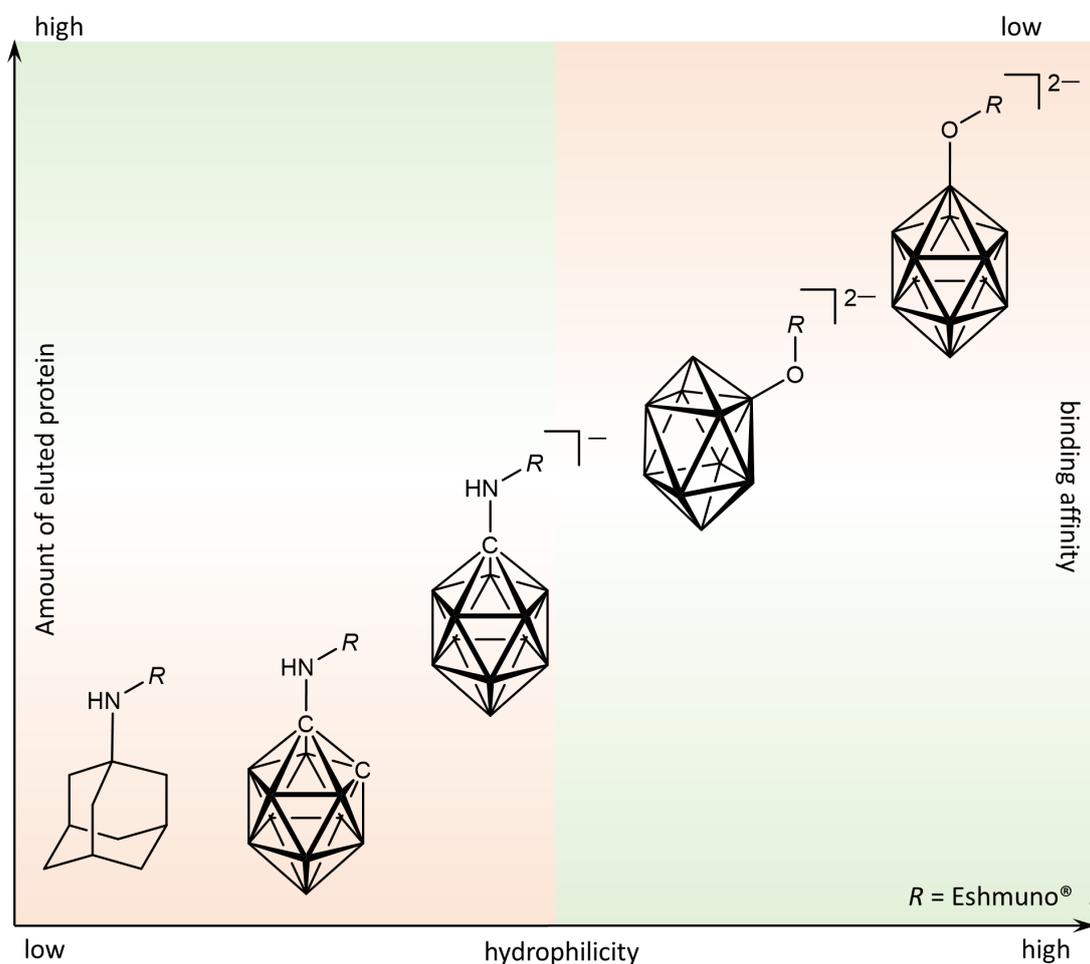
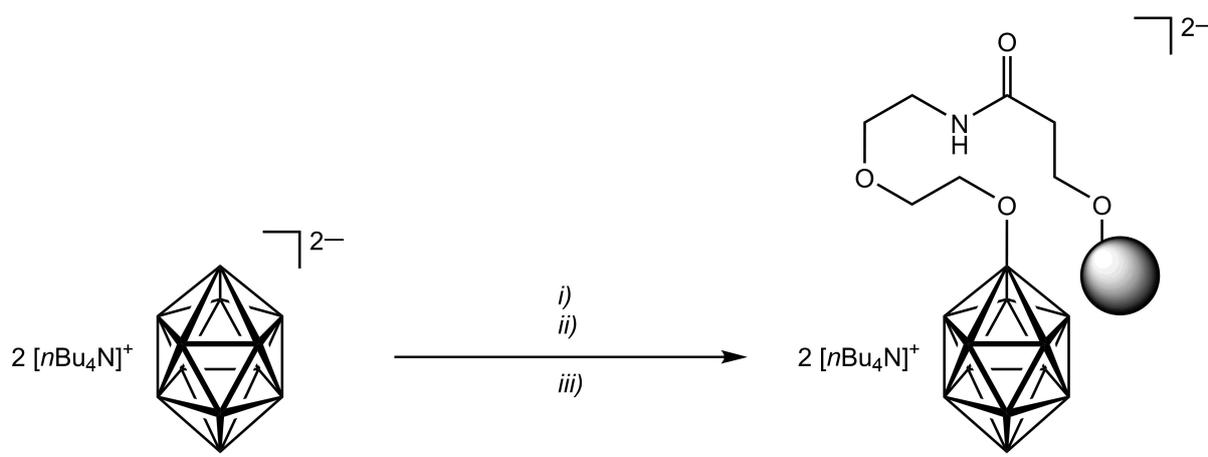


Figure 5.2. Correlation between binding affinity and the amount of dissolved protein.

Due to the better dynamic binding capacity of Eshmuno[®]_{B12-300} to Eshmuno[®]_{B10-300}, materials with different concentrations of *closo*-dodecaborane anions were synthesized. It was shown that Eshmuno[®]_{B12-1000} has a three times higher loading of protein capacity compared to Capto[™] Blue. In this context, a further increase of density of the *closo*-dodecaborane anions caused a decrease in the amount of loaded protein. This is caused by a steric hindrance from the additional *closo*-dodecaborane anions. Since these results indicate that the Eshmuno[®]_{B12-1000} material is suitable as an affinity chromatography material, a one-pot synthesis of this material was developed. The best results were obtained using the tetrabutylammonium salt of the *closo*-dodecaborane anion and gaseous ammonia (see

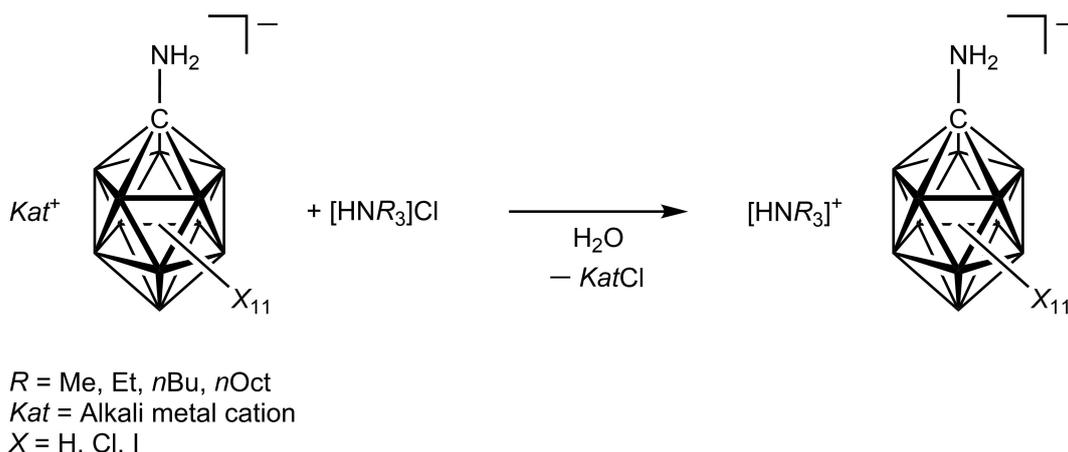
scheme 4.4). However, in addition to the formation of the amide bond to the *closo*-cluster, an amide bond to the ammonia was also observed. This leads to a lower density of binding sites, which affects the amount of protein loaded. Similar results are obtained for this material as for Capto™ Blue. Additionally, to the successful implementation of the one-pot synthesis, an improved elution is achieved by using an aqueous elution solution consisting of 3 M sodium chloride and 100 mM Tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris). The loading time of this material is also improved by increasing the flow rate during loading without significant losses.



- i) Na[BF₄], HCl in Dioxan, Dioxan, 120 °C, 24 h
- ii) NH₃, 120 °C, 12 h
- iii) Eshmuno[®]_{COO}, EDC, H₂O, 60 °C, 17 h

Scheme 5.4: Synthesis of Eshmuno[®]_{B12-1000} by a one-pot synthesis.

In addition to the synthesis of new amine and allyl-functionalized *closo*-boron clusters and their Eshmuno[®] materials, trialkylammonium salts of halogenated and non-halogenated 1-aminocarb-*closo*-dodecaborane anions were presented in this work. In this regard, the focus was put on the anions [1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]⁻, [1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁]⁻ and [1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁]⁻. These were tested in terms of their proton affinities and their behaviour as weakly coordinating anions (see scheme 4.5).



Scheme 5.5: Synthesis of trialkylammonium salts of halogenated and non-halogenated 1-aminocarbido-closo-dodecaborane anion.

No weakly coordinating properties were found for the non-halogenated 1-aminocarbido-closo-dodecaborane anion. Instead, the protonation of the amine was observed at a pK_B value of 8, and the crystal structure analysis of the trimethylammonium as well as the triethylammonium salts showed direct coordination of the cations to the amine through the formation of hydrogen bonds (see Figure 4.2). In contrast to this, the $[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ anion is only protonated by using the super acid trifluoromethanesulfonic acid. The protonation of the amine function was confirmed by DFT calculations and suggests that the amine function is difficult to protonate and does not coordinate. This result was confirmed by comparing the N–H valence vibrations of the trioctylammonium salt with known weakly coordinating anions. The results of the single crystal structure analysis of the triethylammonium salts as well as the tributylammonium salt also support this thesis (see figure 4.2). However, the tributylammonium salt was found to be in the form of the complex cation $[[\text{HN}n\text{Bu}_3]_2\text{Cl}]^+$. This cation, but also the complex cation $[[\text{HN}n\text{Oct}_3]_3\text{Cl}_2]^+$, was observed in the trialkylammonium salts of the polyiodinated 1-amino-carbido-closo-dodecaborane anion. Due to the presence of the complex trioctylammonium cation, a comparison with known weakly coordinating anions is only possible to a limited extent and protonation of the anion was not possible.

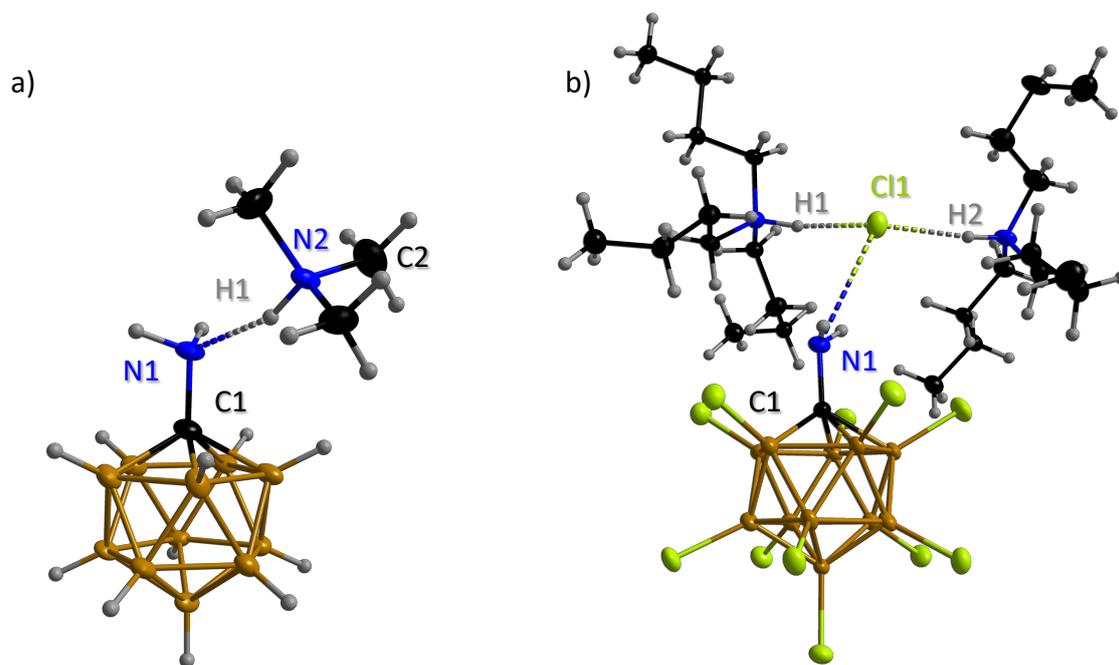


Figure 5.2: Molecular structure of [HNMe₃][1-H₂N-closo-1-CB₁₁H₁₁] (a) and {[HNnBu₃]₂Cl}[1-H₂N-closo-1-CB₁₁Cl₁₁] (b) in the crystal (displacement ellipsoids with 50% probability level).

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte wurden, soweit nicht explizit erwähnt, bei Raumtemperatur an Luft durchgeführt. Aufgrund der Hygroskopie, sowie der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit einiger Edukte und Produkte wurden alle Arbeiten mit diesen Stoffen unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, Linde) mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur mit Glasventilen mit PTFE-Spindel (Young, London und Rettberg, Göttingen) durchgeführt.^[163-165] Das verwendete Argon wurde ohne weitere Trocknung verwendet.

Lösemittel und Startmaterialien

Alle Lösemittel, deuterierte Lösemittel, sowie Startmaterialien wurden von kommerziellen Quellen erworben. Die für die Arbeiten mit hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen verwendeten Lösemittel wurden nach den gängigen Methoden getrocknet und in Rundkolben mit Glasventil mit PTFE-Spindel (Young, London und Rettberg, Göttingen) aufbewahrt.^[166] Der Restwassergehalt der Lösemittel wurde mittels Titration nach Karl-Fischer mit einem 831 KF COULOMETER der Firma Metrohm ermittelt.

Die Edukte $[\text{HNEt}_3]_2[\textit{closo}\text{-B}_{12}\text{H}_{12}]$, $[\text{HNEt}_3]_2[\textit{closo}\text{-B}_{10}\text{H}_{10}]$ und $\textit{closo}\text{-}1,\textit{X}\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ($X = 2, 7$ oder 12) wurden von Katchem (Tschechien) bezogen. Die Synthese von $7\text{-H}_3\text{N}\text{-nido}\text{-}7\text{-CB}_{10}\text{H}_{12}$ erfolgte nach literaturbekannter Synthese.^[54]

Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 500 (^1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.4 MHz, ^{13}C : 125.7 MHz) und einem Bruker Avance 400 (^1H : 400.4 MHz, ^{11}B : 128.5 MHz, ^{13}C : 100.7 MHz) der Firma Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Aufnahme von Spektren von oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter inerten Bedingungen in NMR-Rohren mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young, London

und Rettberg, Göttingen). Die chemischen Verschiebungen δ sind in „parts per million“ (ppm) angegeben. Die Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel beziehungsweise ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale dienten wie folgt als interne Referenz:^[167]

D_2O : $\delta(^1\text{H})$: 4.79 (HOD) ppm.

CD_3CN : $\delta(^1\text{H})$: 1.94 (HCD₂CN) ppm; $\delta(^{13}\text{C})$: 1.32 (CD₃CN) ppm.

CDCl_3 : $\delta(^1\text{H})$: 7.26 (HCCl₃) ppm; $\delta(^{13}\text{C})$: 77.16 (CDCl₃) ppm.

Aceton-d₆: $\delta(^1\text{H})$: 2.05 ((HCD₂)₂O) ppm; $\delta(^{13}\text{C})$: 29.84 ((CD₃)₂CO) ppm.

Die Referenzierung der ^{11}B -NMR-Spektren erfolgte auf den folgenden externen Standard:^[168, 169]

^{11}B -NMR: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; $\delta(^{11}\text{B})$: 0.00 ppm; $\Xi[^{11}\text{B}] = 32.083974\%$.

^1H -NMR: TMS; $\delta(^1\text{H})$: 0.00 ppm; $\Xi[^1\text{H}] = 100.000000\%$.

^{13}C -NMR: TMS, $\delta(^1\text{H})$: 0.00 ppm; $\Xi[^1\text{H}] = 25.145020\%$.

Für die Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, m = Multiplett.

Kernresonanzspektroskopie am Festkörper

Die MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (magic angle spinning) wurden an einem DSX 400 (^{11}B : 128.4 MHz) der Firma Bruker bei Raumtemperatur durchgeführt. Chemische Verschiebungen der Resonanzen werden in ppm (parts per million) angegeben und sind auf Adamantan als externen Standard bezogen (Tiefeld-Signal $\delta(^{13}\text{C})$: 38.48 ppm). Die Messungen wurden in einem „Bottom-Layer“-Rotor aus Zirkoniumoxid mit einem Durchmesser von 4 mm angestellt.

Schwingungsspektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem Bruker Alpha Spektrometer, ausgestattet mit einer ATR-Einheit (Diamant- oder Germaniumkristall), mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} oder 1 cm^{-1} in einem Messbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur. Die Einteilung der Signalintensitäten erfolgte wie folgt: vs (very strong) sehr stark, s (strong) stark, m (medium) mittel, w (weak) schwach, vw (very weak) sehr schwach.

UV-VIS-Spektroskopie

Die Aufnahmen der UV-VIS-Spektren erfolgte an einem Spectroquant® Prove 300 der Firma Merck. Hierbei wurde die Adsorption bei einer konstanten Wellenlänge von $\lambda = 280\text{ nm}$ betrachtet.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden mit einem Thermo Scientific Extractive Plus Massenspektrometer mit einer Orbitrap Mass Analyzer und Ionisation durch ESI-Verfahren (Elektronenspray-Ionisation) durchgeführt. Massenspektrometrische Untersuchungen durch Ionisation mittels MALDI-Verfahren (Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung) wurden mit einem Bruker Daltonics Autoflex II Spektrometer durchgeführt.

Titration

Die Titration wurde an einem G10s Compact Titrator der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte jeweils am Tag der Messung durch drei Pufferlösungen mit pH-Werten von 4, 7 und 9.

50 mL aufgeschütteltes Gel wurden abfiltriert und 20.0 g des nutschenfeuchten Gels in eine Fritte eingewogen. Anschließend wurde das Gel mit Wasser ($5 \times 100\text{ mL}$) gewaschen und in ein Becherglas überführt. Das Gel wurde mit wässriger Salzsäure (0.5 M, 75 mL) versetzt und 15 Minuten geschüttelt. Die Salzsäure wurde durch Filtration entfernt und das Gel erneut

mit wässriger Salzsäure (0.5 M, 75 mL) versetzt und 15 Minuten geschüttelt. Das Gel wurde abfiltriert und mit wässriger Salzsäure (0.5 M, 2 × 325 mL) gewaschen. In einen Titrationsbecher wurden je 5.0 g des nutschenfeuchten Gels gegeben und mit einer Natriumchlorid-Lösung (0.5 M, 50 mL) versetzt. Anschließend wurde einmal dynamisch und zweimal inkrementell titriert. Die titrierten Gele wurden abfiltriert, mit Wasser (2 × 100 mL) und Aceton (5 × 10 mL) gewaschen und zwölf Stunden bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde das vorgetrocknete Gel im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 6.1: Messmethoden der Titration.

Methoden	Dynamisch	Inkrementell	Inkrementell
Titriermittelzugabe			
dE (soll) [mV]	8	-	-
dV (min) [mL]	0.003	0.025	0.025
dV (max) [mL]	0.2	-	-
Modus			
dE [mV]	1	-	-
dt [s]	3	5	5
t(min) [s]	3	-	-
t(max) [s]	30	-	-
Auswerteverfahren			
Schwellenwert [mV mL ⁻¹]	20	70	70
Tendenz	Keine	Negativ	Negativ

Dynamische Bindungskapazität

Die dynamischen Bindungskapazitätsmessungen wurden an einer Äkta™ pure oder Äkta™ explorer der Firma GE Healthcare Life Sciences in Darmstadt bei der Firma Merck® durchgeführt. Als Protein kam hierbei stets Bovin-Albumin-Serum Fraktion V zum Einsatz, das für 1 cm Küvetten einen Extinktionskoeffizienten von 0.667 mL mg⁻¹ besitzt.^[109]

Die in einer 20% ethanolischen wässrigen Lösung, versetzt mit 150 mM Natriumchlorid, gelagerten beziehungsweise trockenen modifizierten Eshmuno® Materialien, wurden am Tag vor der Bestimmung der dynamischen Bindungskapazität in einen Messzylinder überführt und im Fall der trockenen Materialien in einer 20% ethanolischen wässrigen Lösung suspendiert.

Am nächsten Tag wurde ein Verhältnis von Gel zu Volumen an Lösemittel von 50 : 50 Vol.-% eingestellt. Die Säule besaß eine Länge von 5 cm und hatte einen Innendurchmesser von 5 mm, woraus sich für eine Kompressionsrate von 20%, ein Volumen von 2.36 mL an aufgeschütteltem Gel ergab. Die Packung der Säule erfolgte hierbei durch Unterdruck, wobei das Gel zum Schluss von einer Filterplatte und einer Verteilerplatte umgeben war. Für die Bestimmung der dynamischen Bindungskapazität wurden des Weiteren die zwei Puffer A und B und die Reinigungslösung benötigt. Hierbei handelt es sich bei Puffer A um einen 0.1 M Natriumphosphat Puffer, der mit Natriumhydroxid oder Salzsäure auf pH = 6 eingestellt wurde. Puffer B ist eine 3 M Imidazol-Lösung und die Reinigungslösung ist eine 1 M Natriumhydroxid-Lösung. Bei dem aufgetragenen Protein handelt es sich um Bovin-Albumin-Serum Fraktion V, welches in Puffer A mit einer Konzentration von 1 mg mL^{-1} gelöst wurde. Die Konzentration der Bovin-Albumin-Serum Fraktion V -Lösung wurde anschließend UV-Vis-spektroskopisch ($\lambda = 280 \text{ nm}$) bestimmt. Nach Anschluss der Säulen an das Chromatographiesystem wurden die Säulen zuerst mit der Reinigungslösung, anschließend Puffer B und zum Schluss mit Puffer A gespült, wobei die Flussrate bei jedem Reinigungsschritt erst 0.5 mL min^{-1} , dann 1 mL min^{-1} und abschließend 2 mL min^{-1} betrug. Hierbei wurde jede Säule jeweils zwei Minuten pro Flussrate pro Reinigungsschritt gespült. Die Bestimmung der dynamischen Bindungskapazitäten erfolgte hierbei in den vier Schritten: Beladung, Waschung, Elution und Reinigung. Bei diesen Schritten betrug die residence time 3.92 min, die Flussrate $0.254 \text{ mL min}^{-1}$ und die allgemeine Flussrate $0.500 \text{ mL min}^{-1}$. Die Beladung der Säule mit der Bovin-Albumin-Serum Fraktion V -Lösung wurde für beendet erklärt, wenn der UV-Detektor einen Durchbruch von 10% (59.5 mAu, kalibriert für das verwendete Chromatographie System) anzeigte. Anschließend wurde mit einem Waschvolumen von 10 CV (9.82 mL) mit Puffer A nachgespült, welches mit Hilfe eines Fraktionssammlers aufgefangen wurde. Die anschließende Elution mit Puffer B wurde mit einem Volumen von 12 CV (11.78 mL) durchgeführt und ebenfalls mit Hilfe eines Fraktionssammlers aufgefangen. Die Reinigung der Säule erfolgte anschließend mit 1 M Natriumhydroxid-Lösung, wobei gelöstes Protein verworfen wurde. Für die Rekalibrierung der Säule wurde diese mit Puffer A gespült, bevor eine erneute Beladung gestartet wurde. Die dynamische Bindungskapazität wurde hierbei von jeder Säule dreifach bestimmt. Im Anschluss an die Dreifachbestimmung wurden die gesammelten Fraktionen UV-Vis-spektroskopisch ($\lambda = 280 \text{ nm}$) vermessen.

Elementaranalyse

Die C,H,N,S Elementaranalyse wurde mit einem Elementar Varion Micro Cube durch Verbrennungsanalyse durchgeführt. Bor-Elementaranalyse wurde in einem externen Labor (Firma Kolbe, Mühlheim an der Ruhr) durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind in Gewichtsprozent angegeben.

Gaschromatographie (GCMS)

GC-MS Analysen wurden mit Hilfe einer Agilent 7890A Gaschromatograph Säule: HP-5MS, 30 m, \varnothing 0.25 mm, film 0.25 μ m; Injektor: 250 °C; Ofen: 40 °C (2 min), 40 °C bis 250 °C (20 °C min⁻¹), 280 °C (5 min); Transportgas: He (1.6 mL min⁻¹) durchgeführt. Hierbei war der Gaschromatograph mit einem Agilent 5975C inert mass selective detector (MSD) und einem Agilent 7693A Autosampler ausgestattet.

Quantenchemische Rechnungen

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT)^[170] wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket^[171] unter Verwendung des B3LYP-Funktional durchgeführt.^[172-174] Optimierte Geometrien und Energien wurden mit den 6-311++G(d,p) Basissätzen berechnet. Lösemittleffekte wurden unter Implementierung des CPC-Modells (CPCM = conductor polarizable continuum model)^[175, 176] in Gaussian 09 mit dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Dichtefunktional unter Verwendung der Standardeinstellungen für Wasser berechnet. Die DFT-GIAO-NMR-Abschirmungskonstanten^[177] $\sigma(^1\text{H})$ und $\sigma(^{11}\text{B})$ wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket (B3LYP/6-311++G(2d,p)) berechnet. Die ¹H- und ¹¹B-NMR-Abschirmungskonstanten wurden auf die jeweilige chemische Verschiebungsskala $\delta(^1\text{H})$ und $\delta(^{11}\text{B})$ unter Verwendung der Vorhersagen für TMS ($\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm) und Diboran(6) ($\delta(^{11}\text{B}) = 16.6$ ppm) kalibriert.

Einkristallstrukturanalyse

Strukturanalytische Untersuchungen durch Röntgenbeugung an Einkristallen erfolgten mit einem Rigaku XtaLAB Synergy DW Diffraktometer mit Hypix 6000He Detektor und monochromatisierter Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) oder einem Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrschichtspiegel oder Graphit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei 100 K. Die Lösung der Strukturen erfolgte mittels intrinsischen Phasenverfahren (SHELXT)^[178] und die Verfeinerung basiert auf der Methode der kleinsten Quadrate von F^2 (SHELXL).^[179, 180] Alle Atome, außer der Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm ShelXle durchgeführt.^[181] Die bildliche Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 4.5.1.^[182]

6.2 Synthese von Adamantan- und *closo*-Borcluster-Derivaten für die Oberflächenfunktionalisierung von Chromatographiematerialien

Manche der in diesem Kapitel behandelten Verbindungen der *closo*-Dodecaborat und *closo*-Decaborat-Anionen wurden sowohl als Tetrabutylammonium-Salz als auch als Caesium-Salz isoliert. Hierbei wird in der ^1H -NMR und der $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Charakterisierung nur auf die Verschiebungen der Protonen der Borcluster-Anionen eingegangen. Die Verschiebungen der Protonen des Tetrabutylammonium-Kations betragen stets:

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.12$ (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, CH_2), 1.64 (dd, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, CH_2), 1.39 (dt, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH_2), 1.00 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 59.2$ (t, $^1J_{\text{CN}} = 2.9$ Hz, 4C, CH_2), 24.2 (s, 4C, CH_2), 20.2 (s, 4C, CH_2), 13.8 (s, 4C, CH_3) ppm.

Des Weiteren wurde die Methathesereaktion der Tetrabutylammonium-Salze zu den jeweiligen Caesium-Salzen immer identisch durchgeführt (siehe Schema 6.2.1).



Schema 6.2.1: Methathesereaktion zu einem Caesium-Salz.

Hierbei wurde das Tetrabutylammonium-Salz in Dichlormethan gelöst und mit Caesiumfluorid, gelöst in Methanol, versetzt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan und Methanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Im Folgenden wird, die in Abbildung 6.2.1 dargestellte Zuordnung der einzelnen Boratome verwendet.

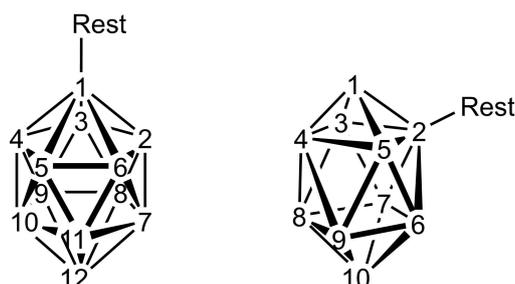
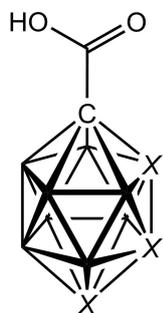


Abbildung 6.2.1: Zählmuster von *closo*-Decaborat und *closo*-Dodecaborat-Clustern.

6.2.1 Synthese von bedeutenden *closo*-Borcluster Vorstufen

6.2.1.1 Allgemeine Synthese von 1-HO₂C-*closo*-1,X-C₂B₁₀H₁₁ (X = 2, 7 oder 12)



Die Synthesen von 1-HO₂C-*closo*-1,X-C₂B₁₀H₁₁ (X = 2, 7 oder 12) erfolgte analog zu den in der Literatur beschriebenen Synthesen.^[77, 78] In einem 500 mL 3-Halskolben wurde das Dicarba-*closo*-dodecaboran in Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) über einen Zeitraum von 20 Minuten hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung eine Stunde bei -78 °C gerührt, Trockeneis wurde hinzugefügt

und die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in Wasser (100 mL) aufgenommen. Durch Extraktion mit Hexan (2 × 30 mL) wurde überschüssiges Dicarba-*closo*-dodecaboran abgetrennt. Die wässrige Phase wurde im Anschluss mit 3 M Salzsäure versetzt und mit Hexan (4 × 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

- 1-HO₂C-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁

Eingesetzte Menge: 2.00 g (13.9 mmol) *closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₂, 6.66 mL (16.6 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan), 5 g Kohlenstoffdioxid, 200 mL Diethylether.

Ausbeute: 2.36 g (12.5 mmol, 90%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B{¹H}-NMR (128.5 MHz, CDCl₃): δ = -2.4 (s, 2B), -8.7 (s, 2B), -12.0 (s, 4B), -13.5 (s, 2B) ppm.

- 1-HO₂C-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁

Eingesetzte Menge: 2.00 g (13.9 mmol) *closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₂, 6.66 mL (14.6 mmol) *n* Butyllithium (1.6 M in Hexan), 5 g Kohlenstoffdioxid, 200 mL Diethylether.

Ausbeute: 2.30 g (12.2 mmol, 88%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B{¹H}-NMR (128.5 MHz, CDCl₃): δ = -4.9 (s, 1B), -6.6 (s, 1B), -10.6 (s, 2B), -11.3 (s, 2B), -13.2 (s, 2B), -15.7 (s, 2B) ppm.

- **1-HO₂C-closo-1,12-C₂B₁₀H₁₁**

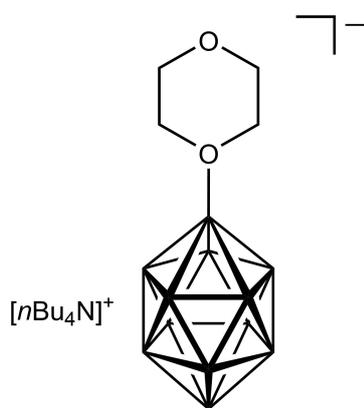
Eingesetzte Menge: 1.76 g (12.2 mmol) *closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₂, 5.86 mL (14.6 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan), 5 g Kohlenstoffdioxid, 200 mL Diethylether.

Ausbeute: 2,24 g (11.9 mmol, 98%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B{¹H}-NMR (128.5 MHz, CDCl₃): δ = -13.5 (s, 5B), -15.2 (s, 5B) ppm.

6.2.1.2 Synthese von [nBu₄N][1-O(C₂H₄)₂O-closo-B₁₂H₁₁]



Die Synthese von [nBu₄N][1-O(C₂H₄)₂O-closo-B₁₂H₁₁] erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Darstellung.^[90] [nBu₄N]₂[closo-B₁₂H₁₂] (14.9 g, 23.8 mmol) und Natriumtetrafluoroborat (10.8 g, 119 mmol) wurden in 1,4-Dioxan (600 mL) suspendiert und mit Salzsäure (4 M in Dioxan) (11.9 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden unter reflux erhitzt und im Anschluss abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der

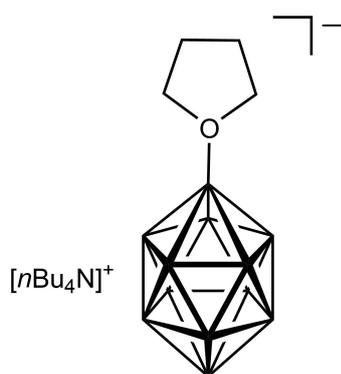
Rückstand in Ethanol (50 mL) suspendiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.92 g (17.4 mmol, 73%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B{¹H}-NMR (128.5 MHz, CD₃CN): δ = 8.7 (s, 1B), -16.9 (s, 5B), -17.5 (s, 5B), -19.8 (s, 1B) ppm.

6.2.1.3 Synthese von [nBu₄N][1-(CH₂)₄O-closo-B₁₂H₁₁]



Die Synthese von [nBu₄N][1-(CH₂)₄O-closo-B₁₂H₁₁] erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Darstellung.^[91] [nBu₄N]₂[closo-B₁₂H₁₂] (7.00 g, 11.2 mmol) und Natriumtetrafluoroborat (6.13 g, 55.8 mmol) wurden in Tetrahydrofuran (350 mL) suspendiert und mit *p*-Toluolsulfonsäure (5.86 g, 44.7 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde vier Stunden unter Reflux erhitzt und im

Anschluss abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der

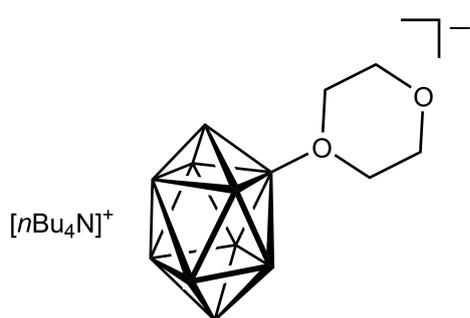
Rückstand in Ethanol (30 mL) suspendiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.32 g (7.29 mmol, 65%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.7$ (s, 1B), -17.1 (s, 10B), -20.0 (s, 1B) ppm.

6.2.1.4 Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$



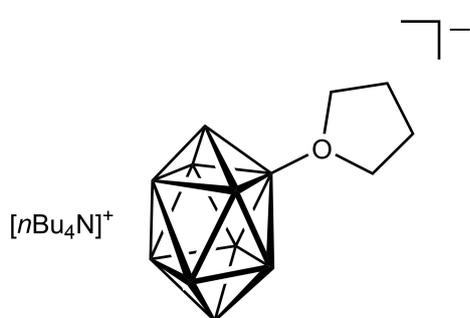
Die Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Darstellung.^[70] $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{H}_{10}]$ (14.0 g, 23.2 mmol) wurde in 1,4-Dioxan (600 mL) suspendiert und mit Trifluoressigsäure (4.70 mL, 6.96 g, 61.0 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde zwölf Stunden bei 117 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt, bis ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.17 g (7.09 mmol, 31%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.3$ (s, 1B), -0.8 (s, 1B), -8.1 (s, 1B), -23.2 (s, 2B), -25.2 (s, 2B), -31.7 (s, 2B), -32.3 (s, 1B) ppm.

6.2.1.5 Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$



Die Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Darstellung.^[92] $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{10}\text{H}_{10}]$ (3.0 g, 4.97 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (150 mL) suspendiert und mit Trifluoressigsäure (1.00 mL, 1.48 g, 13.0 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde zwölf Stunden bei 72 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt, bis ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

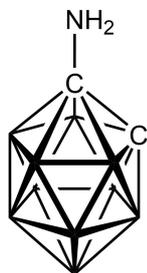
Ausbeute: 830 mg (1.92 mmol, 39%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.0$ (s, 1B), -1.0 (s, 1B), -7.5 (s, 1B), -23.6 (s, 2B), -25.4 (s, 2B), -31.4 (s, 2B), -32.6 (s, 1B) ppm.

6.2.2 Synthese von Amin-funktionalisierten *closo*-Borclustern-Derivaten

6.2.2.1 Synthese von 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁



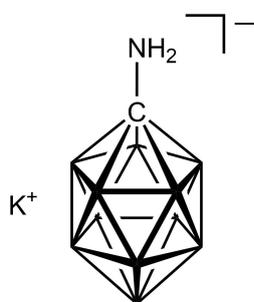
Die Synthese von 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese.^[51] In einem 500 mL 3-Halskolben wurde Dicarba-*closo*-dodecaboran (2.50 g, 17.3 mmol) in Diethylether (250 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und *n*-Butyllithium (13.0 mL, 20.8 mmol, 1.6 M in Hexan) über einen Zeitraum von 20 Minuten hinzugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde bei 0 °C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Benzylazid (6.40 g, 6.21 mL, 48.1 mmol), gelöst in Diethylether (50 mL), hinzugegeben. Die Reaktion wurde zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Eisessig (500 mL) versetzt. Die Lösung wurde zwei Stunden auf 90 °C erwärmt und der Eisessig anschließend destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether versetzt und nicht lösliche Rückstände durch Filtration entfernt. Der Filterkuchen wurde mit Diethylether (3 × 30 mL) gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan : Hexan; 10 : 1) gereinigt.

Ausbeute: 2.25 g (14.1 mmol, 82%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B{¹H}-NMR (128.5 MHz, CDCl₃): δ = -2.2 (s, 2B), -10.3 (s, 2B), -11.3 (s, 2B), -12.5 (s, 2B), -13.6 (s, 2B) ppm.

6.2.2.2 Synthese von K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]



Die Synthese von K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] erfolgte nach einer modifizierten Literatursynthese.^[54, 55] In einem 500 mL 3-Halskolben wurde 7-H₃N-*nido*-7-CB₁₀H₁₂ (8.00 g, 53.6 mmol) in Tetrahydrofuran (40 mL) gelöst und portionsweise mit Natriumborhydrid (3.25 g, 85.1 mmol) versetzt. Nach dem Beenden der Gasentwicklung wurde Boran-Triethylamin-Komplex (13.2 mL, 9.87 g, 85.1 mmol) hinzugegeben. Die Reaktion wurde fünf Stunden bei 220 °C gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt und der Rückstand in Methanol (70 mL), Glycerin (20 mL) und konz. Salzsäure (50 mL) gelöst. Die Suspension wurde 12 Stunden bei 80 °C

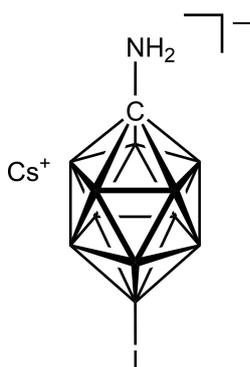
gerührt und Methanol destillativ entfernt. Die wässrige Lösung wurde mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (25 mL) gelöst und mit Kaliumhydroxid (3.05 g, 54.3 mmol) versetzt. Die wässrige Lösung wurde mit Diethylether (8 × 50 mL) extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.62 g (28.5 mmol, 53%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -10.2$ (s, 1B), -13.2 (s, 5B), -14.8 (s, 5B) ppm.

6.2.2.3 Synthese von Cs[1-H₂N-12-I-closo-CB₁₁H₁₀]



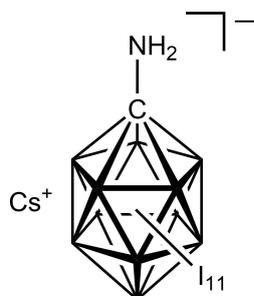
Die Synthese von Cs[1-H₂N-12-I-closo-CB₁₁H₁₀] erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese.^[55] K[1-H₂N-closo-CB₁₁H₁₁] (4.00 g, 20.3 mmol) wurde in Acetonitril (100 mL) gelöst und mit Iodmonochlorid (7.24 g, 44.6 mmol), gelöst in Acetonitril (50 mL), versetzt. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei 60 °C gerührt und anschließend mit einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung versetzt, bis eine vollständige Färbung zu beobachten war. Kaliumhydroxid (1.70 g, 30.4 mmol) wurde hinzugefügt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die wässrige Phase wurde mit Tetraethylammoniumbromid (9.40 g, 44.7 mmol), gelöst in Wasser (20 mL), versetzt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde in 15%-iger Salzsäure (30 mL) gelöst und die wässrige Phase mit Diethylether (4 × 200 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Wasser (10 mL) gelöst und mit Caesiumhydroxid (7.50 g, 44.6 mmol) versetzt. Zu der wässrigen Lösung wurde Tetrahydrofuran (50 mL) gegeben und die organische Phase mit Caesiumcarbonat getrocknet. Es wurde Chloroform (200 mL) hinzugegeben und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Produkt wurde im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.55 g (15.7 mmol, 77%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -12.0$ (s, 5B), -13.1 (s, 5B), -21.7 (s, 1B).

6.2.2.4 Synthese von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}]$



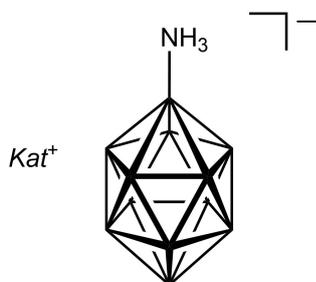
Die Synthese von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese.^[57] $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (1.00 g, 5.07 mmol) wurde in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (50 mL) suspendiert und mit einer Lösung von Iodmonochlorid (18.1 g, 110 mmol), gelöst in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (25 mL), versetzt. Die Suspension wurde fünf Tage bei 160 °C gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Dichlormethan gewaschen (4 × 50 mL) und in Ethylacetat (50 mL) gelöst. Die organische Phase wurde mit einer gesättigten Natriumsulfid-Lösung (3 × 20 mL), mit Wasser (20 mL) und mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung (20 mL) gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser (10 mL) gelöst. Durch Zugabe von Caesiumchlorid (2.00 g, 11.9 mmol), gelöst in Wasser (2 mL), wurde ein Feststoff erhalten, der durch Filtration abgetrennt wurde. Dieser wurde anschließend im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.45 g (3.85 mmol, 78%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -12.2$ (s, 1B), -15.3 (s, 10B).

6.2.2.5 Synthese von $\text{Kat}[1\text{-H}_3\text{N-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ ($\text{Kat} = [n\text{Bu}_4\text{N}], \text{Cs}$)



$\text{Kat} = [n\text{Bu}_4\text{N}], \text{Cs}$

Die Synthese von $\text{Cs}[1\text{-H}_3\text{N-closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese.^[58] $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (10.8 g, 26.4 mmol) wurde in Wasser (150 mL) gelöst und mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (8.95 g 79.1 mmol) versetzt. Die Lösung wurde drei Stunden bei 100 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat mit Tetrabutylammoniumbromid (18.7 g, 58.1 mmol),

gelöst in Wasser (100 mL), versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen (100 mL) und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.93 g (14.8 mmol, 56%) eines weißen Feststoffes.

Metathese: 5.93 g (14.8 mmol) $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H}_3\text{N-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$, 4.95 g (32.6 mmol) CsF, 100 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

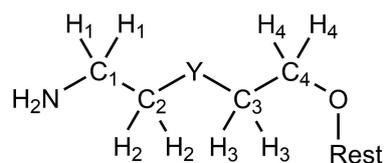
Ausbeute: 3.87 g (13.3 mmol, 90%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -7.2$ (s, 1B), -15.3 (s, 5B), -15.8 (s, 5B), -18.9 (s, 1B).

6.2.2.6 Allgemeine Umsetzung der Dioxan- und Tetrahydrofuran-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen mit Ammoniak

Umsetzung der jeweiligen Dioxan- und Tetrahydrofuran-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen wurden, angelehnt an die in der Literatur beschriebenen Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ mit Ammoniak, durchgeführt.^[65, 67, 71] Hierbei wurden die jeweiligen Dioxan- und Tetrahydrofuran-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen in Ethanol suspendiert und solange mit Acetonitril versetzt, bis die Borcluster-Derivate komplett in Lösung gingen. Anschließend wurde die Lösung mit Ammoniak-Wasser (25%-ige-Lösung) versetzt und 12 Stunden bei 110 °C gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Methanol gelöst und mit einer Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1 M in Methanol) versetzt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 × 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Für die Zuordnung der einzelnen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome wurde das in Abbildung 6.2.2.1 verwendete Zählmuster verwendet.

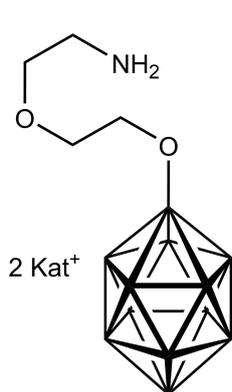


X = O, NH

Y = O, kein verbrückendes Atom

Abbildung 6.2.2.1: Zählmuster der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome.

- **Synthese von $Kat_2[1-H_2N(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$ ($Kat = [nBu_4N]$, Cs)**



$Kat = [nBu_4N]$, Cs

Eingesetzte Menge: 16.2 g (34.4 mmol) $[nBu_4N][1-O(C_2H_4)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$, 500 mL Ethanol, 200 mL 25%-ige wässrige Ammoniak-Lösung, 50 mL Acetonitril, 100 mL Methanol, 41.2 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1 M in Methanol), 100 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 24.7 g (33.9 mmol, 99%) eines weißen Feststoffes.

Metathese: 24.7 g (33.9 mmol) $[nBu_4N]_2[1-H_2N(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$, 11.4 mg (74.5 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 16.1 g (31.6 mmol, 93%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.74-3.66$ (m, 6H, H2-4), 3.05 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.14$ Hz, H1), 1.82-0.69 (m, 11H, BH) ppm, NH nicht beobachtet.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.74-3.66$ (m, 6H, H2-4), 3.05 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.14$ Hz, H1), 1.14 (s, 5H, B2-6H), 0.81 (s, 5H, B7-11H), 0.55 (s, 1H, B12H) ppm, NH nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.4$ (s, 1B, B1), -16.7 (d, 5B, $^1J_{BH} = 124$ Hz, B2-6), -18.1 (d, 5B, $^1J_{BH} = 127$ Hz, B7-11), -22.8 (d, 1B, $^1J_{BH} = 124$ Hz, B12) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.4$ (s, 1B, B1), -16.7 (s, 5B, B2-6), -18.1 (s, 5B, B7-11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 71.0$ (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 68.8 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 67.8 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 67.5 (s, 1C, C4/C5/C6/C7) ppm.

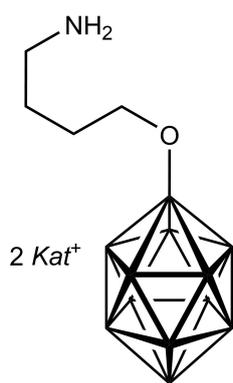
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2959$ (m, $\nu(C-H)$), 2872 (m, $\nu(C-H)$), 2458 (s, $\nu(B-H)$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $C_{36}H_{93}B_{12}N_3O_2$: C, 59.24; H, 12.84; N, 5.76%. Gefunden: C, 58.37; H, 12.73; N, 5.34%.

berechnet für $C_4H_{21}B_{12}Cs_2NO_2$: C, 9.41; H, 4.14; N, 2.74%. Gefunden: C, 13.03; H, 4.92; N, 2.45%.

- **Synthese von $Kat_2[1-H_2N(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$ ($Kat = [nBu_4N], Cs$)**



$Kat = [nBu_4N], Cs$

$2-$ **Eingesetzte Menge:** 650 mg (1.42 mmol) $[nBu_4N][1-(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$, 15 mL Ethanol, 5 mL 25%-ige wässrige Ammoniak-Lösung, 5 mL Acetonitril, 10 mL Methanol, 3.20 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1 M in Methanol), 25 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 920 mg (1.29 mmol, 91%) eines weißen Feststoffes.

Metathese: 743 mg (1.04 mmol) $[nBu_4N]_2[1-H_2N(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$, 347 mg (2.28 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 320 mg (0.81 mmol, 77%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.45$ (t, 2H, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H4), 2.71 (t, 2H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, H1), 1.82–0.69 (m, 11H, BH), 1.58–1.53 (m, 4 H, H2–3) ppm, NH nicht beobachtet.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.45$ (t, 2H, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, H4), 2.71 (t, 2H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, H1), 1.58–1.53 (m, 4 H, H2–3), 1.14 (s, 5H, B2-6H), 0.81 (s, 5H, B7-11H), 0.55 (s, 1H, B12H) ppm, NH nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.5$ (s, 1B, B1), -16.7 (d, 5B, $^1J_{BH} = 124$ Hz, B2–6), -18.3 (d, 5B, $^1J_{BH} = 127$ Hz, B7–11), -22.8 (d, 1B, $^1J_{BH} = 124$ Hz, B12) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.5$ (s, 1B, B1), -16.7 (s, 5B, B2–6), -18.3 (s, 5B, B7–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 49.8$ (s, 1C, C4/C7), 46.5 (s, 1C, C4/C7), 28.1 (s, 1C, C5/C6), 23.1 (s, 1C, C5/C6) ppm.

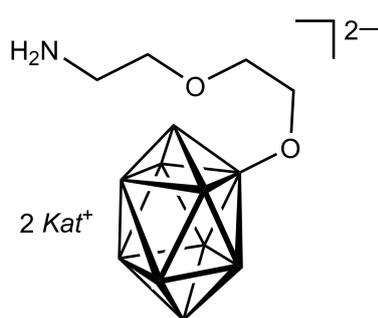
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2900$ (m, $\nu(C-H)$), 2861 (m, $\nu(C-H)$), 2471 (s, $\nu(B-H)$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $C_{36}H_{93}B_{12}N_3O$: C, 60.57; H, 13.13; N, 5.89%. Gefunden: C, 56.79; H, 12.35; N, 5.42%.

berechnet für $C_4H_{21}B_{12}Cs_2NO$: C, 9.71; H, 4.28; N, 2.83%. Gefunden: C, 10.95; H, 4.85; N, 2.64%.

- **Synthese von $Kat_2[2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ ($Kat = [n\text{Bu}_4\text{N}]$, Cs)**



Eingesetzte Menge: 447 mg (0.99 mmol) $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 25 mL Ethanol, 10 mL 25%-ige wässrige Ammoniak-Lösung, 15 mL Acetonitril, 20 mL Methanol, 2.40 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1 M in Methanol), 25 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 690 mg (0.97 mmol, 98%) eines weißen Feststoffes.

$Kat = [n\text{Bu}_4\text{N}]$, Cs

Metathese: 690 mg (0.97 mmol) $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-}$

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 230 mg (1.52 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 200 mg (0.41 mmol, 42%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.66\text{--}3.59$ (m, 6 H, H2-4), 3.01 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.30$ Hz, H1), 1.60--0.74 (m, 9H, BH) ppm, NH nicht beobachtet.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.66\text{--}3.59$ (m, 6 H, H2-4), 3.01 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.30$ Hz, H1), 2.96 (s, 1H, B1H), 0.87 (s, 2H, B3,5H), 0.44 (s, 2H, B7,8H), 0.12 (s, 2H, B6,9H), -0.37 (s, 1H, B4H) ppm, NH nicht beobachtet.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.8$ (s, 1B, B2), -3.2 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 153$ Hz, B10), -5.7 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 144$ Hz, B1), -23.8 (d, 4B, $^1J_{\text{BH}} = 143$ Hz, B3,5,7,8), -29.6 (d, 2B, $^1J_{\text{BH}} = 140$ Hz, B6,9), -34.4 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 136$ Hz, B4) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.8$ (s, 1B, B2), -3.2 (s, 1B, B10), -5.7 (s, 1B, B1), -23.8 (s, 4B, B3,5,7,8), -29.6 (s, 2B, B6,9), -34.4 (s, 1B, B4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 71.2$ (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 71.0 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 69.1 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 58.0 (s, 1C, C4/C5/C6/C7) ppm.

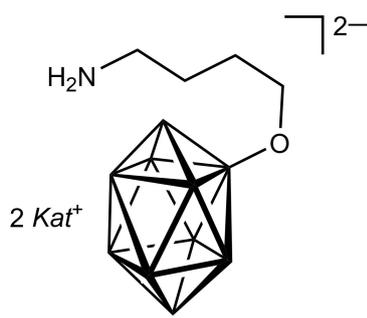
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2959$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2871 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2437 (s, $\nu(\text{B-H})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{91}\text{B}_{10}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 61.22; H, 12.99; N, 5.95%. Gefunden: C, 58.64; H, 12.40; N, 4.17%.

berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{NO}_2$: C, 9.86; H, 3.93; N, 2.88%. Gefunden: C, 10.34; H, 4.02; N, 2.93%.

- **Synthese von $Kat_2[2-H_2N(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]$ ($Kat = [nBu_4N]$, Cs)**



Eingesetzte Menge: 650 mg (1.51 mmol) $[nBu_4N][2-(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]$, 15 mL Ethanol, 5 mL 25%-ige wässrige Ammoniak-Lösung, 5 mL Acetonitril, 10 mL Methanol, 3.30 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1 M in Methanol), 25 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 966 mg (1.40 mmol, 93%) eines weißen Feststoffes.

$Kat = [nBu_4N]$, Cs

Metathese: 1.00 g (1.45 mmol) $[nBu_4N]_2[1-H_2N(CH_2)_4O-closo-B_{10}H_9]$, 484 mg (3.19 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 360 mg (0.76 mmol, 53%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.33$ (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, H4), 2.90 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, H1), 1.60–0.74 (m, 9H, BH), 1.12–1.08 (m, 4 H, H2–3) ppm, NH nicht beobachtet.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.33$ (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, H4), 2.96 (s, 1H, B1H), 2.90 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.7$ Hz, H1), 1.12–1.08 (m, 4H, H2–3), 0.87 (s, 2H, B3,5H), 0.44 (s, 2H, B7,8H), 0.12 (s, 2H, B6,9H), -0.37 (s, 1H, B4H) ppm, NH nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.8$ (s, 1B, B2), -3.4 (d, 1B, $^1J_{BH} = 153$ Hz, B10), -5.8 (d, 1B, $^1J_{BH} = 144$ Hz, B1), -23.8 (d, 4B, $^1J_{BH} = 143$ Hz, B3,5,7,8), -30.0 (d, 2B, $^1J_{BH} = 140$ Hz, B6,9), -34.4 (d, $^1J_{BH} = 136$ Hz, 1 B, B4) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.8$ (s, 1B, B2), -3.4 (s, 1B, B10), -5.8 (s, 1B, B1), -23.8 (s, 4B, B3,5,7,8), -30.0 (s, 2B, B6,9), -34.4 (s, 1B, B4) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 50.3$ (s, 1C, C4/C7), 48.2 (s, 1C, C4/C7), 28.2 (s, 1C, C5/C6), 22.9 (s, 1C, C5/C6).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ (m, $\nu(C-H)$), 2872 (m, $\nu(C-H)$), 2439 (s, $\nu(B-H)$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $C_{36}H_{91}B_{10}N_3O$: C, 62.64; H, 13.29; N, 6.09%. Gefunden: C, 56.37; H, 12.17; N, 5.15%.

berechnet für $C_4H_{19}B_{10}Cs_2NO$: C, 10.20; H, 4.07; N, 2.97%. Gefunden: C, 13.63; H, 5.87; N, 3.38%.

6.2.3 Synthese von Allyl-funktionalisierten Adamantan- und *closo*-Borcluster-Derivaten

Die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Allyl-Funktion wurden nach dem in Abbildung 6.2.3.1 dargestellten Zählmuster benannt.

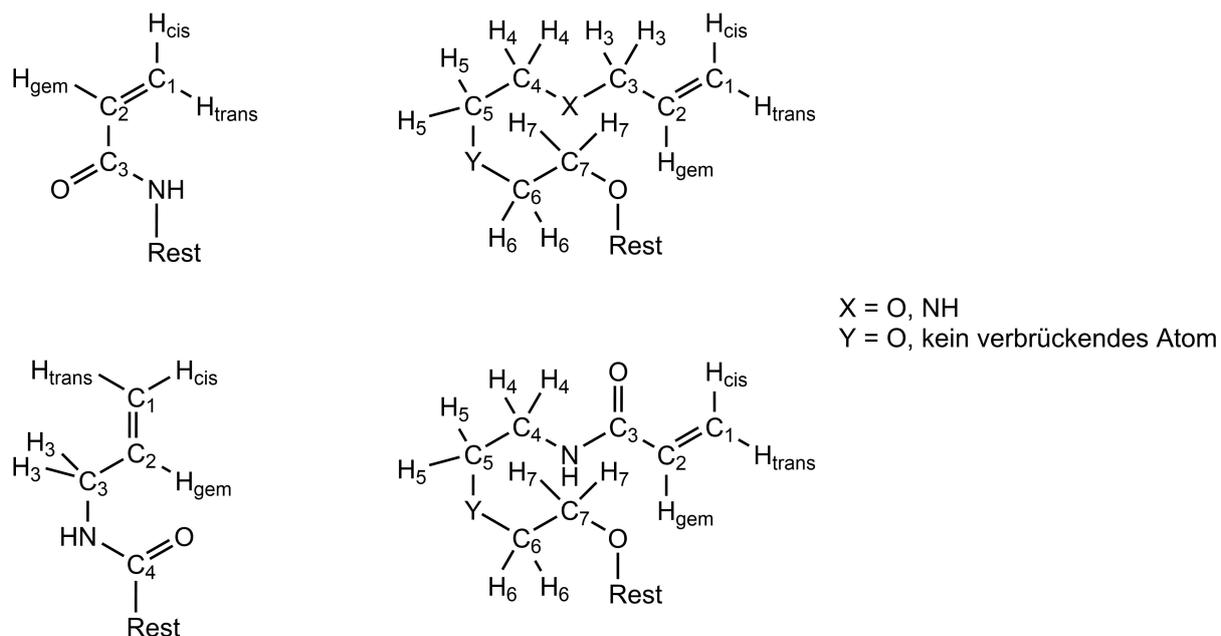
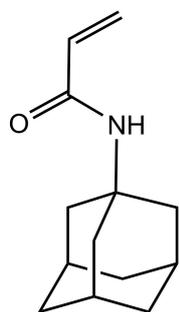


Abbildung 6.2.3.1: Zählmuster der Allyl-funktionalisierten Adamantan- und Borcluster-Derivaten.

6.2.3.1 Synthese von *N*-Adamantanacrylamid



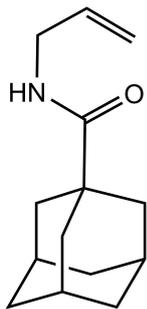
Die Synthese erfolgte nach der in der Literatur beschriebenen Synthese.^[73, 86] Amantadin (2.50 g, 16.5 mmol) und Triethylamin (5.03 g, 6.70 mL, 49.6 mmol) wurden in Dichlormethan (100 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde Acrylsäurechlorid (1.79 g, 1.60 mL, 19.8 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Diethylether : Petrolether; 4 : 1; 1% Triethylamin) gereinigt.

Ausbeute: 2.10 g (10.2 mmol, 62%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400.4 MHz, CDCl_3): δ = 6.22 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H_{trans}), 6.03 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, H_{gem}), 5.54 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H_{cis}), 5.50 (s, 1H, NH), 2.09 (m, 9H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 1.74 (m, 6H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$) ppm.

6.2.3.2 Synthese von $1\text{-H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)-C}_{10}\text{H}_{15}$



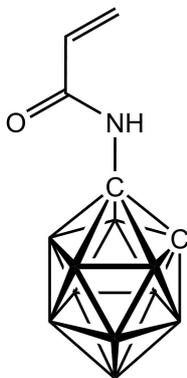
1-Adamantancarbonsäure (2.00 g, 11.1 mmol) wurde in Thionylchlorid (50 mL) gelöst und für zwölf Stunden auf 60 °C erwärmt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) gelöst. Allylamin (1.99 g, 2.50 mL, 33.3 mmol) wurde bei 0 °C tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Hexan : Ethylacetat; 2 : 1) gereinigt.

Ausbeute: 1.71 g (7.80 mmol, 70%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400.4 MHz, CDCl_3): δ = 5.83 (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, H_{gem}), 5.77 (s, 1H, NH), 5.14 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H_{trans}), 5.10 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H_{cis}), 3.85 (tt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, H_3), 2.03 (m, 3H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 1.85 (m, 6H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$), 1.71 (m, 6H, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$) ppm.

6.2.3.3 Synthese von $1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C(O)HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$



1- $\text{H}_2\text{N-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (2.25 g, 14.1 mmol) wurde in Diethylether (200 mL) gelöst und mit Triethylamin (8.68 g, 9.26 mL, 31.1 mmol) versetzt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und Acrylsäurechlorid (2.31 g, 2.08 mL, 16.9 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltende Produkt wurde säulenchromatographisch (Essigsäureethylester : Hexan; 1 : 1; 1% Triethylamin) gereinigt.

Ausbeute: 1.05 g (4.92 mmol, 35%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 6.56 (s, 1H, NH), 6.37 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, H_{trans}), 5.99 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, H_{gem}), 5.82 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, H_{cis}), 3.0–1.5 (m, 10H, BH), 1.27 (s, 1H, C_{clusterH}) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 6.56 (s, 1H, NH), 6.37 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, H_{trans}), 5.99 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, H_{gem}), 5.82 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, H_{cis}), 2.39 (s, 2H, B3,6H), 2.26 (s, 2H, B9,12H), 2.20 (s, 6H, B4,5,7,8,10,11H), 1.27 (s, 1H, C_{clusterH}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, CDCl_3): δ = -4.3 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 149$ Hz, B12), -7.1 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 145$ Hz, B9), -11.1 (d, 6B, $^1J_{\text{BH}} = 146$ Hz, B4,5,7,8,10,11), -13.8 (d, 2B, $^1J_{\text{BH}} = 158$ Hz, B3,6) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CDCl_3): δ = -4.3 (s, 1B, B12), -7.1 (s, 1B, B9), -11.1 (s, 6B, B4,5,7,8,10,11), -13.8 (s, 2B, B3,6) ppm.

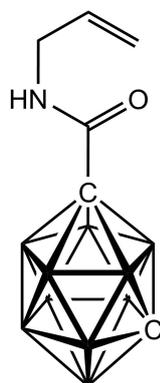
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): δ = 163.4 (s, 1C, C3), 130.5 (s, 1C, C1), 128.9 (s, 1C, C2), 78.3 (s, 1C, C_{clusterN}), 59.5 (s, 1C, C_{clusterH}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3210 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3031 (m, $\nu(\text{=CH})$), 2575 (s, $\nu(\text{B-H})$), 1668 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1537 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_{10}\text{NO}$: C, 28.16; H, 7.09; N, 6.57%. Gefunden: C, 30.40; H, 7.24; N, 6.52%.

6.2.3.4 Synthese von 1- $\text{H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)}$ -*closo*-1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$



1- $\text{HO}_2\text{H-closo-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (2.70 g, 14.3 mmol) wurde in Chloroform (150 mL) gelöst und mit Thionylchlorid (2.00 ml, 3.41 g, 28.7 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 0 °C gekühlt und Allylamin (2.37 mmol, 1,80 g, 31.6 mmol) wurde hinzugegeben. Die Lösung wurde weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch

(Essigsäureethylester : Hexan; 1 : 1; 1% Triethylamin) gereinigt.

Ausbeute: 1.31 g (5.76 mmol, 40%) eines beigen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 5.89 (s, 1H, NH), 5.78 (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, H_{gem}), 5.15 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H_{cis}), 5.14 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H_{trans}), 3.82 (tt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H3), 2.7–1.7 (m, 10H, BH), 1.25 (s, 1H, $\text{C}_{\text{clusterH}}$) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 5.89 (s, 1H, NH), 5.78 (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, H_{gem}), 5.15 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H_{cis}), 5.14 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H_{trans}), 3.82 (tt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H3), 3.04 (s, 2H, B2,3H), 2.53 (s, 1H, B5H), 2.45 (s, 2H, B8,11H), 2.35 (s, 1H, B12H), 2.28 (s, 2H, B4,6H), 2.21 (s, 2H, B9,10H), 1.25 (s, 1H, $\text{C}_{\text{clusterH}}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, CDCl_3): δ = -5.9 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 162$ Hz, B5), -7.5 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 162$ Hz, B12), -10.9 (d, 2B, $^1J_{\text{BH}} = 141$ Hz, B9,10), -11.6 (d, 2B, $^1J_{\text{BH}} = 139$ Hz, B8,11), -13.2 (d, 2B, $^1J_{\text{BH}} = 166$ Hz, B4,6), -15.6 (d, 2B, $^1J_{\text{BH}} = 164$ Hz, B2,3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CDCl_3): δ = -5.9 (s, 1B, B5), -7.5 (s, 1B, B12), -10.9 (s, 2B, B9,10), -11.6 (s, 2B, B8,11), -13.2 (s, 2B, B4,6), -15.6 (s, 2B, B2,3) ppm.

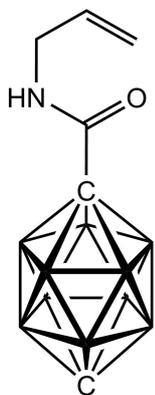
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): δ = 160.0 (s, 1C, C4), 132.7 (s, 1C, C2), 117.0 (s, 1C, C1), 74.2 (s, 1C, $\text{C}_{\text{clusterN}}$), 54.9 (s, 1C, $\text{C}_{\text{clusterH}}$), 42.9 (s, 1C, C3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3378 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3014 (m, $\nu(\text{=CH})$), 2925 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2604 (s, $\nu(\text{B-H})$), 1661 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1517 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{NO}$: C, 31.70; H, 7.54; N, 6.16%. Gefunden: C, 33.04; H, 6.86; N, 5.41%.

6.2.3.5 Synthese von 1- $\text{H}_5\text{C}_3\text{HNC(O)}$ -*closo*-1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$



1- HO_2H -*closo*-1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (0.50 g, 2.65 mmol) wurde in Thionylchlorid (20 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde zwölf Stunden bei 80 °C gerührt und im Anschluss alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (20 mL) gelöst und bei 0 °C mit Allylamin (0.39 mL, 0,30 g, 5.3 mmol) und Triethylamin (0.73 mL, 0.53 g, 5.3 mmol) versetzt. Die Lösung wurde weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen (2 × 30 mL). Der Feststoff wurde anschließend im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,53 g (2.33 mmol, 88%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 5.71 (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, H_{gem}), 5.67 (s, 1H, NH), 5.12 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{cis}), 5.09 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{trans}), 3.82 (tt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H3), 2.80–1.97 (m, 10H, BH), 1.25 (s, 1H, C_{clusterH}) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 5.71 (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, H_{gem}), 5.67 (s, 1H, NH), 5.12 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{cis}), 5.09 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{trans}), 3.75 (tt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H3), 2.45 (s, 5H, B2–6H), 2.28 (s, 5H, B7–11H), 1.25 (s, 1H, C_{clusterH}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, CDCl_3): δ = -13.8 (d, 5B, $^1J_{\text{BH}} = 169$ Hz, B2–6), -15.4 (d, 5B, $^1J_{\text{BH}} = 170$ Hz, B7–11) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CDCl_3): δ = -13.8 (s, 5B, B2–6), -15.4 (s, 5B, B7–11) ppm.

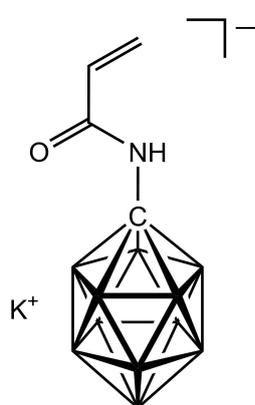
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): δ = 160.5 (s, 1C, C4), 132.8 (s, 1C, C2), 116.7 (s, 1C, C1), 82.4 (s, 1C, C_{clusterN}), 61.4 (s, 1C, C_{clusterH}), 42.8 (s, 1C, C3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3330 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3069 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2929 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2607 (s, $\nu(\text{B-H})$), 1666 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1519 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{NO}$: C, 31.70; H, 7.54; N, 6.16%. Gefunden: C, 29.35; H, 6.05; N, 4.34%.

6.2.3.6 Synthese von $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]$



Die Synthese von $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ erfolgte nach der literaturbekannten Synthese.^[74] $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (3.00 g, 15.2 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) gelöst und Triethylamin (4.61 g, 6.30 mL, 45.7 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und Acrylsäurechlorid (1.65 g, 1.48 mL, 18.3 mmol) wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10%-iger Salzsäure gelöst. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (4 × 50 mL) extrahiert und die organische Phase über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem

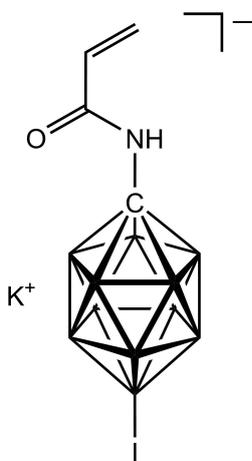
Einengen der organischen Phase, wurde Chloroform (100 mL) hinzugegeben und ein weißer Feststoff fiel aus. Dieser wurde durch Filtration abgetrennt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.36 g (11.1 mmol, 73%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.7$ (s, 1B), -13.7 (s, 5B), -14.7 (s, 5B) ppm.

6.2.3.7 Synthese von $\text{K}[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-12-I-closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]$



$\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-12-I-closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ (500 mg, 1.19 mmol) wurden in Acetonitril (20 mL) gelöst und mit Triethylamin (730 mg, 0.33 mL, 3.82 mmol) versetzt. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und Acrylsäurechlorid (237 mg, 0.21 mL, 2.62 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10%-iger wässriger Salzsäure gelöst. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (4×50 mL) extrahiert und die organische

Phase über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Einengen der organischen Phase, wurde Chloroform (100 mL) hinzugefügt und ein weißer Feststoff fiel aus. Dieser wurde durch Filtration abgetrennt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 260 mg (0.69 mmol, 58%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.73$ (s, 1H, NH), 6.10 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, H_{trans}), 6.01 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, H_{gem}), 5.51 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, H_{cis}), 2.4–1.5 (m, 10H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.73$ (s, 1H, NH), 6.10 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, H_{trans}), 6.01 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, H_{gem}), 5.51 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, H_{cis}), 1.86 (s, 10H, B2–11H) ppm.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -12.9$ (d, 10B, $^1J_{\text{BH}} = 137$ Hz, B2–11), -19.1 (s, 1B, B12) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -12.9$ (s, 10B, B2–11), -19.1 (s, 1B, B12) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): δ = 163.4 (s, 1C, C3), 130.5 (s, 1C, C2), 125.5 (s, 1C, C1), 74.8 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3031 (m, $\nu(\text{=CH})$), 2552 (s, $\nu(\text{B-H})$), 1600 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1489 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_{11}\text{IKNO}$: C, 12.74; H, 3.74; N, 3.71%. Gefunden: C, 13.97; H, 3.81; N, 3.71%.

6.2.3.8 Umsetzung von Cs[1- $\text{H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}$] mit Acrylsäurechlorid

- **Methode 1**

Cs[1- $\text{H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}$] (500 mg, 0.30 mmol) wurde in Acetonitril (20 mL) gelöst und mit Triethylamin (0.123 mL, 90.5 mg, 0.90 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend Acrylsäurechlorid (0.05 mL, 59.4 mg, 65.6 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Massenspektrometrisch und NMR-spektrometrisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen.

- **Methode 2**

Cs[1- $\text{H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}$] (500 mg, 0.30 mmol) wurde in Acetonitril (20 mL) gelöst und mit Triethylamin (0.123 mL, 90.5 mg, 0.90 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend Acrylsäurechlorid (0.05 mL, 59.4 mg, 65.6 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde zwölf Stunden bei 80 °C gerührt. Massenspektrometrisch und NMR-spektrometrisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen.

- **Methode 3**

Cs[1- $\text{H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}$] (500 mg, 0.30 mmol) wurde in Acetonitril (20 mL) gelöst und mit Triethylamin (0.123 mL, 90.5 mg, 0.90 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend Acrylsäurechlorid (0.05 mL, 59.4 mg, 65.6 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 Minuten bei 200 W und 60 °C gerührt. Massenspektrometrisch und NMR-spektrometrisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen.

- Methode 4

Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁] (500 mg, 0.30 mmol) wurde in Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit Triethylamin (0.123 mL, 90.5 mg, 0.90 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend Acrylsäurechlorid (0.05 mL, 59.4 mg, 65.6 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Massenspektrometrisch und NMR-spektrometrisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen.

- Methode 5

Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁] (500 mg, 0.30 mmol) wurde in Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit Triethylamin (0.123 mL, 90.5 mg, 0.90 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend Acrylsäurechlorid (0.05 mL, 59.4 mg, 65.6 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 Minuten bei 200 W und 60 °C gerührt. Massenspektrometrisch und NMR-spektrometrisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen.

- Methode 6:

Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁] (500 mg, 0.30 mmol) wurde in Diethylether (20 mL) gelöst und mit *n*-Butyllithium (0.120 mL, 1.6 M in Hexan) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend Acrylsäurechlorid (0.05 mL, 59.4 mg, 65.6 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Massenspektrometrisch und NMR-spektrometrisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen.

- Methode 7:

Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁] (500 mg, 0.30 mmol) wurde in Diethylether (20 mL) gelöst und mit Kaliumhexamethyldisilazid (130 mg, 0.65 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend Acrylsäurechlorid (0.05 mL, 59.4 mg, 65.6 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Massenspektrometrisch und NMR-spektrometrisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen.

- **Methode 8:**

Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁] (500 mg, 0.30 mmol) wurde in Diethylether (20 mL) gelöst und mit Kaliumhydrid (14.4 mg, 0.36 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend Acrylsäurechlorid (0.05 mL, 59.4 mg, 65.6 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Massenspektrometrisch und NMR-spektrometrisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung nachgewiesen.

6.2.3.9 Allgemeine Umsetzung der Dioxan-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen mit Allylkohol

Die Umsetzung der Dioxan-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und der *closo*-Decaborat-Anionen mit Allylkohol erfolge analog zu den in der Literatur beschriebenen Umsetzung mit Alkoholen.^[183] Die jeweiligen Dioxan-Derivate wurden in Acetonitril (60 mL) gelöst und mit Kaliumcarbonat versetzt. Zu dieser Suspension wurde Allylkohol gegeben und zwölf Stunden bei 80 °C gerührt. Es wurde keine Umsetzung beobachtet.

- **Umsetzung mit [*n*Bu₄N][1-OC₄H₈O-*closo*-B₁₂H₁₁]**

Eingesetzte Menge: 650 mg (1.44 mmol) [*n*Bu₄N][1-O(C₂H₄)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁], 1.99 g (14.4 mmol) K₂CO₃, 0.20 mL (170 mg, 2.88 mmol) Allylkohol.

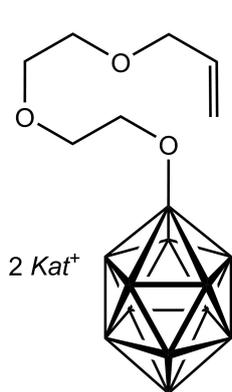
- **Umsetzung mit [*n*Bu₄N][2-C₄H₈O₂-*closo*-B₁₀H₉]**

Eingesetzte Menge: 421 mg (0.94 mmol) [*n*Bu₄N][2-O(C₂H₄)₂O-*closo*-B₁₀H₉], 1.30 g (9.40 mmol) K₂CO₃, 0.13 mL (109 mg, 1.88 mmol) Allylkohol.

6.2.3.10 Allgemeine Umsetzung der Dioxan- und Tetrahydrofuran-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen mit Natriumallylalkoholat

Die jeweiligen Dioxan- und Tetrahydrofuran-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen wurden in Acetonitril gelöst und mit Kaliumcarbonat versetzt. Das Natriumallylalkoholat wurde in Acetonitril gelöst und zu der Suspension gegeben. Die Reaktion wurde zwölf Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Methanol gelöst und mit einer Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1 M in Methanol) versetzt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 × 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

- Synthese von $Kat_2[1-H_5C_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$ ($Kat = [nBu_4N], Cs$)



$Kat = [nBu_4N], Cs$

Eingesetzte Menge: 1.98 g (4.20 mmol) $[nBu_4N][1-O(C_2H_4)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$, 5.80 g (42.0 mmol) K_2CO_3 , 0.67 g (8.40 mmol) Natriumallylalkoholat, 50 mL Acetonitril, 5.03 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung, 100 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 2.49 g (3.21 mmol, 77%) eines beigen Feststoffes.

Metathese: 1.95 g (2.53 mmol) $[nBu_4N]_2[1-H_5C_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$, 844 mg (5.55 mmol) CsF , 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 1.11 g (2.01 mmol, 80%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.92$ (ddt, 1H, $^3J_{HH} = 17.2$ Hz, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, H_{gem}), 5.26 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.2$ Hz, $^2J_{HH} = 2.0$ Hz, H_{trans}), 5.13 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^2J_{HH} = 2.0$ Hz, H_{cis}), 4.02 (dt, 2H, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, H3), 3.53–3.40 (m, 8H, H4–7), 1.45–0.41 (m, 11H, BH) ppm.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.92$ (ddt, 1H, $^3J_{HH} = 17.2$ Hz, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, H_{gem}), 5.26 (dd, 1H; $^3J_{HH} = 17.2$ Hz, $^2J_{HH} = 2.0$ Hz, H_{trans}), 5.13 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^2J_{HH} = 2.0$ Hz, H_{cis}), 4.02 (dt, 2H, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, H3), 3.53–3.40 (m, 8H, H4–7), 1.36 (s, 5H, B2–6H), 0.99 (s, 5H, B7–11H), 0.76 (s, 1H, B12H) ppm.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.4$ (s, 1B, B1), -16.7 (d, 5B, $^1J_{\text{BH}} = 125$ Hz, B2–6), -18.1 (d, 5B, $^1J_{\text{BH}} = 126$ Hz, B7–11), -22.9 (d, $^1J_{\text{HH}} = 126$ Hz, 1B, B12) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.4$ (s, 1B, B1), -16.6 (s, 5B, B2–6), -18.1 (s, 5B, B7–11), -22.9 (s, 1B, B12) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 133.7$ (s, 1C, C2), 118.6 (s, 1C, C1), 71.7 (s, 1C, C3), 71.1 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 69.4 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 68.8 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 67.6 (s, 1C, C4/C5/C6/C7) ppm.

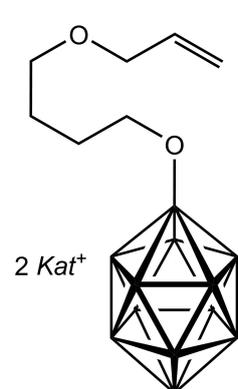
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3074$ (vw, $\nu(\text{=CH})$), 2959 (s, $\nu(\text{C–H})$), 2870 (m, $\nu(\text{C–H})$), 2480 (s, $\nu(\text{B–H})$), 1474 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{96}\text{B}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 60.76; H, 12.55; N, 3.63%. Gefunden: C, 58.49; H, 11.98; N, 3.62%.

berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{24}\text{B}_{12}\text{Cs}_2\text{O}_3$: C, 15.24; H, 4.38. Gefunden: C, 14.11; H, 4.13%.

- Synthese von $\text{Kat}_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ ($\text{Kat} = [n\text{Bu}_4\text{N}]$, Cs)



$\text{Kat} = [n\text{Bu}_4\text{N}]$, Cs

Eingesetzte Menge: 1.21 g (2.80 mmol) $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-}(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$, 3.87 g (28.0 mmol) K_2CO_3 , 0.45 g (5.60 mmol) Natriumallylalkoholat, 50 mL Acetonitril, 6.02 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung, 60 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 1.49 g (1.97 mmol, 70%) eines beigen Feststoffes.

Metathese: 1.34 g (1.78 mmol) $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$, 594 mg (3.91 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 460 mg (0.86 mmol, 48%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.92$ (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, H_{gem}), 5.26 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H_{trans}), 5.11 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H_{cis}), 4.06 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H3), $3.60\text{--}3.53$ (m, 4H, H4,7), $1.82\text{--}0.69$ (m, 11H, BH), 1.60 (quin, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, H5,6) ppm.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.92$ (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, H_{gem}), 5.26 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H_{trans}), 5.11 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$

1.4 Hz, H_{cis}), 3.98 (dt, 2H, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H3), 3.58–3.30 (m, 4H, H4–7), 2.96 (s, 1 H, B1H), 0.87 (s, 2 H, B3,5H), 0.44 (s, 2 H, B7,8H), 0.12 (s, 2 H, B6,9H), –0.37 (s, 1 H, B4H) ppm.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.7$ (s, 1B, B2), –3.3 (d, 1B, $^1J_{BH} = 147$ Hz, B10), –5.4 (d, 1B, $^1J_{BH} = 142$ Hz, B1), –23.9 (d, 4B, $^1J_{BH} = 145$ Hz, B3,5,7,8), –29.7 (d, 2B, $^1J_{BH} = 132$ Hz, B6,9) –34.5 (d, 1B, $^1J_{BH} = 136$ Hz, B4) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.7$ (s, 1B, B2), –3.3 (s, 1B, B10), –5.4 (s, 1B, B1), –23.9 (s, 4B, B3,5,7,8), –29.7 (s, 2B, B6,9) –34.5 (s, 1B, B4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 133.6$ (s, 1C, C2), 118.5 (s, 1C, C1), 71.9 (s, 1C, C3), 71.2 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 69.8 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 69.3 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 68.7 (s, 1C, C4/C5/C6/C7) ppm.

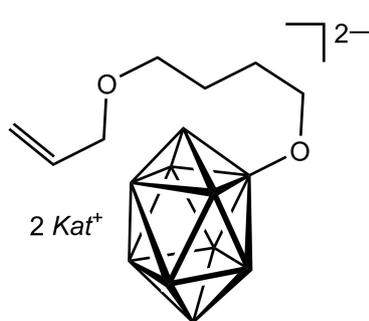
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3081$ (vw, $\nu(\text{=CH})$), 2958 (s, $\nu(\text{C–H})$), 2872 (m, $\nu(\text{C–H})$), 2438 (s, $\nu(\text{B–H})$), 1473 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{94}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 62.68; H, 12.68; N, 3.75%. Gefunden: C, 60.46; H, 12.51; N, 3.92%.

berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{O}_3$: C, 15.92; H, 4.20. Gefunden: C, 14.35; H, 4.46%.

- Synthese von $\text{Kat}_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ ($\text{Kat} = [\text{nBu}_4\text{N}], \text{Cs}$)



$\text{Kat} = [\text{nBu}_4\text{N}], \text{Cs}$

Eingesetzte Menge: 650 mg (1.51 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 1.04 g (7.55 mmol) K_2CO_3 , 266 mg (3.32 mmol) Natriumallylalkoholat, 50 mL Acetonitril, 6.02 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung, 60 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 1.08 g (1.48 mmol, 98%) eines beigeen Feststoffes.

Metathese: 940 mg (1.29 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 427 mg (2.83 mmol) CsF , 10 mL

Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 377 mg (0.74 mmol, 57%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.87$ (ddt, 1H, $^3J_{HH} = 17.3$ Hz, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H_{gem}), 5.26 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.4$ Hz, $^2J_{HH} = 2.3$ Hz, H_{trans}), 5.19 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, $^2J_{HH} = 1.7$ Hz, H_{cis}), 3.96 (dt, 2H, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, H3), 3.44 (t, 2H, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, H4), 3.22 (t, 2H, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H7), 1.60–0.74 (m, 9H, BH), 1.45–1.35 (m, 4H, H5,6) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.87$ (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, H_{gem}), 5.26 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, H_{trans}), 5.19 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H_{cis}), 3.96 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H3), 3.44 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, H4), 3.22 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, H7), 2.96 (s, 1 H, B1H), 1.45–1.35 (m, 4H, H5,6), 0.87 (s, 2 H, B3,5H), 0.44 (s, 2 H, B7,8H), 0.12 (s, 2 H, B6,9H), -0.37 (s, 1 H, B4H) ppm.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.6$ (s, 1B, B2), -3.3 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 147$ Hz, B10), -5.6 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 142$ Hz, B1), -23.7 (d, 4B, $^1J_{\text{BH}} = 145$ Hz, B3,5,7,8), -29.7 (d, 2B, $^1J_{\text{BH}} = 132$ Hz, B6,9) -34.6 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 136$ Hz, B4) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.6$ (s, 1B, B2), -3.3 (s, 1B, B10), -5.6 (s, 1B, B1), -23.7 (s, 4B, B3,5,7,8), -29.7 (s, 2B, B6,9) -34.6 (s, 1B, B4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 133.9$ (s, 1C, C2), 118.2 (s, 1C, C1), 71.3 (s, 1C, C3), 71.2 (s, 1C, C4/C7), 70.3 (s, 1C, C4/C7), 27.2 (s, 1C, C5/C6), 25.2 (s, 1C, C5/C6) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3085$ (vw, $\nu(\text{=CH})$), 2957 (s, $\nu(\text{CH})$), 2871 (m, $\nu(\text{CH})$), 2438 (s, $\nu(\text{BH})$), 1478 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

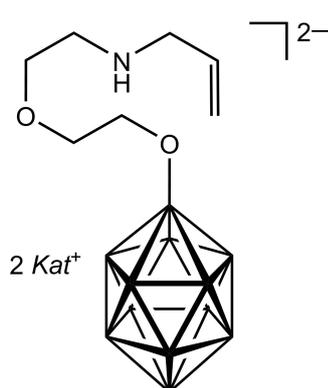
berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{94}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 64.05; H, 12.96; N, 3.83%. Gefunden: C, 62.53; H, 12.86; N, 3.85%.

berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{22}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{O}_2$: C, 16.42; H, 4.33. Gefunden: C, 16.05; H, 4.46%.

6.2.3.11 Allgemeine Umsetzung der Dioxan- und Tetrahydrofuran-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen mit Allylamin

Die Umsetzung der Dioxan- und Tetrahydrofuran-Derivate der *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen mit Allylamin wurde analog zu der allgemeinen Umsetzung mit Aminen durchgeführt.^[66] Die jeweiligen Derivate wurde in Allylamin gelöst und die Reaktion wurde zwölf Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Allylamin unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Methanol gelöst und mit einer Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1 M in Methanol) versetzt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 × 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

- **Synthese von $Kat_2[1-H_5C_3HN(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$ ($Kat = [nBu_4N]$, Cs)**



$Kat = [nBu_4N]$, Cs

Eingesetzte Menge: 1.37 g (2.91 mmol) $[nBu_4N][1-O(C_2H_4)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$, 25 mL Allylamin, 20 mL Methanol, 5.81 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung 100 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 1.89 g (2.45 mmol, 85%) eines beigen Feststoffes.

Metathese: 1.66 g (2.16 mmol) $[nBu_4N]_2[1-H_5C_3HN(CH_2)_2O(CH_2)_2O-closo-B_{12}H_{11}]$, 679 mg (4.72 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 1.00 g (1.82 mmol, 84%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.94$ (ddt, 1H; $^3J_{HH} = 17.3$ Hz, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H_{gem}), 5.20 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.3$ Hz, $^2J_{HH} = 1.6$ Hz, H_{trans}), 5.08 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^2J_{HH} = 1.6$ Hz, H_{cis}), 3.51 (t, 4H, $^3J_{HH} = 5.4$ Hz, H4/H5/H6/H7), 3.25 (dt, 2H, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H3), 2.70 (t, 4H, $^3J_{HH} = 5.4$ Hz, H4/H5/H6/H7), 1.45–0.41 (m, 11H, BH) ppm, NH nicht beobachtet.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.94$ (ddt, 1H, $^3J_{HH} = 17.3$ Hz, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H_{gem}), 5.20 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.3$ Hz, $^2J_{HH} = 1.6$ Hz, H_{trans}), 5.08 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^2J_{HH} = 1.6$ Hz, H_{cis}), 3.51 (t, 4H, $^3J_{HH} = 5.4$ Hz, H4/H5/H6/H7), 3.25 (dt, 2H, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H3), 2.70 (t, 4H, $^3J_{HH} = 5.4$ Hz, H4/H5/H6/H7), 1.36 (s, 5H, B2–6H), 0.99 (s, 5H, B7–11H), 0.76 (s, 1H, B12H) ppm, NH nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.4$ (s, 1B, B1), -16.4 (d, 5B, $^1J_{BH} = 125$ Hz, B2–6), -18.2 (d, 5B, $^1J_{BH} = 126$ Hz, B7–11), -23.1 (d, 1B, $^1J_{BH} = 126$ Hz, B12) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.4$ (s, 1B, B1), -16.4 (s, 5B, B2–6), -18.2 (s, 5B, B7–11), -23.1 (s, 1B, B12) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 136.8$ (s, 1C, C2), 115.5 (s, 1C, C1), 72.7 (s, 1C, C3), 69.5 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 67.9 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 51.5 (s, 1C, C4/C5/C6/C7), 48.3 (s, 1C, C4/C5/C6/C7) ppm.

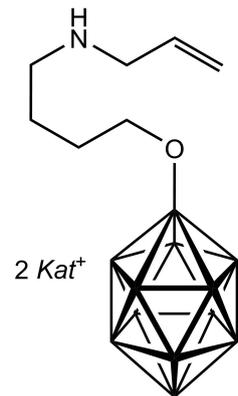
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3294$ (w, $\nu(N-H)$), 3074 (vw, $\nu(=CH)$), 2956 (s, $\nu(C-H)$), 2872 (m, $\nu(C-H)$), 2466 (s, $\nu(B-H)$), 1469 (m, $\nu(C=C)$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $C_{39}H_{97}B_{12}N_3O_2$: C, 60.84; H, 12.70; N, 5.46%. Gefunden: C, 58.32; H, 11.99; N, 5.46%.

berechnet für $C_7H_{25}B_{12}Cs_2NO_2$: C, 15.26; H, 4.58; N, 2.54%. Gefunden: C, 18.37; H, 5.27; N, 2,39%.

- **Synthese von $Kat_2[1-H_5C_3HN(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$ ($Kat = [nBu_4N]$, Cs)**



$Kat = [nBu_4N]$, Cs

Eingesetzte Menge: 1.64 g (3.79 mmol) $[nBu_4N][1-(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$, 25 mL Allylamin, 20 mL Methanol, 7.60 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung, 70 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 2.42 g (3.21 mmol, 85%) eines beigeen Feststoffes.

Metathese: 2.27 g (3.01 mmol) $[nBu_4N]_2[1-H_5C_3HN(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$, 1.01 mg (6.62 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 0.79 g (1.48 mmol, 39%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.93$ (ddt, 1H, $^3J_{HH} = 17.4$ Hz, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H_{gem}), 5.19 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.4$ Hz, $^2J_{HH} = 1.7$ Hz, H_{trans}), 5.02 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^2J_{HH} = 1.7$ Hz, H_{cis}), 3.36 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, H4/7), 3.24 (dt, 2H, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, H3), 2.56 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, H4/7), 1.82–0.69 (m, 11H, BH), 1.45 (quin, 4H, $^3J_{HH} = 3.5$ Hz, H5,6) ppm, NH nicht beobachtet.

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.93$ (ddt, 1H, $^3J_{HH} = 17.4$ Hz, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H_{gem}), 5.19 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.4$ Hz, $^2J_{HH} = 1.7$ Hz, H_{trans}), 5.02 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^2J_{HH} = 1.7$ Hz, H_{cis}), 3.36 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, H4/7), 3.24 (dt, 2H, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, H3), 2.56 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, H4/7), 1.45 (quin, 4H, $^3J_{HH} = 3.5$ Hz, H5,6), 1.14 (s, 5H, B2–6H), 0.83 (s, 5H, B7–11H), 0.58 (s, 1H, B12H) ppm, NH nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.4$ (s, 1B, B1), -16.7 (d, 5B, $^1J_{BH} = 125$ Hz, B2–6), -18.0 (d, 5B, $^1J_{BH} = 126$ Hz, B7–11), -22.8 (d, 1B, $^1J_{BH} = 126$ Hz, B12) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.4$ (s, 1B, B1), -16.7 (s, 5B, B2–6), -18.0 (s, 5B, B7–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 136.6$ (s, 1C, C2), 115.7 (s, 1C, C1), 68.4 (s, 1C, C3), 51.5 (s, 1C, C4/C7), 48.8 (s, 1C, C4/C7), 28.3 (s, 1C, C5/C6), 24.3 (s, 1C, C5/C6) ppm.

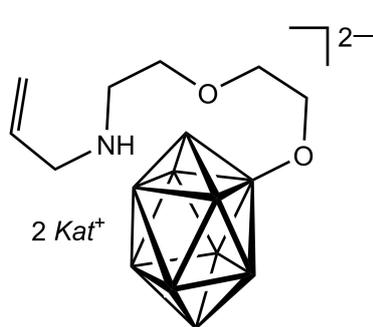
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3151 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3077 (vw, $\nu(\text{=CH})$), 2959 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2873 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2460 (s, $\nu(\text{B-H})$), 1470 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{97}\text{B}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 62.13; H, 12.97; N, 5.57%. Gefunden: C, 60.59; H, 12.57; N, 5.12%.

berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{25}\text{B}_{12}\text{Cs}_2\text{NO}$: C, 15.72; H, 4.71; N, 2.62%. Gefunden: C, 16.29; H, 4.93; N, 2,28%.

- **Synthese von $\text{Kat}_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ ($\text{Kat} = [\text{nBu}_4\text{N}]$, Cs)**



$\text{Kat} = [\text{nBu}_4\text{N}]$, Cs

Eingesetzte Menge: 650 mg (1.45 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 25 mL Allylamin, 20 mL Methanol, 1.43 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung, 70 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 1.06 g (1.42 mmol, 98%) eines beigeen Feststoffes.

Metathese: 1.24 g (1.68 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 561 mg (3.98 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 432 mg (0.82 mmol, 49%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): δ = 5.84 (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H_{gem}), 5.44 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, H_{trans}), 5.41 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{cis}), 3.62 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, H4), 3.59 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, H3), 3.45 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, H5), 3.35 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H6), 3.10 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, H7), 1.60—0.74 (m, 9H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): δ = 5.84 (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H_{gem}), 5.44 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, H_{trans}), 5.41 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{cis}), 3.62 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 2H, H4), 3.59 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, H3), 3.45 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, H5), 3.35 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, H6), 3.10 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, H7), 2.96 (s, 1H, B1H), 0.87 (s, 2H, B3,5H), 0.44 (s, 2H, B7,8H), 0.12 (s, 2H, B6,9H), -0.37 (s, 1H, B4H) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.4 MHz, CD_3CN): δ = -1.8 (s, 1B, B2), -3.2 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 147$ Hz, B10), -5.4 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 142$ Hz, B1), -24.0 (d, 4B, $^1J_{\text{BH}} = 145$ Hz, B3,5,7,8), -29.9 (d, 2B, $^1J_{\text{BH}} = 132$ Hz, B6,9) -34.5 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 136$ Hz, B4) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.8$ (s, 1B, B2), -3.2 (s, 1B, B10), -5.4 (s, 1B, B1), -24.0 (s, 4B, B3,5,7,8), -29.9 (s, 2B, B6,9) -34.5 (s, 1B, B4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 127.8$ (s, 1C, C2), 123.4 (s, 1C, C1), 71.2 (s, 1C, C3), 70.0 (s, 1C, C4/C5), 65.1 (s, 1C, C4/C5), 49.3 (s, 1C, C6/C7), 46.1 (s, 1C, C6/C7).

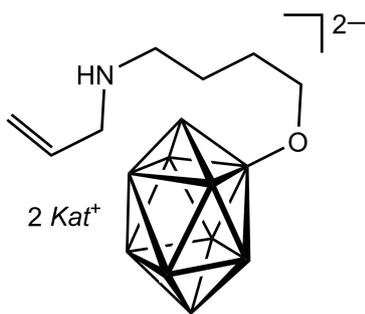
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3208$ (w, $\nu(\text{N-H})$), 3066 (vw, $\nu(\text{=CH})$), 2958 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2871 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2438 (s, $\nu(\text{B-H})$), 1470 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{95}\text{B}_{10}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 62.77; H, 12.83; N, 5.63%. Gefunden: C, 57.60; H, 12.08; N, 5.26%.

berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{NO}_2$: C, 15.95; H, 4.40; N, 2.66%. Gefunden: C, 20.91; H, 6.09; N, 3,11%.

- Synthese von $\text{Kat}_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ ($\text{Kat} = [\text{nBu}_4\text{N}]$, Cs)



$\text{Kat} = [\text{nBu}_4\text{N}]$, Cs

Eingesetzte Menge: 650 mg (1.51 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 25 mL Allylamin, 20 mL Methanol, 1.43 mL Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung, 70 mL Dichlormethan.

Ausbeute: 1.10 g (1.50 mmol, 99%) eines beigen Feststoffes.

Metathese: 569 mg (0.78 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[2\text{-H}_5\text{C}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 260 mg (1.71 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 \times 50 mL Dichlormethan, 3 \times 50 mL Methanol.

Ausbeute: 176 mg (0.34 mmol, 44%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.86$ (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_{gem}), 5.43 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H_{trans}), 5.40 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H_{cis}), 3.57 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H3), 3.20 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, H4), 2.88 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H7), $1.60\text{--}0.74$ (m, 9H, BH), 1.55 (quin, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, H5), 1.45 (quin, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, H4) ppm, NH nicht beobachtet.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.86$ (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_{gem}), 5.43 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H_{trans}), 5.40 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H_{cis}), 3.57 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H3), 3.20 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, H4), 2.96 (s, 1H, B1H), 2.88 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H7), 1.55 (quin, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, H5), 1.45 (quin, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, H4), 0.87

(s, 2H, B3,5H), 0.44 (s, 2H, B7,8H), 0.12 (s, 2H, B6,9H), -0.37 (s, 1H, B4H) ppm, NH nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.7$ (s, 1B, B2), -3.5 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 147$ Hz, 1B, B10), -5.5 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 142$ Hz, B1), -23.8 (d, 4B, $^1J_{\text{BH}} = 145$ Hz, B3,5,7,8), -29.5 (d, 2B, $^1J_{\text{BH}} = 132$ Hz, B6,9) -34.4 (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 136$ Hz, B4) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.7$ (s, 1B, B2), -3.5 (s, 1B, B10), -5.5 (s, 1B, B1), -23.8 (s, 4B, B3,5,7,8), -29.5 (s, 2B, B6,9) -34.4 (s, 1B, B4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 127.9$ (s, 1C, C2), 123.3 (s, 1C, C1), 70.9 (s, 1C, C3), 49.3 (s, 1C, C4/C7), 46.7 (s, 1C, C4/C7), 28.2 (s, 1C, C5/C6), 23.4 (s, 1C, C5/C6) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3083$ (vw, $\nu(\text{=CH})$), 2938 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2872 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2463 (s, $\nu(\text{B-H})$), 1477 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{95}\text{B}_{10}\text{N}_3\text{O}$: C, 64.14; H, 13.11; N, 5.75%. Gefunden: C, 57.41; H, 12.10; N, 5.39%.

berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{CS}_2\text{NO}$: C, 16.45; H, 4.54; N, 2.74%. Gefunden: C, 20.82; H, 6.09; N, 3,14%.

6.2.3.12 Allgemeine Umsetzung der Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen mit Acrylsäurechlorid

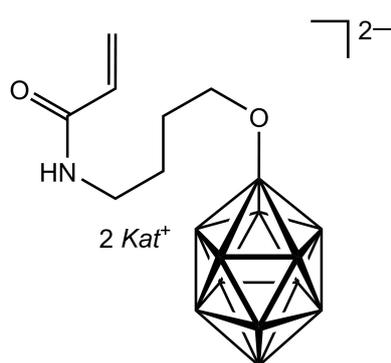
Die jeweiligen Amin-funktionalisierten *closo*-Dodecaborat- und *closo*-Decaborat-Anionen wurden in Acetonitril gelöst und mit Triethylamin versetzt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und Acrylsäurechlorid tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktion wurde zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend abfiltriert und das Lösemittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und mit 10%-iger wässriger Salzsäure und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

Elementaranalyse:

berechnet für $C_{39}H_{95}B_{12}N_3O_3$: C, 59.75; H, 12.22; N, 5.36%. Gefunden: C, 54.33; H, 10.73; N, 4.46%.

berechnet für $C_7H_{23}B_{12}Cs_2NO_3$: C, 14.89; H, 4.10; N, 2.48%. Gefunden: C, 14.20; H, 5.33; N, 2,48%.

- **Synthese von $Kat_2[1-H_3C_2C(O)HN(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$ ($Kat = [nBu_4N], Cs$)**



$Kat = [nBu_4N], Cs$

Eingesetzte Menge: 2.15 g (3.01 mmol) $[nBu_4N][1-H_2N(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$, 1.24 mL (0.91 g, 9.03 mmol) Triethylamin, 0.37 ml (0.41 g, 4.52 mmol) Acrylsäurechlorid, 20 mL Dichlormethan, 3 × 20 mL 10%-iger wässriger Salzsäure, 2 × 20 mL Wasser.

Ausbeute: 1.29 g (1.68 mmol, 56%) eines braunen Feststoffes.

Metathese: 1.13 g (1.47 mmol) $[nBu_4N]_2[1-H_3C_2C(O)HN(CH_2)_4O-closo-B_{12}H_{11}]$, 492 mg (3.24 mmol) CsF, 10 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Dichlormethan, 3 × 50 mL Methanol.

Ausbeute: 0.60 g (1.09 mmol, 74%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.45$ (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.1$ Hz, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, H_{gem}), 6.09 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.1$ Hz, $^2J_{HH} = 2.2$ Hz, H_{trans}), 5.47 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, $^2J_{HH} = 2.2$ Hz, H_{cis}), 3.55 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, H4/7), 3.30 (t, 2H, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, H4/7), 1.80–0.53 (m, 11H, BH), 1.58 (quin, 4H, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, H5,6) ppm, NH nicht beobachtet.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.45$ (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.1$ Hz, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, H_{gem}), 6.09 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 17.1$ Hz, $^2J_{HH} = 2.2$ Hz, H_{trans}), 5.47 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, $^2J_{HH} = 2.2$ Hz, H_{cis}), 3.55 (t, 2H, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, H4/7), 3.30 (t, 2H, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, H4/7), 1.58 (quin, 4H, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, H5,6), 1.43 (s, 5H, B2–6H), 1.06 (s, 5H, B7–11H), 0.83 (s, 1H, B12H) ppm, NH nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.3$ (s, 1B, B1), -16.6 (d, 5B, $^1J_{BH} = 125$ Hz, B2–6), -18.0 (d, 5B, $^1J_{BH} = 126$ Hz, B7–11), -22.7 (d, 1B, $^1J_{BH} = 126$ Hz, B12) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.3$ (s, 1B, B1), -16.6 (s, 5B, B2–6), -18.0 (s, 5B, B–11), -22.7 (s, 1B, B12) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): δ = 168.4 (s, 1C, C3), 130.2 (s, 1C, C2), 126.9 (s, 1C, C1), 68.9 (s, 1C, C4/C7), 51.5 (s, 1C, C4/C7), 28.9 (s, 1C, C5/C6), 24.9 (s, 1C, C5/C6) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3379 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3079 (vw, $\nu(=\text{CH})$), 2959 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2873 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2462 (s, $\nu(\text{B-H})$), 1663 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1472 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{95}\text{B}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 61.00; H, 12.47; N, 5.47%. Gefunden: C, 58.46; H, 12.00; N, 4.77%.

berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{23}\text{B}_{12}\text{CS}_2\text{NO}_2$: C, 15.32; H, 4.22; N, 2.55%. Gefunden: C, 18.28; H, 4.57; N, 2,55%.

- **Umsetzung von $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ mit Acrylsäurechlorid**

Eingesetzte Menge: 577 mg (0.84 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 0.35 mL (254 mg, 2.51 mmol) Triethylamin, 0.10 ml (113 g, 1.25 mmol) Acrylsäurechlorid, 20 mL Dichlormethan.

Ausbeute: Keine Reaktion zum erzielten Produkt beobachtbar.

- **Umsetzung von $[\text{nBu}_4\text{N}][2\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ mit Acrylsäurechlorid**

Eingesetzte Menge: 303 mg (0.44 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$, 0.18 mL (133 mg, 1.32 mmol) Triethylamin, 0.05 ml (60.0 g, 0.66 mmol) Acrylsäurechlorid, 20 mL Dichlormethan.

Ausbeute: Keine Reaktion zum erzielten Produkt beobachtbar.

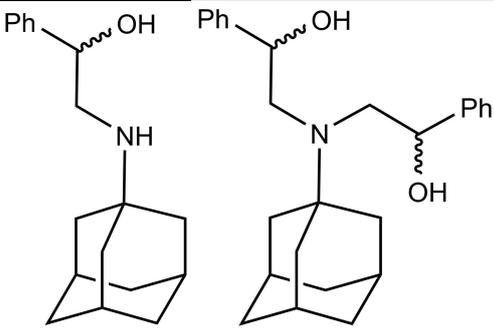
6.3 Umsetzung von Amin-funktionalisierten Adamantan- und *closo*-Borcluster-Derivaten mit Styrol- und Propylenoxid

Allgemeine Synthesevorschrift:

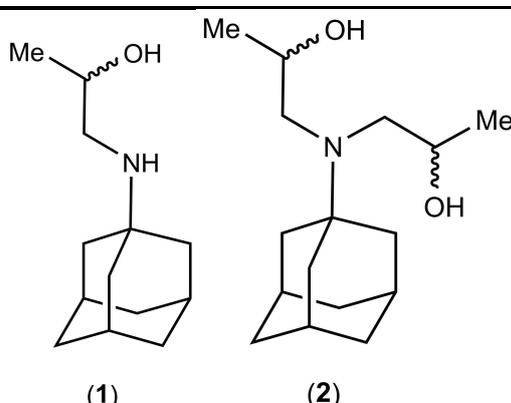
Die jeweiligen Amin-funktionalisierten Adamantan- und Borclusterderivate wurden mit 5 mol% Lithiumbromid in einen Kolben mit PTFE-Spindel (Young, London) gegeben und in Styrol- oder Propylenoxid gelöst. Die Lösungen wurden zwölf Stunden bei 60 °C gerührt und anschließend sämtlichen flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Entstandene Produkte wurden massenspektrometrisch nachgewiesen.

- Umsetzung von 1-H₂N-C₁₀H₁₅

Eingesetzte Menge: 400 mg (2.64 mmol) Amantadin, 11.4 mg (0.13 mmol) LiBr, 5 mL Styroloxid.

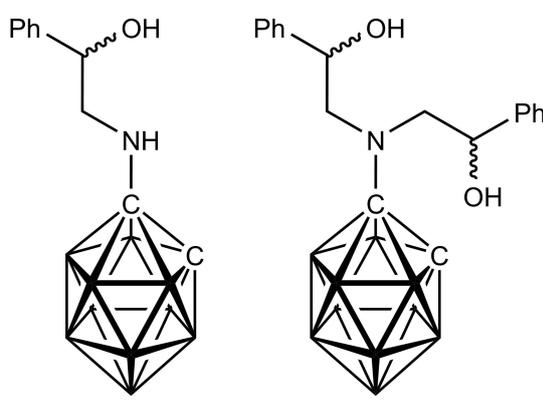
Detektierte Produkte:		ESI-MS <i>m/z</i> (Isotopenhäufigkeit):	
		(1) + H ⁺	(2) + H ⁺
 (1) (2)	ber.	272.20 (100)	392.26 (100)
	gef.	272.20 (100)	392.26 (100)

Eingesetzte Menge: 400 mg (2.64 mmol) Amantadin, 11.4 mg (0.13 mmol) LiBr, 5 mL Propylenoxid.

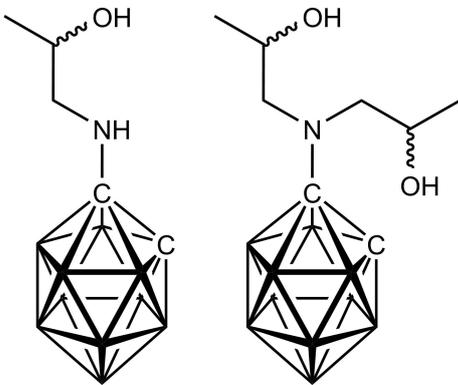
Detektierte Produkte:		ESI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):	
		(1) + H ⁺	(2) + H ⁺
 <p>(1) (2)</p>	ber.	210.19 (100)	268.23 (100)
	gef.	210.19 (100)	268.23 (100)

- Umsetzung von 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁

Eingesetzte Menge: 100 mg (0.63 mmol) 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁, 2.72 mg (0.03 mmol) LiBr, 5 mL Styroloxid.

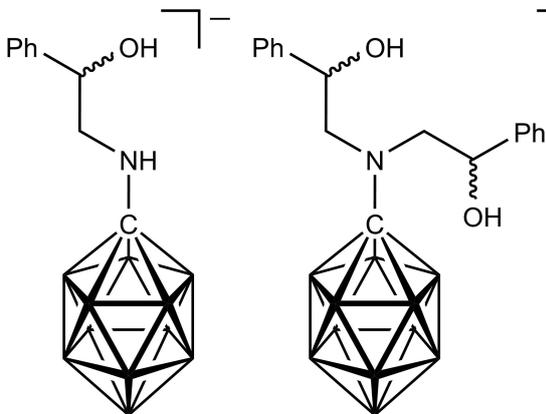
Detektierte Produkte:		ESI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):	
		(1) + H ⁺	(2) + H ⁺
 <p>(1) (2)</p>	ber.	280.26 (100), 279.26 (89), 278.27 (74), 281.26 (40)	400.32 (100), 399.32 (89), 398.32 (74), 401.31 (40), 397.33 (32).
	gef.	280.26 (100), 279.26 (91), 278.27 (75), 281.26 (39)	400.32 (100), 399.32 (87), 398.32 (76), 401.31 (39), 397.33 (31)

Eingesetzte Menge: 100 mg (0.63 mmol) 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₀, 2.72 mg (0.03 mmol) LiBr, 5 mL Propylenoxid.

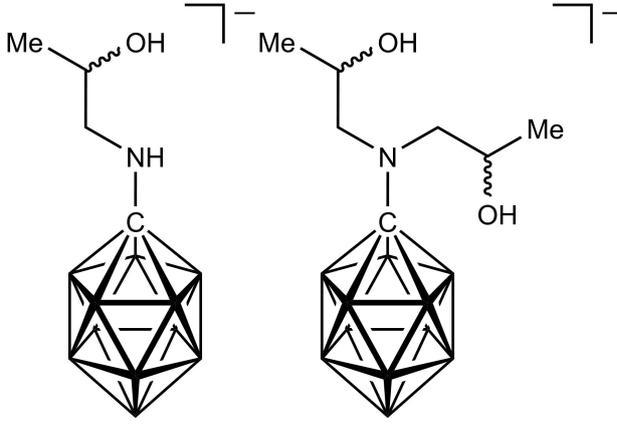
Detektierte Produkte:	ESI-MS <i>m/z</i> (Isotopenhäufigkeit):	
	(1) + H ⁺	(2) + H ⁺
 (1) (2)	ber.	218.24 (100), 276.29 (100), 217.25 (89), 275.29 (99), 216.25 (66), 274.29 (66), 219.24 (40) 277.28 (40), 273.30 (32)
	gef.	218.24 (100), 276.29 (100), 217.25 (90), 275.29 (97), 216.25 (66), 274.29 (65), 219.24 (41) 277.28 (41), 273.30 (33)

- Umsetzung von K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]

Eingesetzte Menge: 500 mg (2.53 mmol) K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁], 10.6 mg (0.12 mmol) LiBr, 5 mL Styroloxid.

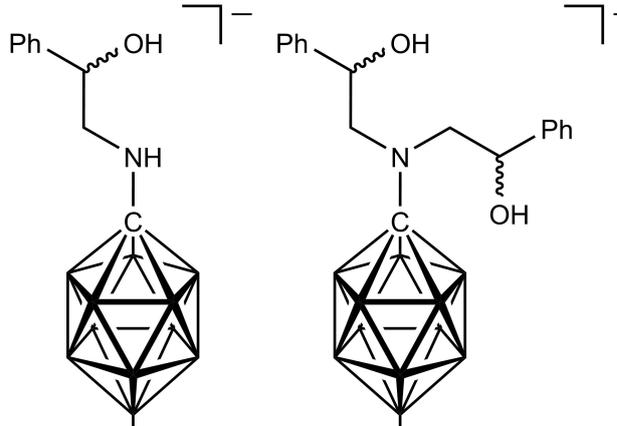
Detektierte Produkte:	ESI-MS <i>m/z</i> (Isotopenhäufigkeit):	
	(1) + H ⁺	(2) + H ⁺
 (1) (2)	ber.	278.27 (100), 398.33 (100), 277.28 (71), 397.33 (75), 279.27 (44), 399.33 (44), 279.27 (37), 396.34 (37), 280.26 (30) 399.33 (37), 400.32 (30).
	gef.	278.27 (100), 398.33 (100), 279.27 (80), 399.33 (78), 277.28 (75), 397.33 (74), 276.28 (38). 396.34 (37).

Eingesetzte Menge: 500 mg (2.53 mmol) $K[1-H_2N-closo-CB_{11}H_{11}]$, 10.6 mg (0.12 mmol) LiBr, 5 mL Propylenoxid.

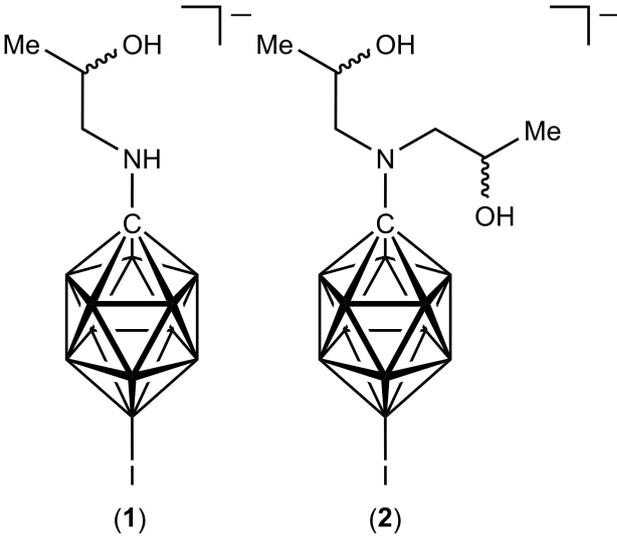
Detektierte Produkte:	ESI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):	
	(1) + H ⁺	(2) + H ⁺
 <p>(1) (2)</p>	ber.	217.25 (100), 275.29 (100), 216.26 (90), 273.30 (93), 215.26 (89), 274.30 (90), 218.25 (37), 272.31 (41), 216.26 (34) 276.29 (37), 274.40 (34)
	gef.	216.26 (100), 274.30 (100), 217.25 (79), 275,29 (80), 215.26 (75), 273.30 (73), 214.26 (38) 272.31 (37).

- Umsetzung von $Cs[1-H_2N-12-I-closo-CB_{11}H_{10}]$

Eingesetzte Menge: 400 mg (0.96 mmol) $Cs[1-H_2N-12-I-closo-CB_{11}H_{10}]$, 4.17 mg (0.05 mmol) LiBr, 5 mL Styroloxid.

Detektierte Produkte:	ESI-MS m/z (Isotopenhäufigkeit):	
	(1) + H ⁺	(2) + H ⁺
 <p>(1) (2)</p>	ber.	405.16 (100), 524.23 (100), 403.17 (93), 523.23 (75), 404.17 (90), 525.22 (44), 402.18 (46), 522.23 (37), 406.16 (37), 525.22 (37), 404.17 (34) 526.22 (30)
	gef.	404.17 (100), 525.22(100), 403.17 (81), 524.23 (79), 405.17 (79), 526.22 (39) 402.18 (42)

Eingesetzte Menge: 400 mg (0.96 mmol) Cs[1-H₂N-12-I-*closo*-CB₁₁H₁₀], 4.17 mg (0.05 mmol) LiBr, 5 mL Propylenoxid.

Detektierte Produkte:	ESI-MS <i>m/z</i> (Isotopenhäufigkeit):	
	(1) + H ⁺	(2) + H ⁺
 <p>(1) (2)</p>	ber.	343.15 (100), 401.19 (100), 341.16 (93), 399.20 (90), 342.15 (90), 398.20 (41), 340.16 (41), 402.19 (37), 344.15 (37), 400.20 (34) 342.15 (34)
	gef.	342.15 (100), 400.19 (100), 343.15 (78), 401.19 (80), 341.16 (71), 399.20 (77), 340.16 (37) 398.20 (41)

- **Umsetzung von Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]**

Eingesetzte Menge: 400 mg (0.24 mmol) Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁], 1.04 mg (0.01 mmol) LiBr, 5 mL Styroloxid.

Keine Umsetzung beobachtbar.

Eingesetzte Menge: 400 mg (0.24 mmol) Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁], 1.04 mg (0.01 mmol) LiBr, 5 mL Propylenoxid.

Keine Umsetzung beobachtbar.

- **Umsetzung von [nBu₄N][1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁]:**

Eingesetzte Menge: 150 mg (0.37 mmol) [nBu₄N][1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁], 1.63 mg (0.02 mmol) LiBr, 5 mL Styroloxid.

Keine Umsetzung beobachtet.

Eingesetzte Menge: 150 mg (0.37 mmol) [*n*Bu₄N][1-H₃N-*c/oso*-B₁₂H₁₁], 1.63 mg (0.02 mmol)

LiBr, 5 mL Propylenoxid.

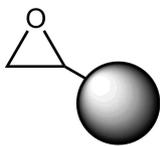
Keine Umsetzung beobachtet.

6.4 Synthese von modifizierten Chromatographiematerialien

6.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von Amin-funktionalisierten Adamantan- und *clos*-Borcluster-Derivaten mit Eshmun[®]_{Epoxy} Materialien

Das Eshmun[®]_{Epoxy} Material (5 g, trocken, Dichte an Epoxy-Funktionen auf der Oberfläche: 554 $\mu\text{eq g}^{-1}$) wurde mit Wasser (2 L) gewaschen. Anschließend wurde das nutschenfeuchte Material in einen 500 mL 3-Halskolben, der mit einem KPG-Rührer versehen war, überführt und in Wasser (150 mL) suspendiert. Das jeweilige Amin-Derivat (5.07 mmol, 0.020 mol L⁻¹) und Lithiumbromid (436 mg, 5.07 mmol) wurden in Wasser (100 mL) gelöst und bei 60 °C hinzugegeben. Die Suspension wurde vier Stunden bei 120 U min⁻¹ gerührt und anschließend abfiltriert. Danach wurde das Material mit Wasser (1 L) und 60 °C warmen Wasser (500 mL) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

- Eshmun[®]_{Epoxy} Startmaterial

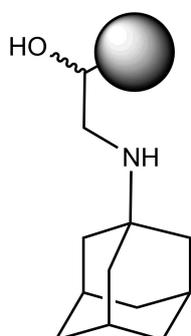


Elementaranalyse: Gefunden: C, 57.58; H, 8.50; N, 10.51%.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3420 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2934 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2866 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

6.4.1.1 Synthese von Adamantan- und *closo*-Borcluster Eshmuno[®]_{Epoxy} Materialien

- Eshmuno[®]_{Epoxy}-Adamantan



Eingesetzte Menge: 766 mg 1-H₂N-C₁₀H₁₅ (5.07 mmol).

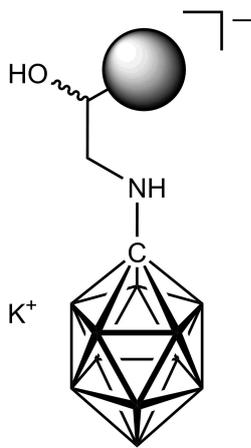
Elementaranalyse: Gefunden: C, 58.50; H, 8.74; N, 10.14%.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3420 (m, ν (O-H)), 2934 (s, ν (C-H)), 2866 (m, ν (C-H)), 2860 (m, ν (C-H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.1.1.1: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 mit Adamantan modifizierten Eshmuno[®]_{Epoxy} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.674 \pm 1.010 mg mL ⁻¹						
Eshmuno [®] _{Epoxy} - Adamantan	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	23.23	11.78	15.20	11.78	14.51	11.78
Gemessene Absorptionen	0.110	0.406	0.158	0	0.155	0
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.165	0.609	0.237	0	0.232	0
Protein pro Säule ^[c]	3.83	7.17	3.60	0	3.37	0
Aufgetragenes Protein ^[c]	13.55		5.44		4.74	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	7.30		0		0	
Wiederfindungsrate	81%		66%		71%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- Eshmuno[®]Epoxy-Carba

Eingesetzte Menge: 1.00 g K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] (5.07 mmol).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta = -13.8$ (s, 11B) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 54.66; H, 8.36; N, 10.21; B, 2.38%.

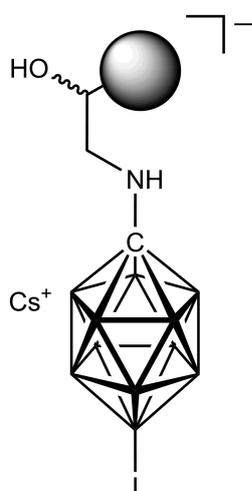
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3420$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2934 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2866 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2553 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.1.1.2: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]Epoxy Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.616 \pm 0.924 mg mL ⁻¹						
Eshmuno [®] Epoxy-Carba	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	24.75	11.78	21.12	11.78	19.21	11.78
Gemessene Absorptionen	0.102	0.302	0.147	0.196	0.136	0.137
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.153	0.453	0.220	0.295	0.204	0.205
Protein pro Säule ^[c]	3.78	5.33	4.65	3.47	3.92	2.41
Aufgetragenes Protein ^[c]	13.79		10.44		8.67	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	5.43		3.53		2.45	
Wiederfindungsrate	66%		78%		73%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- Eshmuno[®]Epoxy-Iodcarba



Eingesetzte Menge: 2.11 g (5.07 mmol) Cs[1-H₂N-12-I-*closo*-CB₁₁H₁₀].

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta = -12.4$ (s, 11B, B2–12), -19.4 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 54.37; H, 8.16; N, 11.35; B, 1.91%.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3420$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2934 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2866 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2565 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.1.1.3: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit 12-Iod-Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]Epoxy Materials.

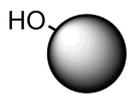
Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.766 ± 1.148 mg mL ⁻¹						
Eshmuno [®] Epoxy-Iodcarba	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	18.09	11.78	12.95	11.78	12.08	11.78
Gemessene Absorptionen	0.048	0.241	0.066	0.061	0.070	0.024
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.072	0.361	0.098	0.091	0.105	0.036
Protein pro Säule ^[c]	1.30	4.26	1.27	1.08	1.27	0.42
Aufgetragenes Protein ^[c]	9.49		3.59		2.59	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	4.33		1.10		0.43	
Wiederfindungsrate	59%		65%		65%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mgmL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

6.4.2 Allgemeine Vorschrift zur Graft-Polymerisation auf Eshmuno®

Die durchgeführten Synthesen wurden analog zu den bereits in der Literatur beschriebenen Synthesen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.^[94] Das in 20% ethanolischer wässriger Lösung gelagerte Eshmuno® Material wurde abfiltriert und mit Wasser (2 L) gewaschen. Anschließend wurde das Eshmuno® Material in Wasser (50 mL) für einen Tag gelagert. Nach 24 Stunden wurde das Eshmuno® Material abfiltriert und in einen 500 mL 3-Halskolben, der mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Stickstoffaufsatz versehen war, überführt. Das zu polymerisierende Allyl-Derivat (5.00 mmol, 0.020 mol L⁻¹) wurde in Lösemittel (180 mL) gelöst und zu dem Eshmuno® Material gegeben. Die Starterlösung, bestehend aus Ammoniumcer(IV)-nitrat (850 mg, 1.55 mmol), konzentrierter Salpetersäure (631 mg, 0.417 mL, 10.0 mmol) und Wasser (70 mL), wurde unter starkem Rühren schnellstmöglich hinzugegeben. Anschließend wurde die Suspension vier Stunden bei 30 °C und 120 U min⁻¹ gerührt. Das Eshmuno® Material wurde abfiltriert, gewaschen (Wasser (3 × 250 mL), 1 M Schwefelsäure und 0,2 M Ascorbinsäure (8 × 250ml), Wasser (3 × 250 mL), 60 °C warmes Wasser (10 × 250 ml), Wasser (2 × 250 mL), 1 M Natriumhydroxid-Lösung (2 × 250 mL), Wasser (2 × 250 ml), 70% ethanolische wässrige Lösung (2 × 250 ml), Wasser (2 × 250 ml), 20% ethanolische wässrige Lösung, versetzt mit 150 mM Natriumchlorid (2 × 250 ml)) und in einer 20% ethanolische wässrige Lösung, versetzt mit 150 mM Natriumchlorid, gelagert.

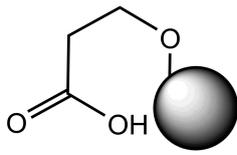
- Eshmuno® Startmaterial



Elementaranalyse: Gefunden: C, 53.47; H, 7.87; N, 10.98%.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

6.4.2.1 Synthese von Eshmuno[®]_{COO}



- **Eshmuno[®]_{COO-200}**

Eingesetzte Mengen: 1.19 g Acrylsäure (16.5 mmol), 250 mL Eshmuno[®].

Elementaranalyse: Gefunden: C, 55.89; H, 8.51; N, 11.82%.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Carbonsäuredichte: 198 $\mu\text{eq g}^{-1}$

- **Eshmuno[®]_{COO-700}**

Eingesetzte Mengen: 3.96 g Acrylsäure (55.0 mmol), 250 mL Eshmuno[®].

Elementaranalyse: Gefunden: C, 56.98; H, 8.44; N, 11.73%.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Carbonsäuredichte: 679 $\mu\text{eq g}^{-1}$

- **Eshmuno[®]_{COO-1000}**

Eingesetzte Mengen: 5.94 g Acrylsäure (82.5 mmol), 250 mL Eshmuno[®].

Elementaranalyse: Gefunden: C, 56.03; H, 8.25; N, 10.89%.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Carbonsäuredichte: 1053 $\mu\text{eq g}^{-1}$

- Eshmuno[®]COO-2400

Eingesetzte Mengen: 15.9 g Acrylsäure (220 mmol), 250 mL Eshmuno[®].

Elementaranalyse: Gefunden: C, 55.89; H, 8.51; N, 11.82%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O–H)), 2935 (s, ν (C–H)), 2865 (m, ν (C–H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm^{-1} .

Carbonsäuredichte: 2366 $\mu\text{eq g}^{-1}$

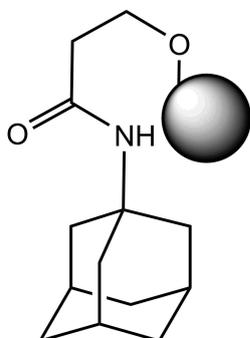
Tabelle 6.4.2.1.1: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des nicht modifizierten Eshmuno[®]COO Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: $0.626 \pm 0.938 \text{ mg mL}^{-1}$						
Eshmuno [®] COO	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	12.12	10.78	11.76	10.98	11.80	10.96
Gemessene Absorptionen	0.137	0/0	0.131	0/0	0.129	0/0
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.205	0	0.196	0	0.193	0
Protein pro Säule ^[c]	2.48	0	2.30	0	2.27	0
Aufgetragenes Protein ^[c]	2.16		1.82		1.86	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	0		0		0	
Wiederfindungsrate	100%		100%		100%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL^{-1} [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

6.4.2.2 Synthese von polymerisierten Adamantan- und *closo*-Borcluster-Eshmuno® Materialien

- Eshmuno® Adamantan



Eingesetztes Lösemittel: 180 mL Wasser.

Eingesetzte Menge: 1.03 g 1-H₃C₂C(O)HN-C₁₀H₁₅ (5.00 mmol, 0.020 mol l⁻¹), 40 mL Eshmuno®.

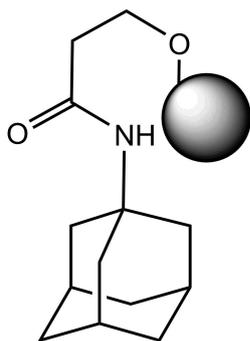
Elementaranalyse: Gefunden: C, 58.38; H, 8.34; N, 11.40%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O-H)), 2935 (s, ν (C-H)), 2910 (m, ν (C-H)), 2865 (m, ν (C-H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.2.2.1: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit Adamantan modifizierten Eshmuno® Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.674 \pm 1.010 mg mL ⁻¹						
Eshmuno® Adamantan	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	18.69	11.78	13.26	11.78	12.99	11.78
Gemessene Absorptionen	0.085	0	0.124	0	0.118	0/0
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.127	0	0.186	0	0.177	0
Protein pro Säule ^[c]	2.38	0	2.47	0	2.30	0
Aufgetragenes Protein ^[c]	8.96		3.48		3.20	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	0		0		0	
Wiederfindungsrate	26%		71%		72%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mgmL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.



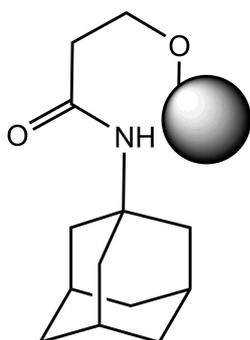
Eingesetztes Lösemittel: 180 mL Ethanol.

Eingesetzte Menge: 1.03 g 1-H₃C₂C(O)HN-C₁₀H₁₅ (5.00 mmol, 0.020 mol L⁻¹), 40 mL Eshmuno®.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 54.72; H, 8.04; N, 11.63%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O–H)), 2935 (s, ν (C–H)), 2865 (m, ν (C–H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Keine Reaktion beobachtbar.



Eingesetztes Lösemittel: 105 mL Wasser und 75 mL Tertbutanol.

Eingesetzte Menge: 1.03 g 1-H₃C₂C(O)HN-C₁₀H₁₅ (5.00 mmol, 0.020 mol L⁻¹), 40 mL Eshmuno®.

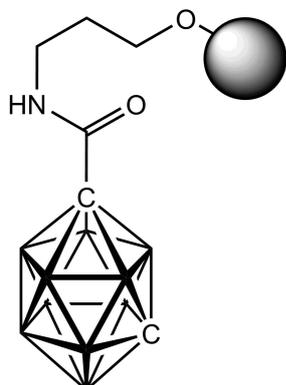
Elementaranalyse: Gefunden: C, 62.22; H, 8.49; N, 10.37%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O–H)), 2935 (s, ν (C–H)), 2906 (m, ν (C–H)), 2865 (m, ν (C–H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.2.2.2: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit Adamantan modifizierten Eshmuno® Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.674 \pm 1.010 mg mL ⁻¹						
Eshmuno® Adamantan	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	26.55	11.78	12.74	11.78	12.99	11.78
Gemessene Absorptionen	0.125	0	0.125	0	0.118	0
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.187	0	0.187	0	0.177	0
Protein pro Säule ^[c]	4.98	0	2.39	0	2.30	0
Aufgetragenes Protein ^[c]	16.91		2.95		3.20	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	0		0		0	
Wiederfindungsrate	29%		81%		72%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- Eshmuno[®] Dicarba


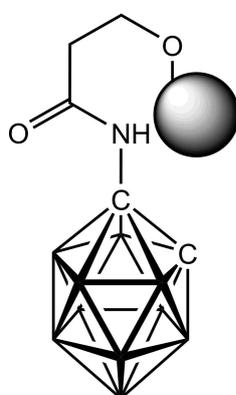
Eingesetztes Lösemittel: 180 mL Wasser.

Eingesetzte Menge: 1.13 g 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ (5.00 mmol, 0.020 mol L⁻¹), 40 mL Eshmuno[®].

Elementaranalyse: Gefunden: C, 53.59; H, 7.97; N, 11.85%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O–H)), 2935 (s, ν (C–H)), 2865 (m, ν (C–H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Keine Reaktion beobachtbar.



Eingesetztes Lösemittel: 105 mL Wasser und 75 mL Tertbutanol.

Eingesetzte Menge: 1.13 g 1-H₃C₂C(O)HN-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (5.00 mmol, 0.020 mol L⁻¹), 40 mL Eshmuno[®].

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta = -13.7$ (s, 10B, B3–12) ppm.

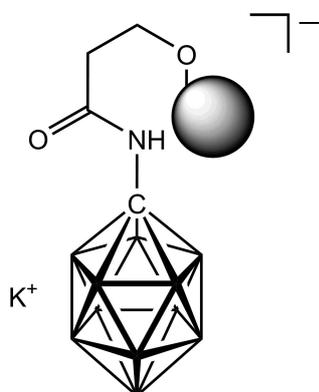
Elementaranalyse: Gefunden: C, 54.06; H, 8.64; N, 11.66; B, 1.47%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O–H)), 2935 (s, ν (C–H)), 2865 (m, ν (C–H)), 2591 (m, ν (B–H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.2.2.3: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit Dicarba-*closo*-dodecaboran modifizierten Eshmuno[®] Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.664 \pm 0.954 mg mL ⁻¹						
Eshmuno [®] Dicarba	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	23.10	11.78	15.03	11.70	14.42	11.72
Gemessene Absorptionen	0.051	0.076	0.059	0.018	0.059	0.016
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.076	0.114	0.088	0.026	0.088	0.024
Protein pro Säule ^[c]	1.77	1.33	1.33	0.31	1.28	0.28
Aufgetragenes Protein ^[c]	12.66		4.97		4.39	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	1.36		0.31		0.29	
Wiederfindungsrate	25%		33%		36%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- Eshmun[®] Carba

Eingesetztes Lösemittel: 180 mL Wasser.

Eingesetzte Menge: 1.13 g $K[1-H_3C_2(O)HN-closo-CB_{11}H_{11}]$ (5.00 mmol, 0.020 mol L⁻¹), 40 mL Eshmun[®].

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{rot} = 15$ kHz): $\delta = -14.0$ (s, 11B, B2–12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 50.88; H, 7.95; N, 10.24; B, 1.09%.

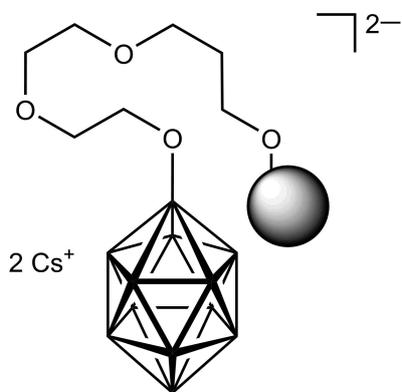
IR (ATR) : $\tilde{\nu} = 3419$ (m, $\nu(O-H)$), 2935 (s, $\nu(C-H)$), 2865 (m, $\nu(C-H)$), 2547 (m, $\nu(B-H)$), 1687 (m, $\nu(C=O)$), 1488 (m, $\nu(C=C)$) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.2.2.4: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmun[®] Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.674 \triangleq 1.010 mg mL ⁻¹						
Eshmun [®] Carba	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	23.68	11.78	18.83	11.78	17.48	11.78
Gemessene Absorptionen	0.092	0.541	0.118	0.166	0.127	0.117
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.138	0.811	0.177	0.249	0.190	0.175
Protein pro Säule ^[c]	3.27	9.55	3.33	2.93	3.33	2.07
Aufgetragenes Protein ^[c]	14.01		9.10		7.74	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	9.73		2.99		2.10	
Wiederfindungsrate	92%		69%		70%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- Eshmuno[®] Dodeca



Eingesetztes Lösemittel: 180 mL Wasser.

Eingesetzte Menge Allyl-Derivat: 2.75 g Cs₂[1-H₅C₃O(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] (5.00 mmol, 0.020 mol L⁻¹), 40 mL Eshmuno[®].

Elementaranalyse: Gefunden: C, 53.78; H, 7.69; N, 11.19%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O-H)), 2935 (s, ν (C-H)), 2865 (m, ν (C-H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Keine Reaktion beobachtbar.

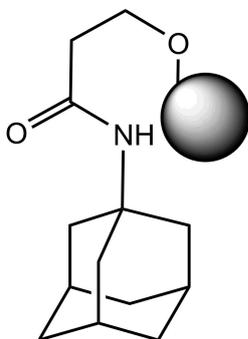
6.4.3 Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von Amin-funktionalisierten Adamantan- und *closo*-Borcluster-Derivaten mit Eshmun[®]_{COO} Materialien

Die im folgenden dargestellten Synthesen wurden analog zu den in der Literatur beschriebenen Synthesen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.^[94]

- 5 mL-Eshmun[®]_{COO}-Gel Ansätze

Das in 20% ethanolischer wässriger Lösung, versetzt mit Natriumchlorid (150 mM), gelagerte Eshmun[®]_{COO} Material (300 µeq g⁻¹) wurde abfiltriert und mit Wasser (2 L) gewaschen. Anschließend wurde das Eshmun[®]_{COO} Material (5 mL Gelhöhe) in Wasser (25 mL) gelagert. Nach 24 Stunden wurde das Eshmun[®]_{COO} Material abfiltriert und in einen 250 mL Rundkolben überführt. Das Amin-Derivat wurde in Wasser (100 mL) gelöst und zu dem Eshmun[®]_{COO} Material gegeben. Die Suspension wurde 17 Stunden geschüttelt, auf 60 °C geheizt und zu Beginn mit EDC versetzt. Nach drei Stunden wurde erneut EDC hinzugegeben. Das Eshmun[®]_{COO} Material wurde abfiltriert, gewaschen (Wasser (4 × 50 mL), 1 M Natriumchlorid-Lösung (3 × 50 mL), 0.1 M Natriumphosphatpuffer (pH = 7) (4 × 50 mL), 20% ethanolische wässrige Lösung, versetzt mit Natriumchlorid (150 mM) (2 × 50 mL)) und in einer 20% ethanolisch wässrigen Lösung, versetzt mit Natriumchlorid (150 mM), gelagert.

- Eshmun[®]_{COO}-Adamantan



Eingesetzte Mengen: 766 mg 1-H₂N-C₁₀H₁₅ (5.00 mmol), 1.00 g + 1.00 g EDC (5.22 mmol + 5.22 mmol).

Elementaranalyse: Gefunden: C, 55.84; H, 8.78; N, 13.59%.

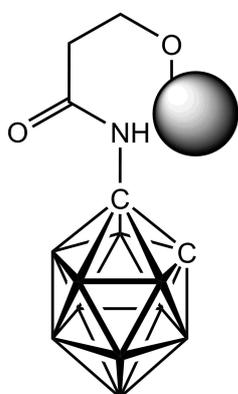
IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O-H)), 2935 (s, ν (C-H)), 2865 (m, ν (C-H)), 2860 (w, ν (C-H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.3.1.1: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit Adamantan modifizierten Eshmuno[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: $0.674 \pm 1.010 \text{ mg mL}^{-1}$						
Eshmuno [®] _{COO} - Adamantan	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	11.83	11.02	11.93	11.04	11.82	11.04
Gemessene Absorptionen	0.111	0	0.116	0	0.111	0
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.166	0	0.174	0	0.166	0
Protein pro Säule ^[c]	1.97	0	2.07	0	1.96	0
Aufgetragenes Protein ^[c]	1.88		1.98		1.88	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	0		0		0	
Wiederfindungsrate	100%		100%		100%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL^{-1} [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- Eshmuno[®]_{COO}-Cicarba

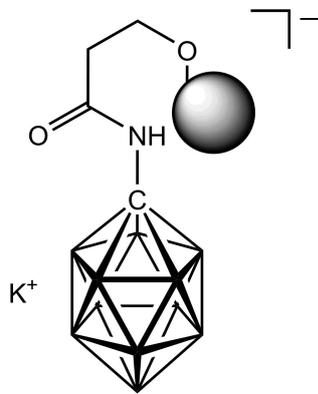


Eingesetzte Menge: 0.80 g 1-H₂N-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (5.00 mmol), 1.00 g + 1.00 g EDC (5.22 mmol + 5.22 mmol).

Elementaranalyse: Gefunden: C, 53.59; H, 7.97; N, 11.85%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Keine Reaktion beobachtbar.

- Eshmuno[®]COO-Carba

Eingesetzte Mengen: 1.00 g K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]

(5.00 mmol), 1.00 g + 1.00 g EDC (5.22 mmol + 5.22 mmol).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14.5$ kHz): $\delta = -13.6$ (s, 11B, B1–11) ppm.

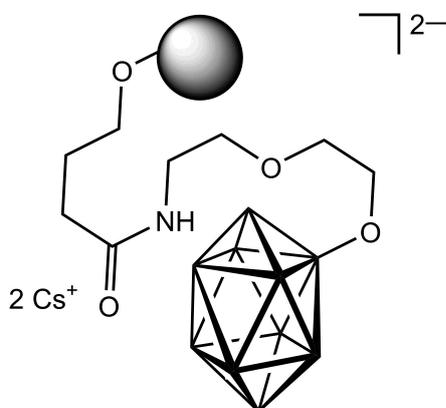
Elementaranalyse: Gefunden: C, 52.76; H, 7.87; N, 11.48; B, 1.34%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu} = 3419$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2538 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Tabelle 6.4.3.1.2: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]COO Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: $0.674 \pm 1.010 \text{ mg mL}^{-1}$						
Eshmuno [®] COO-Carba	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	14.81	11.01	14.37	11.00	14.13	11.03
Gemessene Absorptionen	0.122	0.073	0.130	0	0.114	0
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.182	0.109	0.195	0	0.171	0
Protein pro Säule ^[c]	2.70	1.20	2.80	0	2.42	0
Aufgetragenes Protein ^[c]	4.68		4.27		4.04	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	1.23		0		0	
Wiederfindungsrate	83%		66%		60%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL^{-1} [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- Eshmuno[®]_{B10-300}


Eingesetzte Menge: 2.38 g Cs₂[2-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₀H₉] (5.00 mmol), 1.00 g + 1.00 g EDC (5.22 mmol + 5.22 mmol).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14$ kHz): $\delta = 6.6$ (s, 1B, B2), -1.8 (s, 2B, B1,10), -25.1 (s, 7B, B3,5,7,8), -31.4 (s, B4,6,9) ppm.

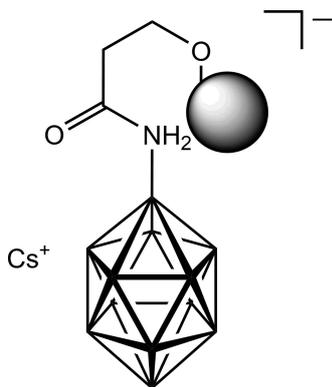
Elementaranalyse: Gefunden: C, 53.16; H, 8.54; N, 13.32; B, 0.57%.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3419$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2453 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

Tabelle 5.4.3.1.3: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Decaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.636 \pm 0.954 mg mL ⁻¹						
Eshmuno [®] _{B10-300}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	16.30	11.85	16.68	11.90	16.84	11.95
Gemessene Absorptionen	0.084	0.225	0.081	0.223	0.082	0.223
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.125	0.328	0.121	0.331	0.122	0.334
Protein pro Säule ^[c]	2.04	3.89	2.01	3.94	2.06	4.00
Aufgetragenes Protein ^[c]	6.18		6.54		6.89	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	3.96		4.02		4.07	
Wiederfindungsrate	96%		91%		90%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

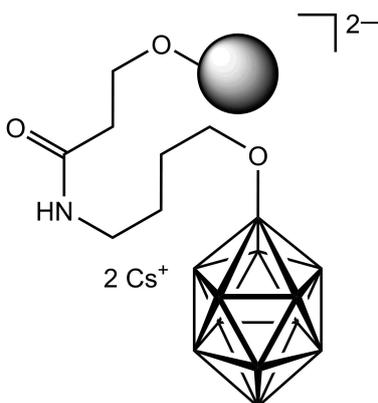
- Eshmuno[®] B12-300

Eingesetzte Menge: 1.89 g Cs[1-H₃N-*closo*-B₁₂H₁₁] (6.51 mmol), 1.30 g + 1.30 g EDC (6.78 mmol + 6.78 mmol), Eshmuno[®] COO-700.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 53.59; H, 7.97; N, 11.85%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O-H)), 2935 (s, ν (C-H)), 2865 (m, ν (C-H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Keine Reaktion beobachtbar.



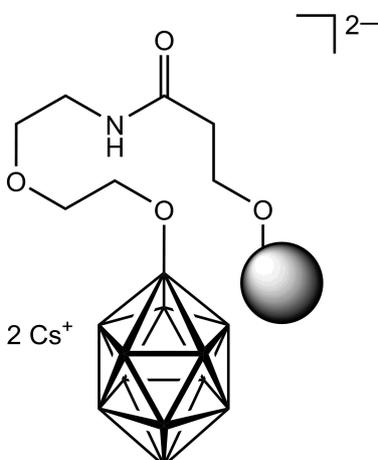
Eingesetzte Mengen: 3.22 g Cs₂[1-H₂N(CH₂)₄O-*closo*-B₁₂H₁₁] (6.51 mmol), 1.30 g + 1.30 g EDC (6.78 mmol + 6.78 mmol), Eshmuno[®] COO-700.

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14$ kHz): δ = 6.3 (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10 B, B2-11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 53.51; H, 8.63; N, 11.54; B, 1.66%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O-H)), 2935 (s, ν (C-H)), 2865 (m, ν (C-H)), 2576 (m, ν (B-H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Dynamische Bindungskapazität: nicht messbar



Eingesetzte Mengen: 2.50 g Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] (5.00 mmol), 1.00 g + 1.00 g EDC (5.22 mmol + 5.22 mmol).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14$ kHz): δ = 6.3 (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10 B, B2-11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

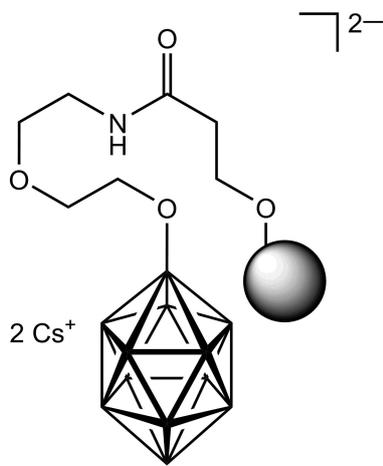
Elementaranalyse: Gefunden: C, 54.49; H, 8.54; N, 12.04; B, 0.64%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, ν (O-H)), 2935 (s, ν (C-H)), 2865 (m, ν (C-H)), 2576 (m, ν (B-H)), 1687 (m, ν (C=O)), 1488 (m, ν (C=C)) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.3.1.4: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: $0.636 \pm 0.954 \text{ mg mL}^{-1}$						
Eshmuno [®] _{B12-300}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	18.50	11.78	18.62	11.81	18.76	11.83
Gemessene Absorptionen	0.069	0.345	0.065	0.353	0.064	0.346
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.103	0.516	0.097	0.522	0.096	0.517
Protein pro Säule ^[c]	1.90	6.08	1.81	6.17	1.80	6.12
Aufgetragenes Protein ^[c]	8.28		8.39		8.52	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	6.20		6.17		6.12	
Wiederfindungsrate	97%		95%		93%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL^{-1} [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- 50 mL-Eshmuno[®]COO-Gel Ansätze

Das in 20% ethanolischer wässriger Lösung, versetzt mit Natriumchlorid (150 mM), gelagerte Eshmuno[®]COO Material wurde abfiltriert und mit Wasser (2 L) gewaschen. Anschließend wurde das Eshmuno[®]COO Material (50 mL Gelhöhe) in Wasser (250 mL) 24 Stunden gelagert. Das Eshmuno[®]COO Material wurden erneut mit Wasser (3 x 500 mL) gewaschen. In einem 1-L Dreihalskolben wurde das nutschenfeuchte Eshmuno[®]COO Material mit Wasser (100 mL) suspendiert. Das Amin-Derivat und EDC wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei 60 °C und einer Drehzahl von 115 U min⁻¹ drei Stunden gerührt. Anschließend wurde erneut EDC hinzugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 17 Stunden bei 60 °C und 115 U min⁻¹ gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, der Rückstand gewaschen (Wasser (4 x 50 mL), 1 M Natriumchlorid-Lösung (3 x 50mL), 0.1 M Natriumphosphatpuffer (pH = 7) (4 x 50 mL), 20% ethanolische wässrige Lösung, versetzt mit 150mM Natriumchlorid (150 mM) (2 x 50 mL)) und in einer 20% ethanolisch wässrige Lösung, versetzt mit Natriumchlorid (150 mM), gelagert.

- **Eshmuno[®]_{B12-200}**

Eingesetzte Mengen: 1.25 g Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] (2.41 mmol), 0.60 g + 0.60 g EDC (1.57 mmol + 1.57 mmol), 50 mL Eshmuno[®]_{COO} (200 µeq g⁻¹).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, ν_{rot} = 14.6 kHz): δ = 6.3 (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 53.80; H, 8.64; N, 11.59; B, 0.50%.

IR (ATR): ν̃ = 3419 (m, ν(O–H)), 2935 (s, ν(C–H)), 2865 (m, ν(C–H)), 2480 (vw, ν(B–H)), 1687 (m, ν(C=O)), 1488 (m, ν(C=C)) cm⁻¹.

Restcarbonsäuredichte: 54 µeq g⁻¹.

Tabelle 6.4.3.1.5: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.671 ± 1.005 mg mL ⁻¹						
Eshmuno [®] _{B12-200}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	13.18	11.02	12.74	11.03	12.71	11.03
Gemessene Absorptionen	0.139	0	0.155	0	0.157	0
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.208	0	0.232	0	0.235	0
Protein pro Säule ^[c]	2.75	0	2.96	0	2.98	0
Aufgetragenes Protein ^[c]	3.38		2.96		2.91	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	0		0		0	
Wiederfindungsrate	81%		100%		100%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- Eshmun[®]_{B12-700}

Eingesetzte Mengen: 3.32 g Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] (6.51 mmol), 2.24 g + 2.24 g EDC (5.90 mmol + 5.90 mmol), 50 mL Eshmun[®]_{COO} (700 µeq g⁻¹).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, ν_{rot} = 14.8 kHz): δ = 6.3 (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2-11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 52.99; H, 8.57; N, 11.24; B, 1.33%.

IR (ATR): ν̃ = 3419 (m, ν(O-H)), 2935 (s, ν(C-H)), 2865 (m, ν(C-H)), 2480 (w, ν(B-H)), 1687 (m, ν(C=O)), 1488 (m, ν(C=C)) cm⁻¹.

Restcarbonsäuredichte: 158 µeq g⁻¹.

Tabelle 6.4.3.1.6: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmun[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.641 ± 0.961 mg mL ⁻¹						
Eshmun [®] _{B12-700}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	43.50	10.94	43.60	11.03	43.76	11.06
Gemessene Absorptionen	0.169	0.261 ^[d]	0.239	0.193 ^[d]	0.229	0.196 ^[d]
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.253	1.983	0.358	1.447	0.343	1.447
Protein pro Säule ^[c]	10.99	21.69	15.62	15.96	15.02	16.33
Aufgetragenes Protein ^[c]	32.37		32.46		32.62	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	22.09		16.25		16.63	
Wiederfindungsrate	100%		97%		96%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg, [d] Verdünnung 1 : 5.

- Eshmuno[®]_{B12-1000}

Eingesetzte Mengen: 6.56 g Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] (12.9 mmol), 4.50 g + 4.50 g EDC (11.8 mmol + 11.8 mmol), 50 mL Eshmuno[®]_{COO} (1000 µeq g⁻¹).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, ν_{rot} = 14.8 kHz): δ = 6.3 (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 50.28; H, 8.50; N, 10.71; B, 2.13%.

IR (ATR): ν̃ = 3419 (m, ν(O–H)), 2935 (s, ν(C–H)), 2865 (m, ν(C–H)), 2480 (m, ν(B–H)), 1687 (m, ν(C=O)), 1488 (m, ν(C=C)) cm⁻¹.

Restcarbonsäuredichte: 379 µeq g⁻¹.

Tabelle 5.4.3.1.7: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.663 ± 0.994 mg mL ⁻¹						
Eshmuno [®] _{B12-1000}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	87.46	11.78	87.03	11.78	96.61	11.78
Gemessene Absorptionen	0.046	0.376 ^[d]	0.052	0.368 ^[d]	0.049	0.353 ^[d]
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.069	5.592	0.078	5.517	0.073	5.292
Protein pro Säule ^[c]	6.03	65.88	6.78	64.99	7.10	62.34
Aufgetragenes Protein ^[c]	77.17		76.75		86.27	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	67.08		66.18		63.49	
Wiederfindungsrate	93%		94%		81%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg, [d] Verdünnung 1 : 10.

- Eshmun[®]_{B12-2400}

Eingesetzte Mengen: 11.5 g Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] (22.5 mmol), 7.90 g + 7.90 g EDC (20.6 mmol + 20.6 mmol), 50 mL Eshmun[®]_{COO} (2400 µeq g⁻¹).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, ν_{rot} = 14.8 kHz): δ = 6.3 (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 49.20; H, 8.53; N, 10.75; B, 2.22%.

IR (ATR): ν̃ = 3419 (m, ν(O–H)), 2935 (s, ν(C–H)), 2865 (m, ν(C–H)), 2480 (s, ν(B–H)), 1687 (m, ν(C=O)), 1488 (m, ν(C=C)) cm⁻¹.

Restcarbonsäuredichte: 940 µeq g⁻¹.

Tabelle 5.4.3.1.7: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmun[®]_{COO} Materials.

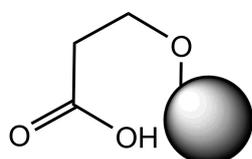
Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.663 ± 0.994 mg mL ⁻¹						
Eshmun [®] _{B12-2400}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	23.56	11.78	23.78	11.78	24.00	11.78
Gemessene Absorptionen	0.047	0.612	0.046	0.631	0.043	0.634
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.070	0.918	0.068	0.946	0.064	0.944
Protein pro Säule ^[c]	1.64	10.81	1.62	11.14	1.55	11.12
Aufgetragenes Protein ^[c]	13.66		13.88		14.09	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	11.01		11.35		11.32	
Wiederfindungsrate	91%		92%		90%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

6.4.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von modifizierten Materialien mit *closo*-Dodecaborat-Anionen

Schwerkraftsedimentiertes Material (5.00 mL) wurde mit Wasser (500 mL) gewaschen und in Wasser (25 mL) für 24 Stunden gelagert. Anschließend wurde das Material erneut mit Wasser (250 mL) gewaschen. Das nutschenfeuchte Gel wurde mit $\text{Cs}_2[1\text{-H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und Wasser (50 mL) in einem 100-mL Kolben vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Schütteln auf 60 °C erhitzt und EDC zugegeben. Nach drei Stunden wurde erneut EDC zugegeben und die Suspension 17 Stunden bei 60 °C geschüttelt. Das Material wurde abfiltriert, gewaschen (Wasser (4 × 50 mL), 1 M Natriumchlorid-Lösung (3 × 50 mL), 0.1 M Natriumphosphatpuffer (pH = 7) (4 × 50 mL), 20% ethanolische wässrige Lösung, versetzt mit Natriumchlorid (150 mM) (2 × 50 mL)) und in einer 20% ethanolisch wässrigen Lösung, versetzt mit Natriumchlorid (150 mM), gelagert.

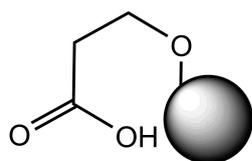
- Startmaterialien

Macro-Prep[®][119]

Elementaranalyse: Gefunden: C, 50.43; H, 7.62%.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2939 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1721 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1450 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1}

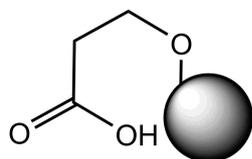
Carbonsäuredichte: 210 $\mu\text{eq g}^{-1}$.

Fractogel[®][118]

Elementaranalyse: Gefunden: C, 50.45; H, 7.71; N, 0.32%.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3434 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2941 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1723 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1450 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1}

Carbonsäuredichte: 550 $\mu\text{eq g}^{-1}$.

Sepharose[®][120]

Elementaranalyse: Gefunden: C, 42.04; H, 6.38%.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3436 (m, $\nu(\text{O-H})$), 2877 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1699 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1400 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1}

Carbonsäuredichte: 50 mg mL^{-1} .

6.4.4.1 Synthese von modifizierten Materialien mit *closo*-Dodecaborat-Anionen- Macro-Prep[®]_{B12}

Eingesetzte Mengen: 1.24 g Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] (2.42 mmol), 0.85 g + 0.85 g EDC (2.22 mmol + 2.22 mmol).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14.8$ kHz): $\delta = 6.3$ (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 53.06; H, 7.78; N, 1.22; B, 1.10%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu} = 3410$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2939 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2480 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1721 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1450 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.4.1.1: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Macro-Prep[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.670 \pm 1.004 mg mL ⁻¹						
Macro-Prep [®] _{B12}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	64.92	11.91	65.48	12.03	65.55	11.98
Gemessene Absorptionen	0.068	0.254 ^[d]	0.066	0.248 ^[d]	0.056	0.253 ^[d]
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.101	3.801	0.099	3.726	0.083	3.793
Protein pro Säule ^[c]	6.57	45.27	6.48	44.82	5.45	45.44
Aufgetragenes Protein ^[c]	55.35		55.91		55.98	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	46.09		45.64		46.27	
Wiederfindungsrate	94%		92%		91%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg [d] Verdünnung 1 : 10.

- **Fractogel[®]_{B12}**

Eingesetzte Mengen: 740 mg Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] (1.44 mmol), 0.55 g + 0.55 g EDC (1.32 mmol + 1.32 mmol).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14.8$ kHz): $\delta = 6.3$ (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 52.24; H, 7.80; N, 1.21; B, 0.51%.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3434$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2941 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2480 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1723 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1450 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.4.1.2: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Fractogel[®] Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.670 ± 1.004 mg mL ⁻¹						
Fractogel [®] _{B12}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	11.20	11.83	11.18	11.88	11.25	11.86
Gemessene Absorptionen	0.070	0	0.070	0	0.076	0
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.104	0	0.105	0	0.113	0
Protein pro Säule ^[c]	1.17	0	1.17	0	1.27	0
Aufgetragenes Protein ^[c]	1.70		1.37		1.44	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	0		0		0	
Wiederfindungsrate	69%		86%		89%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- Sepharose[®]_{B12}

Eingesetzte Mengen: 720 mg Cs₂[1-H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O-*closo*-B₁₂H₁₁] (1.40 mmol), 495 mg + 495 mg EDC (1.29 mmol + 1.29 mmol).

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14.8$ kHz): $\delta = 6.3$ (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 44.46; H, 6.97; N, 1.79; B, 1.57%.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3436$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2877 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2480 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1699 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1400 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

Tabelle 6.4.4.1.3: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Sepharose[®] Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.663 ± 0.994 mg mL ⁻¹						
Sepharose [®] _{B12}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	18.05	11.78	17.96	11.78	17.73	11.78
Gemessene Absorptionen	0.076	0.328	0.083	0.329	0.084	0.321
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.114	0.491	0.124	0.493	0.125	0.481
Protein pro Säule ^[c]	2.06	5.78	2.23	5.81	2.22	5.67
Aufgetragenes Protein ^[c]	8.18		8.09		7.86	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	4.89		5.92		5.77	
Wiederfindungsrate	96%		99%		100%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

6.4.5 Eintopfsynthese von modifizierten Chromatographiematerialien

Schwerkraftsedimentiertes Material (50 mL) wurde mit Wasser (3 × 500 mL) gewaschen und in Wasser (200 mL) für 24 Stunden gelagert. Anschließend wurde das Material erneut mit Wasser (250 mL) gewaschen. In einen 2L-3-Halskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer und Stickstoffaufsatz wurde das *clos*o-Dodecaborat-Anion entweder als Triethylammonium- oder Tetrabutylammonium-Salz, teilweise [*n*Bu₄N]Br und Na[BF₄] vorgelegt und in Dioxan (250 mL) suspendiert. Nach Zugabe von Salzsäure (4 M in Dioxan) wurde die Suspension auf 120 °C erwärmt und 24 Stunden bei 120 U min⁻¹ gerührt. Anschließend wurde 15 Minuten bei 50 °C Ammoniak-Gas durch die Lösungen geleitet und die Reaktionslösung zwölf Stunden auf 120 °C erwärmt. Überschüssiges Ammoniak-Gas wurde anschließend durch das Durchleiten von Stickstoff-Gas bei 80°C für 60 Minuten entfernt. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) und des Eshmuno[®]_{COO} Materials (1050 µeq g⁻¹) (50 mL Gel) , wurde der pH-Wert der Suspension auf 4.7 eingestellt. EDC wurde hinzugegeben und die Suspension wurde 17 Stunden bei 70°C bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 U min⁻¹ erwärmt. Nach drei Stunden wurde erneut EDC hinzugegeben. Das Material wurde anschließend abfiltriert, gewaschen (Wasser (4 × 50 mL), 1 M Natriumchlorid-Lösung (3 × 50mL), 0.1 M Natriumphosphatpuffer (pH = 7) (4 × 50 mL), 20% ethanolische wässrige Lösung, versetzt mit Natriumchlorid (150 mM) (2 × 50 mL)) und in einer 20% ethanolisch wässrigen Lösung, versetzt mit Natriumchlorid (150 mM), gelagert.

- 1. Beispiel

Eingesetzte Mengen: 4.36 g $[\text{HNEt}_3]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ (12.6 mmol), 8.93 g $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$ (27.7 mmol), 6.92 g $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (63.0 mmol), 16 mL (4 M in Dioxan) Salzsäure, 5.63 g + 5.63 g EDC (14.7 mmol + 14.7 mmol).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14.8$ kHz): $\delta = 6.3$ (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 56.85; H, 8.32; N, 11.98; B, 0.52%.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3419$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2481 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Restcarbonsäuredichte: 87 $\mu\text{eq g}^{-1}$.

Tabelle 6.4.5.1: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.666 ± 0.998 mg mL ⁻¹						
Eshmuno [®] _{B12}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	12.82	5.40	12.45	5.43	12.27	5.42
Gemessene Absorptionen	0.150	0.023	0.139	0.016	0.126	0.015
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.225	0.034	0.208	0.024	0.189	0.022
Protein pro Säule ^[c]	2.88	0.19	2.59	0.13	2.32	0.12
Aufgetragenes Protein ^[c]	2.99		2.62		2.44	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	0.19		0.13		0.12	
Wiederfindungsrate	100%		100%		100%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- 2. Beispiel

Eingesetzte Mengen: 8.72 g $[\text{HNEt}_3]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ (25.2 mmol), 17.9 g $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$ (55.5 mmol), 13.8 g $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (0.13 mol), 32 mL (4 M in Dioxan) Salzsäure, 5.63 g + 5.63 g EDC (14.7 mmol + 14.7 mmol).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14.8$ kHz): $\delta = 6.3$ (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 56.57; H, 8.37; N, 12.36; B, 0.82%.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3419$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2482 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

Restcarbonsäuredichte: 51 $\mu\text{eq g}^{-1}$.

Tabelle 6.4.5.2: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.666 ± 0.998 mg mL^{-1}						
Eshmuno [®] _{B12}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	12.82	5.44	12.73	11.78	12.59	11.78
Gemessene Absorptionen	0.150	0.023	0.138	0.015	0.130	0.016
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.225	0.034	0.207	0.023	0.195	0.024
Protein pro Säule ^[c]	2.88	0.19	2.63	0.27	2.45	0.28
Aufgetragenes Protein ^[c]	2.99		2.90		2.77	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	0.19		0.28		0.29	
Wiederfindungsrate	100%		100%		99%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL^{-1} [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- 3. Beispiel

Eingesetzte Mengen: 7.83 g [*n*Bu₄N]₂[*c/oso*-B₁₂H₁₂] (12.6 mmol), 6.92 g Na[BF₄] (63.0 mmol), 16 mL (4 M in Dioxan) Salzsäure, 5.63 g + 5.63 g EDC (14.7 mmol + 14.7 mmol).

Anstelle von Ammoniak-Gas wurde bei dieser Reaktion 25%-ige wässrige Ammoniak-Lösung (150 mL) verwendet.

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14.8$ kHz): $\delta = 6.3$ (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 56.94; H, 8.23; N, 12.22; B, 0.63%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu} = 3419$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2482 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

Restcarbonsäuredichte: 75 $\mu\text{eq g}^{-1}$.

Tabelle 6.4.5.3: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *c/oso*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmun[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.666 ± 0.998 mg mL ⁻¹						
Eshmun [®] _{B12}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	16.68	11.35	16.70	11.52	16.84	11.49
Gemessene Absorptionen	0.192	0.117	0.145	0.167	0.141	0.185
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.288	0.175	0.217	0.250	0.211	0.277
Protein pro Säule ^[c]	4.80	1.98	3.63	2.88	3.56	3.19
Aufgetragenes Protein ^[c]	6.84		6.86		7.01	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	2.02		2.93		3.25	
Wiederfindungsrate	99%		95%		96%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mgmL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- 4. Beispiel

Eingesetzte Mengen: 200 g [*n*Bu₄N]₂[*closo*-B₁₂H₁₂] (0.32 mol), 175 g Na[BF₄] (1.59 mol), 1.2 L Dioxan, 239 mL (4 M in Dioxan) Salzsäure, 50.0 g + 50.0 g EDC (0.13 mol + 0.13 mol).

Des Weiteren wurden 500 mL Gel des Eshmuno[®]_{COO} Materials verwendet.

¹¹B{¹H}-MAS-NMR (128.4 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14.8$ kHz): $\delta = 6.3$ (s, 1B, B1), -17.0 (s, 10B, B2–11), -22.8 (s, 1B, B12) ppm.

Elementaranalyse: Gefunden: C, 55.57; H, 8.47; N, 11.77; B, 1.21%.

IR (ATR) : $\tilde{\nu} = 3419$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2865 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2482 (m, $\nu(\text{B-H})$), 1687 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1488 (m, $\nu(\text{C=C})$) cm⁻¹.

Restcarbonsäuredichte: 140 $\mu\text{eq g}^{-1}$.

Tabelle 6.4.5.4: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des mit *closo*-Dodecaborat-Anionen modifizierten Eshmuno[®]_{COO} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: 0.649 \triangleq 0.973 mgmL ⁻¹						
Eshmuno [®] _{B12}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	32.06	11.72	31.64	11.70	31.38	11.70
Gemessene Absorptionen	0.151	0.846	0.190	0.689	0.178	0.685
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.226	1.268	0.285	1.033	0.267	1.027
Protein pro Säule ^[c]	7.26	14.86	9.01	12.09	8.37	12.02
Aufgetragenes Protein ^[c]	21.64		21.23		20.98	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	15.13		12.31		12.24	
Wiederfindungsrate	100%		99%		97%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

6.4.6 Verbesserung der Beladungs- und Elutionsbedingungen

6.4.6.1 Beladungsgeschwindigkeit

Die Verbesserung der Beladungsgeschwindigkeit erfolgte durch die Erhöhung der Flussrate von $0.254 \text{ mL min}^{-1}$ auf 1 mL min^{-1} . Die dynamischen Bindungskapazitätsmessungen erfolgte mit der erhöhten Beladungsgeschwindigkeit an dem Eshmuno[®]_{B12-1000}, Eshmuno[®]_{B12-2400} und Sepharose[®]_{B12} Material.

- Eshmuno[®]_{B12-1000}

Tabelle 6.4.6.1.1: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des Eshmuno[®]_{B12-1000} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: $0.666 \pm 0.998 \text{ mg mL}^{-1}$						
Eshmuno [®] _{B12-1000}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	84.90	11.81	84.82	11.82	84.14	11.83
Gemessene Absorptionen	0.042	0.358 ^[d]	0.048	0.346 ^[d]	0.042	0.343 ^[d]
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.063	5.367	0.071	5.187	0.063	5.142
Protein pro Säule ^[c]	5.35	63.39	6.04	61.32	5.30	60.83
Aufgetragenes Protein ^[c]	74.63		74.55		73.87	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	64.55		62.44		61.95	
Wiederfindungsrate	92%		90%		90%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL^{-1} [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg, [d] Verdünnung 1 : 10.

- **Eshmuno[®]_{B12-2400}**

Tabelle 6.4.6.1.2: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des Eshmuno[®]_{B12-2400} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: $0.663 \pm 0.994 \text{ mg mL}^{-1}$						
Eshmuno [®] _{B12-2400}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	18.86	11.80	19.52	11.87	19.63	11.90
Gemessene Absorptionen	0.031	0.613	0.035	0.422	0.028	0.427
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.046	0.613	0.052	0.632	0.041	0.640
Protein pro Säule ^[c]	0.88	7.24	1.01	7.50	0.81	7.62
Aufgetragenes Protein ^[c]	8.99		9.64		9.75	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	7.37		7.64		7.76	
Wiederfindungsrate	90%		88%		86%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL^{-1} [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

- **Sepharose[®]_{B12}**

Tabelle 6.4.6.1.2: Ausgewählte Messergebnisse der dynamischen Bindungskapazität für Run 1, 2 und 3 des Sepharose[®]_{B12} Materials.

Absorption/Konzentration der Albumin Fraktion V-Lösung: $0.663 \pm 0.994 \text{ mg mL}^{-1}$						
Sepharose [®] _{B12}	Run 1		Run 2		Run 3	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	20.20	11.78	16.73	11.91	16.56	11.91
Gemessene Absorptionen	0.058	0.260	0.070	0.256	0.072	0.262
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.087	0.390	0.105	0.383	0.107	0.392
Protein pro Säule ^[c]	1.76	4.59	1.76	4.56	1.78	4.67
Aufgetragenes Protein ^[c]	10.32		6.87		6.70	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	4.68		4.65		4.75	
Wiederfindungsrate	62%		92%		98%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL^{-1} [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg.

6.4.6.2 Elutionsbedingungen

- Statische Bindungsaffinitäten

Für die Verbesserung der Elutionsbedingungen wurden zuerst Messungen der statischen Bindungsaffinitäten des Eshmuno[®]_{B12-700} Materials durchgeführt. Hierbei wurde Gel (20 µL) mit 1 M Natriumhydroxid-Lösung (200 µL), der Elutions-Lösung (200 µL) und Puffer A (0.1 M Phosphatpuffer, pH = 7) (200 µL) gewaschen. Anschließend wurde das Gel mit einer Albumin Fraktion V-Lösung (1 mg L⁻¹)(200 µL) eine Stunde geschüttelt. Überschüssige Lösung wurde im Anschluss im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das beladene Eshmuno[®]_{B12-700} Material eine Stunde mit der Elutions-Lösung (200 µL) geschüttelt. Die Elutions-Lösung wurde im Anschluss durch zentrifugieren entfernt und UV-Vis-spektrometrisch vermessen.

- NaCl-Lösung (0.5 – 2 M)

Konzentration ^[a]	0.5	1.0	1.5	2.0
Absorption	0	0.61 ^[b]	0.23	0.27

[a] Konzentration in mol L⁻¹, [b] Messfehler, Wert wird nicht für die Auswertung berücksichtigt

- Ethanol-Lösung (25 – 100%)

Konzentration ^[a]	25%	50%	75%	100%
Absorption	0.04	0.50 ^[b]	0.04	0.10

[a] Prozentualer Gehalt von Ethanol in der wässrigen Lösung, [b] Wert wird nicht für die Auswertung berücksichtigt

- *i*-PrOH-Lösung (25 – 100%)

Konzentration ^[a]	25%	50%	75%	100%
Absorption	0	0.06	0.02	0.03

[a] Prozentualer Gehalt von Ethanol in der wässrigen Lösung

- pH-Wert (2 – 12)

pH-Wert	2	4	6	8	10	12
Absorption	0.01	0.01	0	0	0	0.32

- Imidazol-Lösung (1 – 2 M)

Konzentration ^[a]	1	2	3
Absorption	0.31	0.18	0.15

[a] Konzentration in mol L⁻¹

- **Dynamische Bindungskapazitäten**

Die Messungen der dynamischen Bindungskapazität mit verbesserten Elutionsbedingungen erfolgte an dem Eshmuno®_{B12-1000} Material mit verbesserter Flussrate von 1 mL min⁻¹. Hierbei wurden die Elutions-Lösungen mit einer Zusammensetzung von 3 M NaCl und 3 M NaCl versetzt mit 100 mM TRIS untersucht.

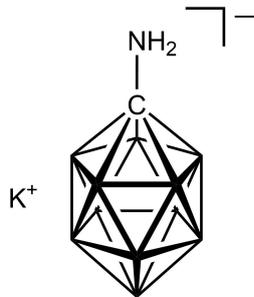
Tabelle 6.4.6.1.1: Ausgewählte Messergebnisse für Run 1, 2 und 3 des Eshmuno®_{B12-1000} Materials.

Eshmuno® _{B12-1000}	3 M NaCl		3 M NaCl + 100 mM TRIS	
	Waschung	Elution	Waschung	Elution
Messvolumen ^[a]	81.69	11.78	81.77	12.80
Gemessene Absorptionen	0.047	0.714 ^[d]	0.068	0.293 ^[e]
Konzentration Protein-Lösung ^[b]	0.070	2.139	0.101	4.333
Protein pro Säule ^[c]	5.70	25.20	8.28	55.46
Aufgetragenes Protein ^[c]	71.44		71.52	
Gebundenes Protein pro mL CV ^[c]	25.66		56.48	
Wiederfindungsrate	43%		89%	

[a] Messvolumen in mL [b] Konzentration der Protein Lösung in mg mL⁻¹ [c] Protein pro Säule, aufgetragenes Protein und gebundenes Protein pro mL CV in mg, [d] Verdünnung 1 : 1, [e] Verdünnung 1 : 10.

6.5 Trialkylammonium-Salze von halogenierten und nicht-halogenierten 1-Amino-carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

6.5.1 Trialkylammonium-Salze des [1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]⁻-Anions



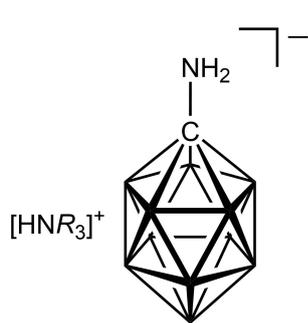
Die Synthese von K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] erfolgte nach einer modifizierten Literatursynthese.^[54, 55] In einem 500 mL 3-Halskolben wurde 7-H₃N-*nido*-7-CB₁₀H₁₂ (8.00 g, 53.6 mmol) in Tetrahydrofuran (40 mL) gelöst und portionsweise mit Natriumborhydrid (3.25 g, 85.1 mmol) versetzt. Nach dem Beenden der Gasentwicklung wurde Boran-Triethylamin-Komplex (13.2 mL, 9.87 g, 85.1 mmol) hinzugegeben. Die Reaktion wurde fünf Stunden bei 220 °C gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt und der Rückstand in Methanol (70 mL), Glycerin (20 mL) und konz. Salzsäure (50 mL) gelöst. Die Suspension wurde 12 Stunden bei 80 °C gerührt und Methanol destillativ entfernt. Die wässrige Lösung wurde mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (25 mL) gelöst und mit Kaliumhydroxid (3.05 g, 54.3 mmol) versetzt. Die wässrige Lösung wurde mit Diethylether (8 × 50 mL) extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.62 g (28.5 mmol, 53%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B{¹H}-NMR (128.5 MHz, Aceton-*d*₆): δ = -10.2 (s, 1B), -13.2 (s, 5B), -14.8 (s, 5B) ppm.

6.5.1.1 Allgemein Synthesevorschrift



R = Me, Et, *n*Bu, *n*Oct

K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] wurde in Wasser (20 mL) gelöst und mit einer wässrigen Lösung der jeweiligen Trialkylammoniumchlorid-Salze versetzt. Hierbei wurden die Tributylammoniumchlorid- und Trioctylammoniumchlorid-Lösungen durch Reaktion der jeweiligen Amine mit wässriger Salzsäure (12 M) hergestellt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

- [HNMe₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]

Eingesetzte Menge: 205 mg (1.04 mmol) K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁], 139 mg (1.50 mmol)

Trimethylammoniumhydrochlorid.

Ausbeute: 132 mg (0.61 mmol, 58%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 2.79 (s, 9H, CH₃), 2.28–0.98 (m, 11H, BH) ppm, NH nicht beobachtet.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 2.79 (s, 9H, CH₃), 1.84 (s, 5H, B2–6H), 1.38 (s, 5H, B7–11H), 1.19 (s, 1H, B12H) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = -12.9 (d, 5B, ¹J_{BH} = 149 Hz, B2–6), -14.4 (d, 6B, ¹J_{BH} = 141 Hz, B7–12) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = -12.9 (s, 5B, B2–6), -14.4 (s, 6B, B7–12) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 45.9 (s, 3C, CH₃), 30.9 (s, 1C, C_{cluster}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3360 (m, ν (N–H₂)), 3292 (m, ν (N–H₂)), 3167 (w, ν (N–H)), 3030 (m, ν (C–H)), 2682 (w, ν (N–H)), 2525 (s, ν (BH)) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

berechnet für C₄H₂₃B₁₁N₂: C, 22.02; H, 10.63; N, 12.84%. Gefunden: C, 22.35; H, 10.35; N, 12.83%.

- **[HNEt₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]**

Eingesetzte Menge: 216 mg (1.10 mmol) K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁], 211 mg (1.53 mmol)

Triethylammoniumhydrochlorid.

Ausbeute: 131 mg (0.50 mmol, 46%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.13 (q, 6H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH₂), 1.24 (t, 9H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH₃), 2.29–0.97 (m, 11H, BH) ppm, NH nicht beobachtet.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.13 (q, 6H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH₂), 1.84 (s, 5H, B2–6H), 1.23 (t, 9H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH₃), 1.37 (s, 5H, B7–11H), 1.17 (s, 1H, B12H) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = –12.9 (d, 5B, ¹J_{BH} = 145 Hz, B2–6), –13.9 (d, 6B, ¹J_{BH} = 144 Hz, B7–12) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = –12.9 (s, 5B, B2–6), –13.9 (s, 6B, B7–12) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 48.0 (s, 3C, CH₂), 30.9 (s, 1C, C_{cluster}), 9.20 (s, 3C, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3337 (m, ν (N–H₂)), 3278 (m, ν (N–H₂)), 3145 (w, ν (N–H)), 2992 (m, ν (C–H)), 2948 (m, ν (C–H)), 2683 (w, ν (N–H)), 2539 (s, ν (B–H)) cm^{–1}.

Elementaranalyse:

berechnet für C₇H₂₉B₁₁N₂: C, 32.31; H, 11.23; N, 10.76%. Gefunden: C, 32.64; H, 11.09; N, 10.81%.

- **[HN*n*Bu₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁]**

Eingesetzte Menge: 205 mg (1.04 mmol) K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁], 0.35 mL (270 mg,

1.50 mmol) Tributylamin, 0.13 mL Salzsäure (12 M).

Ausbeute: 178 mg (0.52 mmol, 50%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.03 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂), 1.70 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂), 2.02–1.12 (m, 11H, BH), 1.39 (sex, 6H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂), 0.98 (t, 9H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃) ppm, NH nicht beobachtet.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.03$ (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_2), 1.91 (s, 5H, B2–6H), 1.70 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_2), 1.47 (s, 5H, B7–11H), 1.39 (sex, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_2), 1.34 (s, 1H, B12H), 0.98 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3) ppm, NH nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -12.9$ (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 147$ Hz, B12), -13.9 (d, 5B, $^1J_{\text{BH}} = 153$ Hz, B2–6), -14.2 (d, 5B, $^1J_{\text{BH}} = 137$ Hz, B7–11) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -12.9$ (s, 1B, B12), -13.3 (s, 5B, B2–6), -14.2 (s, 5B, B7–11) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 65.3$ (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 52.5 (s, 3C, CH_2), 25.1 (s, 3C, CH_2), 19.5 (s, 3C, CH_2), 12.8 (s, 3C, CH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3345$ (m, $\nu(\text{N-H}_2)$), 3284 (m, $\nu(\text{N-H}_2)$), 3173 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2962 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2876 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2660 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2542 (s, $\nu(\text{B-H})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{41}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C, 45.34; H, 12.00; N, 8.13%. Gefunden: C, 43.38; H, 11.53; N, 7.76%.



Eingesetzte Menge: 203 mg (1.03 mmol) $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]$, 0.63 mL (510 mg, 1.44 mmol) Trioctylamin, 0.12 mL Salzsäure (12 M).

Ausbeute: 253 mg (0.49 mmol, 48%) eines farblosen Wachses.

Charakterisierung:

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.03$ (tt, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^1J_{\text{HN}} = 2.9$ Hz, CH_2), 2.33–1.04 (m, 11H, BH), 1.68 (m, 6H, CH_2), 1.38–1.30 (m, 30H, CH_2), 0.92 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3) ppm, NH nicht beobachtet.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.03$ (tt, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^1J_{\text{HN}} = 2.9$ Hz, CH_2), 1.88 (s, 5H, B2–6H), 1.68 (m, 6H, CH_2), 1.44 (s, 5H, B7–11H), 1.38–1.30 (m, 30H, CH_2), 1.27 (s, 1H, B12H), 0.92 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3) ppm, NH nicht beobachtet.

^{11}B -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -13.1$ (d, 5B, $^1J_{\text{BH}} = 156$ Hz, B2–6), -14.2 (d, 6B, $^1J_{\text{BH}} = 143$ Hz, B7–12) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -13.1$ (s, 5B, B2–6), -14.2 (s, 6B, B7–12) ppm.

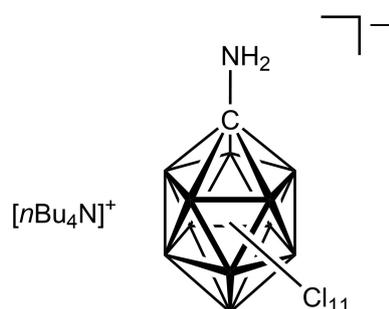
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CD_3CN): $\delta = 52.5$ (s, 3C, CH_2), 47.8 (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$), 31.5 (s, 3C, CH_2), 28.8 (s, 3C, CH_2), 28.7 (s, 3C, CH_2), 26.2 (s, 3C, CH_2), 23.2 (s, 3C, CH_2), 22.4 (s, 3C, CH_2), 13.5 (s, 3C, CH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3340$ (m, $\nu(\text{N-H}_2)$), 3285 (m, $\nu(\text{N-H}_2)$), 3138 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2935 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2923 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2855 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2654 (vw, $\nu(\text{N-H})$) 2535 (s, $\nu(\text{B-H})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{65}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C, 58.57; H, 12.78; N, 5.46%. Gefunden: C, 58.34; H, 13.28; N, 5.82%.

6.5.2 Trialkylammonium-Salze des [1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁]⁻-Anions



Startmaterial für die Synthesen der Trialkylammonium Salze des [1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁]⁻-Anions war das Tetrabutylammonium Salz. Die Synthese wurde wie in der Literatur beschrieben durchgeführt.^[143] Ein Gemisch aus [nBu₄N]₂[*closo*-B₁₁Cl₁₁] und [nBu₄N]₂[*closo*-B₁₀Cl₁₀] (1.83 g) wurde in 15.0 mL Trimethylsilylcyanid suspendiert und

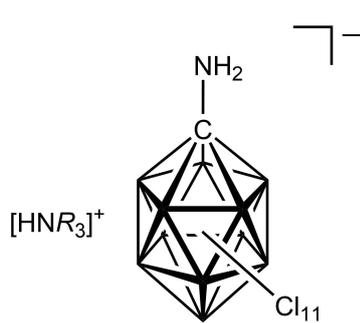
72 Stunden auf 110 °C erhitzt. Das Trimethylsilylcyanid wurde anschließend durch das Anlegen eines Unterdrucks entfernt und der Rückstand in 20 mL Dichlormethan gelöst. Durch Zugabe von Chloroform (50 mL) wurde ein Feststoff (690 mg [nBu₄N]₂[*closo*-B₁₀Cl₁₀]) erhalten, der durch Filtration abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde mit einer wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung versetzt und eine halbe Stunde stark gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der erhaltene Rückstand in 30 mL 7%-iger Salzsäure, 40 mL Methanol und 50 mL Diethylether gelöst. Nach einer halben Stunde rühren wurde die organische Phase abgetrennt und das Wasser-Methanol-Gemisch mit Diethylether extrahiert (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum eingeeengt. Nach Zugabe einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung (50 mL), wurde eine wässrige Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (3.18 g, 4.9 mmol, 40 Gew.-%) zugetropft. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 553 mg (0.71 mmol, 62%) eines beigen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (128.5 MHz, CD₃CN): δ = -5.8 (s, 1B), -12.0 (s, 10B) ppm.

6.5.2.1 Allgemein Synthesevorschrift



$R = \text{Me, Et, } n\text{Bu, } n\text{Oct}$

[*n*Bu₄N][1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁] wurde in 15%-iger Salzsäure (20 mL) und Diethylether (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde eine halbe Stunde gerührt und anschließend die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert (4 × 40 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet.

Wasser (20 mL) wurde hinzugegeben und der Diethylether wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Lösung wurde anschließend mit einer wässrigen Lösung der jeweiligen Trialkylammoniumchlorid-Salze versetzt. Hierbei wurden die Tributylammoniumchlorid- und Trioctylammoniumchlorid-Lösungen durch Reaktion der jeweiligen Amine mit wässriger Salzsäure (12 M) hergestellt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

- [HNMe₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁]

Eingesetzte Menge: 200 mg (0.26 mmol) [*n*Bu₄N][1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁], 34.4 mg (0.36 mmol) Trimethylammoniumhydrochlorid.

Ausbeute: 26.2 mg (0.04 mmol, 17%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 2.82$ (s, 9H, CH₃) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): $\delta = -5.8$ (s, 1B, B12), -12.0 (s, 10B, B2–11) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): $\delta = 45.0$ (s, 3C, CH₃) ppm, C_{Cluster} nicht beobachtet.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3389$ (w, $\nu(\text{N-H}_2)$), 3319 (w, $\nu(\text{N-H}_2)$), 3207 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2964 (m, $\nu(\text{C-H})$) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

berechnet für C₄H₁₂B₁₁Cl₁₁N₂: C, 8.05; H, 2.03; N, 4.69%. Gefunden: C, 8.38; H, 2.37; N, 4.86%.

- **[HNEt₃][1-H₂N-closo-CB₁₁Cl₁₁]**

Eingesetzte Menge: 212 mg (0.27 mmol) [*n*Bu₄N][1-H₂N-closo-CB₁₁Cl₁₁], 52.4 mg (0.38 mmol) Triethylammoniumhydrochlorid.

Ausbeute: 28.2 mg (0.04 mmol, 16%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.12 (q, 6H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂), 1.24 (t, 9H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = -5.8 (s, 1B, B12), -12.0 (s, 10B, B2-11) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 65.3 (s, 1C, C_{cluster}), 46.7 (s, 3C, CH₂), 8.20 (s, 3C, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3392 (w, ν (N-H₂)), 3321 (w, ν (N-H₂)), 3194 (w, ν (N-H)), 3008 (m, ν (C-H)), 2988 (m, ν (C-H)) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

berechnet für C₇H₁₈B₁₁Cl₁₁N₂: C, 13.16; H, 2.84; N, 4.38%. Gefunden: C, 13.56; H, 2.91; N, 4.54%.

- **[HN*n*Bu₃][1-H₂N-closo-CB₁₁Cl₁₁].[HN*n*Bu₃]Cl**

Eingesetzte Menge: 250 mg (0.32 mmol) [*n*Bu₄N][1-H₂N-closo-CB₁₁Cl₁₁], 0.12 mL (90.5 mg, 0.48 mmol) Tributylamin, 0.04 mL Salzsäure (12 M).

Ausbeute: 84.2 mg (0.52 mmol, 36%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.06 (t, 12H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂), 1.77 (sep, 12H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂), 1.46 (sex, 12H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂), 1.04 (t, 18H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH₃) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = -5.8 (s, 1B, B12), -12.0 (s, 10B, B2-11) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 59.0 (s, 1C, C_{cluster}), 53.1 (s, 6C, CH₂), 25.5 (s, 6C, CH₂), 19.9 (s, 6C, CH₂), 13.3 (s, 6C, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3398 (w, ν (N-H₂)), 3328 (w, ν (N-H₂)), 3175 (w, ν (N-H)), 2964 (m, ν (C-H)), 2936 (m, ν (C-H)), 2874 (m, ν (C-H)), 2510 cm⁻¹-2750 cm⁻¹ (m, ν (N⁺-H)) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

berechnet für $C_{25}H_{58}B_{11}Cl_{12}N_3$: C, 31.77; H, 6.19; N, 4.45%. Gefunden: C, 28.68; H, 5.48; N, 4.11%.



Eingesetzte Menge: 196 mg (0.25 mmol) [*n*Bu₄N][1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁], 0.16 mL (130 mg, 0.38 mmol) Trioctylamin, 0.12 mL Salzsäure (12 M).

Ausbeute: 130 mg (0.14 mmol, 58%) eines farblosen Wachses.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.05 (tt, 6H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^1J_{HN}$ = 3.0 Hz, CH₂), 1.65 (m, 6H, CH₂), 1.40–1.29 (m, 30H, CH₂), 0.93 (t, 9H, $^3J_{HN}$ = 6.9 Hz, CH₃) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = -5.8 (s, 1B, B12), -12.0 (s, 10B, B2–11) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 66.8 (s, 1C, C_{cluster}), 58.3 (s, 3C, CH₂), 31.5 (s, 3C, CH₂), 28.7 (s, 3C, CH₂), 28.6 (s, 3C, CH₂), 26.0 (s, 3C, CH₂), 23.2 (s, 3C, CH₂), 22.3 (s, 3C, CH₂), 13.4 (s, 3C, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3400 (w, $\nu(N-H_2)$), 3331 (w, $\nu(N-H_2)$), 3176 (w, $\nu(N-H)$), 2954 (m, $\nu(C-H)$), 2927 (m, $\nu(C-H)$), 2857 (m, $\nu(C-H)$) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

berechnet für $C_{25}H_{54}B_{11}Cl_{11}N_2$: C, 33.68; H, 6.11; N, 3.14%. Gefunden: C, 33.14; H, 6.34; N, 3.70%.

6.5.2.2 Protonierung des [1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁]⁻-Anions

[HNMe₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁] (20.0 mg, 3.00 μmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen gegeben und in Trifluormethansulfonsäure (0.6 mL, 1.02 mg, 6.83 μmol) suspendiert. Der klare Überstand wurde in ein zweites Young-NMR-Röhrchen überführt und mit Hilfe einer Aceton-d₆ Kapillare NMR spektrometrisch vermessen.

Ausbeute: nicht bestimmt

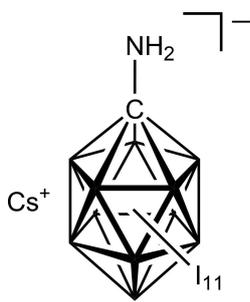
Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 6.29 (s, 3H, NH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, Aceton-d₆): δ = -1.9 (s, 1B, B12), -11.5 (s, 5B, B7-11), -13.8 (s, 5B, B2-6) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 75.5 (s, 1C, C_{cluster}) ppm.

6.5.3 Trialkylammonium-Salze des [1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁]⁻-Anions



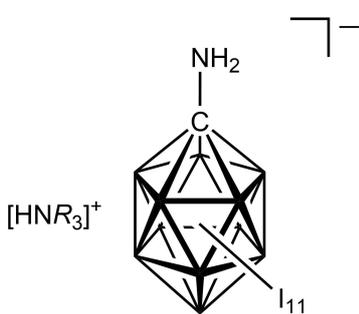
Die Synthese von Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁] erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese.^[57] K[1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] (1.00 g, 5.07 mmol) wurde in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (50 mL) suspendiert und mit einer Lösung von Iodmonochlorid (18.1 g, 110 mmol), gelöst in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (25 mL), versetzt. Die Suspension wurde fünf Tage bei 160 °C gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Dichlormethan gewaschen (4 × 50 mL) und in Ethylacetat (50 mL) gelöst. Die organische Phase wurde mit einer gesättigten Natriumsulfid-Lösung (3 × 20 mL), mit Wasser (20 mL) und mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung (20 mL) gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser (10 mL) gelöst. Durch Zugabe von Caesiumchlorid (2.00 g, 11.9 mmol), gelöst in Wasser (2 mL), wurde ein Feststoff erhalten, der durch Filtration abgetrennt wurde. Dieser wurde anschließend im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.45 g (3.85 mmol, 78%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B{¹H}-NMR (128.5 MHz, Aceton-d₆): δ = -12.2 (s, 1B, B12), -15.3 (s, 10B, B2–11) ppm.

6.5.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift



R = Me, Et, *n*Bu, *n*Oct

Feinvakuum getrocknet.

Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁] wurde in 60 °C warmen Wasser (40 mL) gelöst und mit einer wässrigen Lösung der jeweiligen Trialkylammoniumchlorid-Salze versetzt. Hierbei wurden die Tributylammoniumchlorid- und Trioctylammoniumchlorid-Lösungen durch Reaktion der jeweiligen Amine mit wässriger Salzsäure (12 M) hergestellt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit 60 °C warmen Wasser gewaschen und im

- [HNMe₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁]

Eingesetzte Menge: 211 mg (0.13 mmol) Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁], 16.8 mg (0.18 mmol)

Trimethylammoniumhydrochlorid.

Ausbeute: 81.6 mg (0.05 mmol, 40%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 2.17 (s, 9H, CH₃) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = -12.7 (s, 1B, B12), -15.8 (s, 10B, B2–11) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 45.1 (s, 3C, CH₃) ppm, C_{Cluster} nicht beobachtet.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3355 (w, ν (N–H₂)), 3306 (w, ν (N–H₂)), 3120 (vw, ν (N–H)), 3017 (m, ν (C–H)) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

berechnet für C₄H₁₂B₁₁I₁₁N₂: C, 3.00; H, 0.75; N, 1.75%. Gefunden: C, 3.37; H, 0.93; N, 1.90%.

- [HNEt₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁]

Eingesetzte Menge: 213 mg (0.13 mmol) Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁], 24.5 mg (0.38 mmol)

Triethylammoniumhydrochlorid.

Ausbeute: 124 mg (0.08 mmol, 59%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.17 (q, 6H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂), 1.27 (t, 9H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = -12.4 (s, 1B, B12), -15.4 (s, 10B, B2–11) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 78.6 (s, 1C, C_{Cluster}), 47.1 (s, 3C, CH₂), 8.30 (s, 3C, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3368 (w, ν (N–H₂)), 3298 (w, ν (N–H₂)), 3142 (vw, ν (N–H)), 2978 (m, ν (C–H)), 2930 (m, ν (C–H)) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

berechnet für C₇H₁₈B₁₁I₁₁N₂: C, 5.11; H, 1.10; N, 1.70%. Gefunden: C, 5.49; H, 1.29; N, 1.91%.

- **[HN*n*Bu₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁]·[HN*n*Bu₃]Cl**

Eingesetzte Menge: 229 mg (0.14 mmol) Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁], 0.02 mL (35.4 mg, 0.19 mmol) Tributylamin, 0.03 mL Salzsäure (12 M).

Ausbeute: 191 mg (0.10 mmol, 72%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.01 (t, 12H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂), 1.70 (sep, 12H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, CH₂), 1.41 (sex, 12H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂), 0.98 (t, 18H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = -12.2 (s, 1B, B12), -15.2 (s, 10B, B2–11) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 77.9 (s, 1C, C_{cluster}), 52.8 (s, 6C, CH₂), 25.4 (s, 6C, CH₂), 19.9 (s, 6C, CH₂), 13.3 (s, 6C, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3378 (w, ν (N–H₂)), 3307 (w, ν (N–H₂)), 3132 (vw, ν (N–H)), 2956 (m, ν (C–H)), 2929 (m, ν (C–H)), 2870 (m, ν (C–H)), 2540 cm⁻¹–2740 cm⁻¹ (m, ν (N⁺–H)) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

berechnet für C₂₅H₅₈B₁₁ClI₁₁N₃: C, 15.39; H, 3.00; N, 2.15%. Gefunden: C, 14.25; H, 2.77; N, 2.15%.

- **[HN(*n*Oct)₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁]·2[HN(*n*Oct)₃]Cl**

Eingesetzte Menge: 211 mg (0.13 mmol) Cs[1-H₂N-*closo*-CB₁₁I₁₁], 0.08 mL (62.3 mg, 1.76 mmol) Trioctylamin, 0.01 mL Salzsäure (12 M).

Ausbeute: 157 mg (0.06 mmol, 47%) eines farblosen Wachses.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 3.00 (t, 18H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, CH₂), 1.73 (m, 18H, CH₂), 1.38–1.28 (m, 90H, CH₂), 0.91 (t, 27H, ³J_{HN} = 7.2 Hz, CH₃) ppm, NH nicht beobachtet.

¹¹B-NMR (160.4 MHz, CD₃CN): δ = -12.4 (s, 1B, B12), -15.4 (s, 10B, B2–12) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CD₃CN): δ = 75.3 (s, 1C, C_{cluster}), 52.4 (s, 9C, CH₂), 31.4 (s, 9C, CH₂), 28.8 (s, 9C, CH₂), 28.7 (s, 9C, CH₂), 26.3 (s, 9C, CH₂), 23.1 (s, 9C, CH₂), 22.3 (s, 9C, CH₂), 13.4 (s, 9C, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3365 (vw, ν (N–H₂)), 3306 (vw, ν (N–H₂)), 3115 (vw, ν (N–H)), 2952 (m, ν (C–H)), 2921 (m, ν (C–H)), 2853 (m, ν (C–H)), 2460 cm⁻¹–2670 cm⁻¹ (m, ν (N⁺–H)) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

berechnet für $C_{73}H_{158}B_{11}Cl_{21}N_4$: C, 32.74; H, 5.95; N, 2.09%. Gefunden: C, 31.17; H, 5.57; N, 2.55%.

7. Kristallographischer Teil

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten von 1-HO₂C-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₁, 1-HO₂C-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-HO₂C-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁.

Verbindung	1-HO ₂ C- <i>closo</i> -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₁	1-HO ₂ C- <i>closo</i> -1,7-C ₂ B ₁₀ H ₁₁	1-HO ₂ C- <i>closo</i> -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-	-
Summenformel	C ₃ H ₁₂ B ₁₀ O ₂	C ₃ H ₁₂ B ₁₀ O ₂	C ₃ H ₁₂ B ₁₀ O ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	188.23	188.23	188.23
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	6.9670(4)	6.6150(7)	6.6103(6)
<i>b</i> [Å]	11.9953(8)	13.038(2)	12.267(1)
<i>c</i> [Å]	12.8345(8)	12.007(1)	13.077(1)
α [°]	90	90	90
β [°]	103.447(2)	91.349(3)	102.319(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1043.2(1)	1035.3(2)	1036.0(2)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.198	1.208	1.207
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.066	0.067	0.067
<i>F</i> (000) [e]	384	384	384
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)	MoK α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)	MoK α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)
Theta-Bereich [°]	2.355 – 30.598	2.306 – 28.475	2.302 – 30.635
Reflexe gemessen / unabhängig	17765 / 3204	23044 / 2624	17437 / 3187
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2746	2270	2374
<i>R</i> (int)	0.0303	0.0563	0.0540
Daten / Einschränkungen / var. Par.	7093 / 0 / 184	5767 / 0 / 184	3842 / 0 / 184
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0341	0.0346	0.0412
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0422 ^[b1]	0.0416 ^[b2]	0.0646 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	1.046	1.056	1.043
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	-0.265 / 0.358	-0.236 / 0.041	-0.223 / 0.333

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_d||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0550$, $b = 0.1437$; [b2] $a = 0.05370$, $b = 0.2227$; [b3] $a = 0.0590$, $b = 0.0615$. [c] $\text{GoF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.2: Kristallographische Daten von $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{CH}_2)_4\text{-closo-B}_{10}\text{H}_9]$.

Verbindung	$[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$	$[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-O}(\text{CH}_2)_4\text{-closo-B}_{10}\text{H}_9]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{53}\text{B}_{10}\text{NO}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{53}\text{B}_{10}\text{NO}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	447.73	431.73
Messtemperatur [K]	100(10)	100(10)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P2_1/n$
a [Å]	20.2747(2)	9.0119(1)
b [Å]	15.4529(1)	21.1400(3)
c [Å]	9.0718(1)	14.6918(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	97.044(1)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2842.22(5)	2777.83(6)
Z	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.046	1.032
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.426	0.392
$F(000)$ [e]	984	952
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$ Å)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.6070 – 77.0650	3.7010 – 77.3000
Reflexe gemessen / unabhängig	19471 / 11706	23926 / 11336
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	5429	5782
$R(\text{int})$	0.0356	0.0401
Daten / Einschränkungen / var. Par.	11706 / 1 / 338	11336 / 0 / 329
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0332	0.0489
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0847 ^[b1]	0.1386 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.052	1.060
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.001 / 0	0.001 / 0

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum F_o$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0466$, $b = 0.3611$; [b2] $a = 0.0794$, $b = 0.7156$. [c] Goof: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.3: Kristallographische Daten von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{CH}_2)_4\text{-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$.

Verbindung	$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$	$[n\text{Bu}_4\text{N}][2\text{-(CH}_2)_4\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{B}_{12}\text{NO}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{B}_{12}\text{NO}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	471.37	455.37
Messtemperatur [K]	100(10)	100(10)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P2_1/n$
a [Å]	22.7725(3)	16.6019(2)
b [Å]	14.5886(2)	21.9825(2)
c [Å]	8.99800(10)	17.6453(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	115.415(2)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2989.31(7)	5816.46(16)
Z	4	8
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.047	1.040
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.417	0.386
$F(000)$ [e]	1032	2000
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$ Å)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.5930 – 76.5220	3.4490 – 77.0800
Reflexe gemessen / unabhängig	14225 / 7585	53338 / 22122
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	5424	12074
$R(\text{int})$	0.0409	0.0400
Daten / Einschränkungen / var. Par.	7585 / 1 / 363	22122 / 12 / 771
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0371	0.0687
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0939 ^[b1]	0.1914 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.025	1.029
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.001 / 0	0.001 / 0

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0493$, $b = 0.4250$; [b2] $a = 0.1126$, $b = 2.7949$. [c] Goof: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.4: Kristallographische Daten von [1-H₃CHC(OH)CH₂H₂N-C₁₀H₁₅]Cl und 1-(H₅C₆HC(OH)H₂C)₂N-C₁₀H₁₅.

Verbindung	[1-H ₃ CHC(OH)CH ₂ H ₂ N-C ₁₀ H ₁₅]Cl	1-(H ₅ C ₆ HC(OH)H ₂ C) ₂ N-C ₁₀ H ₁₅
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₁₃ H ₂₄ ClNO	C ₂₆ H ₃₃ NO ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	245.79	391.56
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	11.303(3)	10.615(1)
<i>b</i> [Å]	10.878(3)	10.257(1)
<i>c</i> [Å]	21.444(5)	19.799(3)
α [°]	90	90
β [°]	96.012(5)	99.772(4)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2622.0(9)	2124.5(4)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.271	1.223
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.276	0.076
<i>F</i> (000) [e]	1094	847
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)	MoK α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)
Theta-Bereich [°]	2.135 – 28.398	2.047 – 28.352
Reflexe gemessen / unabhängig	44053 / 6543	35946 / 5295
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6023	3711
<i>R</i> (int)	0.0711	0.0782
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4932 / 0 / 460	3076 / 152 / 269
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0678	0.0967
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0919 ^[b1]	0.1605 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.054	1.023
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	-1.635 / 1.601	-0.834 / 1.096

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum F_o$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0961$, $b = 5.0236$; [b2] $a = 0.1117$, $b = 3.7346$. [c] Goof: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.5: Kristallographische Daten von $\text{H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HNC}_{10}\text{H}_{15}$ und $1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$.

Verbindung	$\text{H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HNC}_{10}\text{H}_{15}$	$1\text{-H}_3\text{C}_2\text{C}(\text{O})\text{HN-closo-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_{10}\text{NO}$
Formelgewicht [g mol^{-1}]	205.29	213.28
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	Farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	9.460(2)	9.443(1)
b [Å]	13.797(3)	13.601(1)
c [Å]	18.224(3)	19.485(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2379.1(7)	2502.5(5)
Z	8	8
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.146	1.132
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.072	0.059
$F(000)$ [e]	896	880
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{Å}$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{Å}$)
Theta-Bereich [°]	2.23 – 23.77	2.83 – 26.69
Reflexe gemessen / unabhängig	81763 / 5537	35859 / 5537
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2564	3122
$R(\text{int})$	0.2495	0.0866
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1553 / 0 / 137	2419 / 0 / 214
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0730	0.0441
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1250 ^[b1]	0.0651 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.038	0.808
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	-0.302 / 0.423	-0.270 / 0.293

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.1147$, $b = 1.2193$; [b2] $a = 0.0804$, $b = 2.1778$. [c] Goof: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.6: Kristallographische Daten von 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ und 1-H₅C₃HNC(O)-*closo*-1,12-C₂B₁₀H₁₁.

Verbindung	1-H ₅ C ₃ HNC(O)- <i>closo</i> -1,7-C ₂ B ₁₀ H ₁₁	1-H ₅ C ₃ HNC(O)- <i>closo</i> -1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₆ H ₁₇ B ₁₀ NO	C ₆ H ₁₇ B ₁₀ NO
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	227.30	227.30
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.280(2)	9.5296(1)
<i>b</i> [Å]	10.145(1)	13.7666(2)
<i>c</i> [Å]	13.901(2)	19.9677(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1308.8(4)	2619.57(6)
<i>Z</i>	4	8
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.154	1.153
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.060	0.441
<i>F</i> (000) [e]	472	944
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.49 – 26.40	3.9130 – 76.6400
Reflexe gemessen / unabhängig	15143 / 3252	11372 / 7429
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2381	4953
<i>R</i> (int)	0.0601	0.0345
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2783 / 0 / 232	4681 / 0 / 325
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0398	0.0361
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0525 ^[b1]	0.0385 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	1.014	1.069
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	-0.182 / 0.188	-0.268 / 0.194

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0475$, $b = 0.0970$; [b2] $a = 0.0588$, $b = 0.1112$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.7: Kristallographische Daten von $K[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-12-l-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-C}_3\text{H}_5\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$.

Verbindung	$K[1\text{-H}_3\text{C}_2(\text{O})\text{HN-12-l-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$	$[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[1\text{-C}_3\text{H}_5\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_{11}\text{KNO}$	$\text{C}_{64}\text{H}_{163}\text{B}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$
Formelgewicht [g mol^{-1}]	377.07	1300.46
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	7.025(3)	16.3023(3)
b [Å]	9.565(5)	17.0363(3)
c [Å]	11.686(6)	17.6478(4)
α [°]	70.75(1)	90.275(2)
β [°]	88.00(1)	116.433(2)
γ [°]	85.39(1)	93.965(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	738.9(6)	4375.0(2)
Z	2	2
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.695	1.044
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.425	0.973
$F(000)$ [e]	360	1510
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{Å}$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184\text{Å}$)
Theta-Bereich [°]	2.261 – 26.716	2.6240 – 76.7610
Reflexe gemessen / unabhängig	6722 / 3082	76253 / 32078
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	3082	18226
$R(\text{int})$	0.03391	0.0589
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2685 / 0 / 228	15419 / 4 / 955
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0453	0.1607
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0350 ^[b1]	0.1714 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.049	2.383
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	-1.240 / 1.658	-1.250 / 1.429

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0532$, $b = 0.1188$; [b2] $a = 0.200$, $b = 0.050$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.8: Kristallographische Daten von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-C}_3\text{H}_5\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$.

Verbindung	$[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[2\text{-C}_3\text{H}_5\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O-closo-B}_{10}\text{H}_9]$
CCDC-Nummer	-
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{60}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	488.83
Messtemperatur [K]	100
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	12.2506(2)
b [Å]	10.4045(1)
c [Å]	24.4634(3)
α [°]	90
β [°]	92.715(1)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3114.64(7)
Z	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.042
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.407
$F(000)$ [e]	1080
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.9790 – 76.9570
Reflexe gemessen / unabhängig	26154 / 14845
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	6498
$R(\text{int})$	0.0353
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5716 / 0 / 377
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0465
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0519 ^[b1]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.061
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	-0.291 / 0.764

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b] $a = 0.0685$, $b = 1.0523$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.9: Kristallographische Daten von 1-H₂N-2-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₀.

Verbindung	1-H ₂ N-2-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀ .
CCDC-Nummer	-
Summenformel	CH ₁₅ B ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	174.06
Messtemperatur [K]	100
Farbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.4156(6)
<i>b</i> [Å]	9.9698(6)
<i>c</i> [Å]	10.7645(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1010.5(1)
<i>Z</i>	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.144
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.053
<i>F</i> (000) [e]	360
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.53 – 26.60
Reflexe gemessen / unabhängig	11853 / 2155
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1713
<i>R</i> (int)	0.0680
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1804 / 1 / 187
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0415
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0554 ^[b]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	1.029
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	-0.291 / 0.764

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (*m* = reflections, *n* = variables).

Tabelle 7.10: Kristallographische Daten von [HNMe₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁] und [HNEt₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁H₁₁].

Verbindung	[HNMe ₃][1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₁]	[HNEt ₃][1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ H ₁₁]
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₄ H ₂₃ B ₁₁ N ₂	C ₇ H ₂₉ B ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	218.15	260.23
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 3 <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	20.600(2)	10.161(1)
<i>b</i> [Å]	20.600(2)	11.482(1)
<i>c</i> [Å]	21.703(2)	14.142(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	120	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	7975.9(2)	1649.9(3)
<i>Z</i>	6	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.120	1.048
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.055	0.051
<i>F</i> (000) [e]	2861	560
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073\text{Å}$)	MoK α ($\lambda = 0.71073\text{Å}$)
Theta-Bereich [°]	2.95 – 28.18	2.47 – 26.09
Reflexe gemessen / unabhängig	37955 / 4405	10732 / 3892
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3282	2811
<i>R</i> (int)	0.1554	0.0294
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2896 / 1 / 276	3095 / 0 / 200
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0824	0.0663
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.1210 ^[b1]	0.0856 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [<i>c</i>]	1.027	1.059
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	-0.386 / 0.709	-0.299 / 0.360

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum F_o$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.1491$, $b = 0$; [b2] $a = 0.1193$, $b = 0.2629$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.11: Kristallographische Daten von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ und $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

Verbindung	$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]\cdot\text{Et}_2\text{O}$	$\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{O}$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{48}\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}\text{CsNO}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	853.49	727.88
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	Farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pbca$
a [Å]	26.170(2)	17.074(2)
b [Å]	13.1388(9)	16.0582(4)
c [Å]	22.353(2)	17.5295(3)
α [°]	90	90
β [°]	92.029(2)	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	7681.1(9)	4806.2(5)
Z	4	8
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.419	2.012
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.829	23.293
$F(000)$ [e]	3349	2752
Strahlung/ Wellenlänge	MoK_α ($\lambda = 0.71073\text{Å}$)	CuK_α ($\lambda = 1.54184\text{Å}$)
Theta-Bereich [°]	2.20 – 25.37	4.56 – 77.12
Reflexe gemessen / unabhängig	131976 / 19135	21373 / 11260
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	9927	5005
$R(\text{int})$	0.1036	0.1561
Daten / Einschränkungen / var. Par.	12607 / 0 / 808	5005 / 0 / 268
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0444	0.4143
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0878 ^[b1]	0.4082 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.003	2.190
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	-0.769 / 0.960	0.653 / 14.617

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum F_o$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0343$, $b = 7.4701$; [b2] $a = 0.0755$, $b = 0$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 7.12: Kristallographische Daten von [HNEt₃][1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁]-THF und {[HNnBu₃]₂Cl}[1-H₂N-*closo*-CB₁₁Cl₁₁].

Verbindung	[HNEt ₃][1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ Cl ₁₁] \cdot (CH ₂) ₄ O	{[HNnBu ₃] ₂ Cl}[1-H ₂ N- <i>closo</i> -CB ₁₁ Cl ₁₁]
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₁₁ H ₂₆ B ₁₁ Cl ₁₁ N ₂ O	C ₂₅ H ₅₈ B ₁₁ Cl ₁₂ N ₃
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	711.20	945.07
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14.294(1)	12.197(2)
<i>b</i> [Å]	12.0915(9)	12.252(2)
<i>c</i> [Å]	17.463(1)	17.783(4)
α [°]	90	75.274(4)
β [°]	97.705(2)	71.505(4)
γ [°]	90	65.287(4)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2991.0(4)	2266.5(8)
<i>Z</i>	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.598	1.385
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.076	0.758
<i>F</i> (000) [e]	1437	976
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073\text{Å}$)	MoK α ($\lambda = 0.71073\text{Å}$)
Theta-Bereich [°]	2.21 – 28.68	2.35 – 29.36
Reflexe gemessen / unabhängig	43188 / 7851	42483 / 13668
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7770	3525
<i>R</i> (int)	0.0584	0.1176
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5781 / 0 / 336	7528 / 0 / 476
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0478	0.0623
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0729 ^[b1]	0.1370 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	1.034	0.997
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	-0.795 / 1.541	-0.795 / 1.541

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum F_o$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0506$, $b = 0$; [b2] $a = 0.0635$, $b = 0$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

8. Literaturverzeichnis

- [1] *Statistische Bundesamt* **2015**, 12.
- [2] B. Barnes, K. Kraywinkel, E. Nowossadeck, I. Schönfeld, A. Starker, A. Wienecke, D. U. Wolf, *Bericht zum Krebsgeschehen in Deutschland*, Robert Koch-Institut, **2016**.
- [3] W. E. Gerabek, B. D. Haage, G. Keil, W. Wegner, *Enzyklopädie Medizingeschichte*, De Gruyter, **2011**.
- [4] D. Gabel, *Chemie in Unserer Zeit* **1997**, 31, 235-240.
- [5] W. Tjarks, in *Boron-Based Compounds*, **2018**, 269-297.
- [6] W. A. G. Sauerwein, A. Wittig, R. Moss, Y. Nakagawa, *Neutron Capture Therapy: Principles and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [7] P. Hoppenz, S. Els-Heindl, M. Kellert, R. Kuhnert, S. Saretz, H. G. Lerchen, J. Kobberling, B. Riedl, E. Hey-Hawkins, *et al.*, *Journal of Organic Chemistry* **2020**, 85, 1446-1457.
- [8] D. J. Worm, P. Hoppenz, S. Els-Heindl, M. Kellert, R. Kuhnert, S. Saretz, J. Kobberling, B. Riedl, E. Hey-Hawkins, *et al.*, *Journal of Medicinal Chemistry* **2019**.
- [9] A. Beck-Sickinger, S. Els-Heindl, D. Worm, E. Hey-Hawkins, M. Kellert, R. Kuhnert, S. Saretz, B. Riedl, D. Bierer, *et al.*, *Carbaborane-modified ghrelin receptor agonists for BNCT*, **2019**.
- [10] V. A. Ol'shevskaya, A. V. Zaitsev, V. N. Kalinin, A. A. Shtil, *Russian Chemical Bulletin* **2015**, 63, 2383-2387.
- [11] M. E. El-Zaria, H. Nakamura, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 11896-11902.
- [12] A. Semioshkin, B. Brellochs, V. Bregadze, *Polyhedron* **2004**, 23, 2135-2139.
- [13] G. W. Kabalka, R. R. Srivastava, B. C. Das, C. P. D. Longford, T. L. Nichols, G. T. Smith, *Special Publications - Royal Society of Chemistry* **2000**, 253, 120-126.
- [14] T. Schaffran, N. Jiang, M. Bergmann, E. Kustermann, R. Suss, R. Schubert, F. M. Wagner, D. Awad, D. Gabel, *International Journal of Nanomedicine* **2014**, 9, 3583-3590.
- [15] D. T. Buening, J. A. Dopke, R. J. Staples, K. N. Westdorp, A. J. Ramirez, *American Chemical Society*, **2016**, pp. INOR-952.
- [16] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *Journal of Chemical Physics* **1954**, 22, 989-1001.
- [17] P. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 3454-3470.
- [18] J. Aihara, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, 3339-3342.
- [19] R. N. Grimes, *Carboranes*, 2 ed., Academic Press/Elsevier Inc., London, UK, **2011**.
- [20] I. Tiritiris, T. Schleid, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2003**, 629, 1390-1402.

- [21] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*, 2179-2189.
- [22] L. A. Leites, L. E. Vinogradova, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *125*, 37-41.
- [23] T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorganic Chemistry* **1963**, *2*, 1089-1092.
- [24] M. M. Fein, D. Grafstein, J. E. Paustian, J. Bobinski, B. M. Lichstein, N. Mayes, N. N. Schwartz, M. S. Cohen, *Inorganic Chemistry* **1963**, *2*, 1115-1119.
- [25] V. I. Bregadze, *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 209-223.
- [26] C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, P. J. Feeney, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, *46*, 3-26.
- [27] M. Calvaresi, F. Zerbetto, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2011**, *51*, 1882-1896.
- [28] T. M. Goszczynski, K. Fink, K. Kowalski, Z. J. Lesnikowski, J. Boratynski, *Scientific Reports* **2017**, *7*, 9800-9812.
- [29] S. Fujii, H. Masuno, Y. Taoda, A. Kano, A. Wongmayura, M. Nakabayashi, N. Ito, M. Shimizu, E. Kawachi, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 20933-20941.
- [30] J. Brynda, P. Mader, V. Sicha, M. Fabry, K. Poncova, M. Bakardiev, B. Gruner, P. Cigler, P. Rezacova, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 13760-13763.
- [31] K. Kaltenböck, *Chromatographie für Einsteiger*, Wiley-VCH-Verlag, **2008**.
- [32] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Wiley, **2008**.
- [33] S. Fanali, P. R. Haddad, C. Poole, M. L. Riekkola, *Liquid Chromatography: Applications*, Elsevier Science, **2017**.
- [34] H. Schmidt-Traub, M. Schulte, A. Seidel-Morgenstern, *Preparative Chromatography*, Wiley, **2012**.
- [35] T. Burnouf, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* **1995**, *664*, 3-15.
- [36] T. Burnouf, M. Radosevich, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **2001**, *49*, 575-586.
- [37] M. M. Nasef, O. Guven, *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 1597-1656.
- [38] A. Bhattacharya, *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 767-814.
- [39] J. W. Barlow, D. R. Paul, *Polymer Engineering and Science* **1981**, *21*, 985-996.
- [40] I. Kaur, R. Barsola, A. Gupta, B. N. Misra, *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, *54*, 1131-1139.
- [41] B. N. Misra, R. Dogra, I. K. Mehta, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1980**, *18*, 749-752.
- [42] S. Patnaik, S. Sarangi, A. K. Mohanty, B. C. Singh, *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, *37*, 2099-2107.

- [43] X. Zhao, D. Wang, C. J. Xiang, F. L. Zhang, L. C. Liu, X. H. Zhou, H. B. Zhang, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 16777-16787.
- [44] E. Williams Robert, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 29, **1972**, 569-583.
- [45] J. Nekvinda, B. Gruner, D. Gabel, W. M. Nau, K. I. Assaf, *Chemistry-a European Journal* **2018**, *24*, 12970-12975.
- [46] E. I. Lozinskaya, M. Cotessat, A. V. Shmalko, D. O. Ponkratov, L. V. Gumileva, I. B. Sivaev, A. S. Shaplov, *Polymer International* **2019**, *68*, 1570-1579.
- [47] H. Graalfs, *Graft copolymerisation for cation-exchange chromatographie*, WO 2008145270 **2010**.
- [48] H. Gies, *Journal of inclusion phenomena* **1984**, *2*, 275-278.
- [49] M. Finze, G. J. Reiss, M. Zahres, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 9873-9883.
- [50] A. P. Zhdanov, V. V. Voinova, I. N. Klyukin, G. A. Buzanov, M. S. Grigor'ev, K. Y. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2019**, *45*, 563-568.
- [51] Y. Nie, Y. F. Wang, J. L. Miao, Y. X. Li, Z. W. Zhang, *Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, *798*, 182-188.
- [52] S. Choi, Y. Byun, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *733*, 49-52.
- [53] M. Tsuji, *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 9589-9597.
- [54] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1986**, *51*, 819-829.
- [55] M. Hailmann, L. Herkert, A. Himmelspace, M. Finze, *Chemistry-a European Journal* **2013**, *19*, 15745-15758.
- [56] J. Plešek, T. Jelínek, E. Drdakova, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1984**, *49*, 1559-1562.
- [57] R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 9041-9044.
- [58] W. R. Hertler, M. S. Raasch, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 3661-3668.
- [59] M. Kirchmann, L. Wesemann, *Dalton Trans* **2008**, 444-446.
- [60] Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, K. Y. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, Y. N. Bubnov, *Russian Chemical Bulletin* **2006**, *55*, 22-25.
- [61] S. Z. Konieczka, A. Himmelspace, M. Hailmann, M. Finze, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 134-146.
- [62] I. B. Sivaev, N. Y. Kulikova, E. A. Nizhnik, M. V. Vichuzhanin, Z. A. Starikova, A. A. Semioshkin, V. I. Bregadze, *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 519-525.
- [63] T. Schaffran, F. Lissel, B. Samatanga, G. Karlsson, A. Burghardt, K. Edwards, M. Winterhalter, R. Peschka-Suss, R. Schubert, *et al.*, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 1708-1712.
- [64] W. H. Knoth, J. C. Sauer, D. C. England, W. R. Hertler, E. L. Muetterties, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 3973-3983.

- [65] I. B. Sivaev, A. A. Semioshkin, B. Brellochs, S. Sjoberg, V. I. Bregadze, *Polyhedron* **2000**, *19*, 627-632.
- [66] A. Semioshkin, E. Nizhnik, I. Godovikov, Z. Starikova, V. Bregadze, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 4020-4028.
- [67] S. Ishii, H. Nakamura, *Journal of Organometallic Chemistry* **2018**, *865*, 178-182.
- [68] J. Laskova, A. Kozlova, M. Bialek-Pietras, M. Studzinska, E. Paradowska, V. Bregadze, Z. J. Lesnikowski, A. Semioshkin, *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, *807*, 29-35.
- [69] I. N. Klyukin, A. S. Kubasov, I. P. Limarev, A. P. Zhdanov, E. Y. Matveev, I. N. Polyakova, K. Y. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, *Polyhedron* **2015**, *101*, 215-222.
- [70] K. Y. Zhizhin, V. N. Mustyatsa, E. A. Malinina, N. A. Votnova, E. Y. Matveev, L. V. Goeva, I. N. Polyakova, N. T. Kuznetsov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **2004**, *49*, 221-230.
- [71] A. S. Kubasov, E. Y. Matveev, V. M. Retivov, S. S. Akimov, G. A. Razgonyaeva, I. N. Polyakova, N. A. Votnova, K. Y. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, *Russian Chemical Bulletin* **2014**, *63*, 187-193.
- [72] J. Buddrus, B. Schmidt, *Grundlagen der Organischen Chemie*, De Gruyter, **2014**.
- [73] V. B. Sokolov, A. Y. Aksinenko, T. A. Epishina, T. V. Goreva, S. O. Bachurin, *Russian Chemical Bulletin* **2017**, *66*, 2110-2114.
- [74] M. Hailmann, *Dissertation Carba-closo-dodecaboranylethynyl-Liganden und deren Einsatz als Liganden für Münzmetall(I)-Komplexe*, Universität Würzburg **2017**.
- [75] M. D. Marshall, R. M. Hunt, G. T. Hefferan, R. M. Adams, J. M. Makhlof, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 3361-3362.
- [76] J. Derosa, R. Kleinmans, V. T. Tran, M. K. Karunananda, S. R. Wisniewski, M. D. Eastgate, K. M. Engle, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 17878-17883.
- [77] S. Youn, K. I. Kim, J. Ptacek, K. Ok, Z. Novakova, Y. Kim, J. Koo, C. Barinka, Y. Byun, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2015**, *25*, 5232-5236.
- [78] M. Scholz, A. L. Blobaum, L. J. Marnett, E. Hey-Hawkins, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2012**, *20*, 4830-4837.
- [79] A. Semioshkin, O. Tsaryova, O. Zhidkova, V. Bregadze, D. Wöhrle, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2012**, *10*, 1293-1300.
- [80] B. M. Munoz-Flores, J. Cabrera-Gonzalez, C. Vinas, A. Chavez-Reyes, H. V. R. Dias, V. M. Jimenez-Perez, R. Nunez, *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24*, 5601-5612.
- [81] A. Semioshkin, J. Laskova, O. Zhidkova, I. Godovikov, Z. Starikova, V. Bregadze, D. Gabel, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695*, 370-374.
- [82] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, F. Glauner, K. Mühle, K. von der Saal, *Organische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, **2017**.
- [83] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2005**.

- [84] S. Alexander, *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *32*, 1700-1705.
- [85] E. Lippmaa, T. Pehk, K. Andersson, C. Rappe, *Organic Magnetic Resonance* **1970**, *2*, 109-121.
- [86] A. R. Bayguzina, A. R. Lutfullina, R. I. Khusnutdinov, *Russian Journal of Organic Chemistry* **2018**, *54*, 1127-1133.
- [87] A. J. Welch, U. Venkatasubramanian, G. M. Rosair, D. Ellis, D. J. Donohoe, *Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry* **2001**, *57*, 1295-1296.
- [88] L. Leiserowitz, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1976**, *32*, 775-802.
- [89] S. Kashino, T. Iwamoto, E. Yamamoto, T. Shiraga, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1994**, *67*, 1226-1231.
- [90] M. Couto, I. Mastandrea, M. Cabrera, P. Cabral, F. Teixidor, H. Cerecetto, C. Vinas, *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23*, 9233-9238.
- [91] T. Schaffran, A. Burghardt, S. Barnert, R. Peschka-Suss, R. Schubert, M. Winterhalter, D. Gabel, *Bioconjugate Chemistry* **2009**, *20*, 2190-2198.
- [92] V. M. Retivov, E. Y. Matveev, M. V. Lisovskiy, G. A. Razgonyaeva, L. I. Ochertyanova, K. Y. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, *Russian Chemical Bulletin* **2010**, *59*, 550-555.
- [93] M. Millipore, **2020**,
<https://www.merckmillipore.com/DE/de/products/biopharmaceutical-manufacturing/downstream-processing/chromatography/affinity-chromatography/eshmuno-a-resin/nAib.qB.EOwAAFA0u5kiQpx.nav>.
- [94] H. Graalfs, *Copolymers grafted onto supports for cation-exchange chromatography*, **2008**.
- [95] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley, **2014**.
- [96] Y. S. Zhang, H. Sun, J. S. Cao, S. Chen, L. Q. Dong, H. K. Xing, X. M. Duan, J. K. Xu, *Polymer Science Series B* **2017**, *59*, 586-590.
- [97] Y.-Y. Chen, R. Oshima, K. Hatanaka, T. Uryu, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1986**, *24*, 1539-1550.
- [98] L. Trachsel, C. Johnbosco, T. Lang, E. M. Benetti, M. Zenobi-Wong, *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 4502-4511.
- [99] M. Lorenz, S. Vogg, P. Finkelstein, G. Storti, M. Morbidelli, *Macromolecular Materials and Engineering* **2019**, *304*, 1900311.
- [100] H. Ulrich, *Chemistry and Technology of Carbodiimides*, Wiley, **2008**.
- [101] E. Heftmann, *Chromatography: Fundamentals and applications of chromatography and related differential migration methods - Part A: Fundamentals and techniques*, Elsevier Science, **2004**.
- [102] E. Lundanes, L. Reubsaet, T. Greibrokk, *Chromatography: Basic Principles, Sample Preparations and Related Methods*, Wiley, **2013**.
- [103] H. Dannenberg, *Angewandte Chemie* **1951**, *63*, 208-217.
- [104] S. Wang, X. Li, Y. Sun, *Journal of Chromatography A* **2019**, *1597*, 187-195.

- [105] K. A. Majorek, P. J. Porebski, A. Dayal, M. D. Zimmerman, K. Jablonska, A. J. Stewart, M. Chruszcz, W. Minor, *Molecular Immunology* **2012**, *52*, 174-182.
- [106] P. Restani, C. Ballabio, A. Cattaneo, P. Isoardi, L. Terracciano, A. Fiocchi, *Allergy* **2004**, *59 Suppl 78*, 21-24.
- [107] J. Rak, B. Dejlova, H. Lampova, R. Kaplanek, P. Matejcek, P. Cigler, V. Kral, *Molecular Pharmaceutics* **2013**, *10*, 1751-1759.
- [108] J. Rak, M. Jakubek, R. Kaplanek, P. Matejcek, V. Kral, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *46*, 1140-1146.
- [109] F. W. Putnam, *The Plasma Proteins: Structure, Function, and Genetic Control*, Elsevier Science, **2012**.
- [110] A. Bujacz, *Acta Crystallographica Section D - Structural Biology* **2012**, *68*, 1278-1289.
- [111] S. Ge, K. Kojio, A. Takahara, T. Kajiyama, *Journal of Biomaterials Science - Polymer Edition* **1998**, *9*, 131-150.
- [112] G. H. L. Sciences, **2020**,
<https://www.gelifesciences.com/en/us/shop/chromatography/resins/affinity-specific-groups/capto-blue-affinity-chromatography-resin-p-05695#tech-spec-table>.
- [113] A. K. Chakraborti, S. Rudrawar, A. Kondaskar, *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, *2004*, 3597-3600.
- [114] S. Bonollo, D. Lanari, L. Vaccaro, *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011*, 2587-2598.
- [115] V. Nair, L. Balagopal, R. Rajan, J. Mathew, *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 21-30.
- [116] V. Nair, S. B. Panicker, L. G. Nair, T. G. George, A. Augustine, *Synlett* **2003**, *2003*, 156-165.
- [117] H. Wiener, C. Gilon, *Journal of Molecular Catalysis* **1986**, *37*, 45-52.
- [118] M. Millipore, **2019**,
https://www.merckmillipore.com/DE/de/products/biopharmaceutical-manufacturing/downstream-processing/chromatography/ion-exchange-chromatography/fractogel-resin/yD2b.qB.E5MAAAFAV_pkiQpx.nav.
- [119] Bio-Rad, **2019**, <https://www.bio-rad.com/de-de/product/macro-prep-cm-resin?ID=8d374055-8d46-4b36-b72d-6a38c5ef1547>.
- [120] G. H. L. Sciences, **2019**,
<https://www.gelifesciences.com/en/us/shop/chromatography/resins/affinity-specific-groups/chelating-sepharose-fast-flow-immobilized-metal-affinity-chromatography-resin-p-06114>.
- [121] J. V. Paukstelis, M.-G. Kim, *The Journal of Organic Chemistry* **1974**, *39*, 1499-1503.
- [122] C. Brunel, G. Cathala, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Enzymology* **1972**, *268*, 415-421.
- [123] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 4224-4225.

- [124] S. H. Strauss, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 927-942.
- [125] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [126] C. A. Reed, *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 133-139.
- [127] E. Y. Chen, T. J. Marks, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [128] C. A. Reed, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 121-128.
- [129] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 6462-6465.
- [130] A. J. Lupinetti, M. D. Havighurst, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 11920-11921.
- [131] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 3756-3757.
- [132] C. A. Reed, *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 325-332.
- [133] J. H. Wright, G. W. Mueck, F. S. Tham, C. A. Reed, *Organometallics* **2010**, *29*, 4066-4070.
- [134] M. J. Nava, C. A. Reed, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 4726-4728.
- [135] C. W. Tsang, Q. Yang, E. T. Sze, T. C. Mak, D. T. Chan, Z. Xie, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5851-5858.
- [136] L. Lipping, I. Leito, I. Koppel, I. A. Koppel, *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 12972-12978.
- [137] M. Nava, I. V. Stoyanova, S. Cummings, E. S. Stoyanov, C. A. Reed, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 1131-1134.
- [138] M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K. C. Kim, C. A. Reed, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 5352-5355.
- [139] E. S. Stoyanov, I. V. Stoyanova, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 9149-9151.
- [140] E. S. Stoyanov, K. C. Kim, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8500-8508.
- [141] M. Drisch, J. A. P. Sprenger, M. Finze, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 1134-1139.
- [142] M. Finze, J. A. Sprenger, B. B. Schaack, *Dalton Trans* **2010**, *39*, 2708-2716.
- [143] S. Z. Koniacka, *Dissertation Untersuchungen zu neuen polyhalogenierten Aminocarba closo dodecaboraten*, Universität Würzburg **2015**.
- [144] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Crystal Growth & Design* **2004**, *4*, 249-254.
- [145] M. Finze, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 947-962.
- [146] J. Fajardo, A. L. Chan, F. S. Tham, V. Lavallo, *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *422*, 206-208.
- [147] D. Esken, S. Turner, C. Wiktor, S. B. Kalidindi, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 16370-16373.

- [148] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, J. Tirree, *Dalton Trans* **2007**, 1891-1897.
- [149] J. Reichenbach, S. A. Ruddell, M. Gonzalez-Jimenez, J. Lemes, D. A. Turton, D. J. France, K. Wynne, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 7160-7163.
- [150] Y. L. Li, Q. X. Li, L. F. Zhi, M. H. Zhang, *Tenside Surfactants Detergents* **2011**, *48*, 305-307.
- [151] D. Joosten, I. Weissinger, M. Kirchmann, C. Maichle-Mossmer, F. M. Schappacher, R. Poettgen, L. Wesernann, *Organometallics* **2007**, *26*, 5696-5701.
- [152] I. P. Gol'dshtein, O. V. Braverman, I. A. Abronin, A. N. Fedotov, E. N. Gur'yanova, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1988**, *58*, 138-150.
- [153] W. E. Keder, L. L. Burger, *Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69*, 3075-3080.
- [154] T. Kojima, H. Fukutomi, H. Kakihana, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1969**, *42*, 875-880.
- [155] M. Finze, G. J. Reiss, *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2012**, *E68*, o640.
- [156] R. D. Howells, J. D. Mccown, *Chemical Reviews* **1977**, *77*, 69-92.
- [157] E. S. Stoyanov, S. P. Hoffmann, M. Juhasz, C. A. Reed, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3160-3161.
- [158] W. C. Hamilton, J. C. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin Inc., New York, **1968**.
- [159] J. Zhang, F. Zheng, H. S. Chan, Z. Xie, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 9786-9791.
- [160] R. Tacke, C. Burschka, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8480-8485.
- [161] D. Joosten, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1085-1087.
- [162] A. N. Ay, H. Akar, A. Zaulet, C. Vinas, F. Teixidor, B. Zumreoglu-Karan, *Dalton Trans* **2017**, *46*, 3303-3310.
- [163] W. Schlenk, *Methoden der organischen Chemie* **1924**, Vol. 3, Georg Thieme Verlag, Wuppertal
- [164] S. V. Stock, *British Medical Journal* **1921**, *2*, 1044.
- [165] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präoperativen Chemie* **2004**, Wuppertal.
- [166] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5 ed., Butterworth-Heinemann (Elsevier), **2003**.
- [167] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [168] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley VCH Verlag GmbH, **2013**.
- [169] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 1795-1818.

- [170] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review A* **1965**, *140*, 1133-1138.
- [171] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, *et al.*, Revision A.1 ed., Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, **2009**.
- [172] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [173] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [174] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B: Condensed Matter* **1988**, *37*, 785-789.
- [175] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J Comput Chem* **2003**, *24*, 669-681.
- [176] V. Barone, M. Cossi, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 1995-2001.
- [177] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 8251-8260.
- [178] G. M. Sheldrick, *SHELXT, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **2014**.
- [179] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [180] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A* **2008**, *64*, 112-122.
- [181] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [182] K. Brandenburg, Diamond 4.5.2 ed., Crystal Impact GbR, **1997-2018**.
- [183] Y. Xue, J. Li, Z. Hao, H. Wan, H. Zhao, C. Li, Y. Du, J. Lu, Q. Yu, *et al.*, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **2015**, *36*, 375-380.

Publikationen

„Properties of perhalogenated {*closo*-B₁₀} and {*closo*-B₁₁} multiply charged anions and a critical comparison with {*closo*-B₁₂} in the gas and the condensed phase“, J. Warneke, S. Z. Konieczka, G. Hou, A. Edoardo, C. Kerpen, F. Keppner, T. C. Schäfer, M. Deckert, Z. Yang, E. J. Bylaska, G. E. Johnson, J. Laskin, S. S. Xantheas, X. Wang, M. Finze, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 5903-5915.

„Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl ligands facilitating luminescent reversed charge-transfer excited states in gold/silver complexes“, M. Hailmann, B. Hupp, A. Himmelspach, F. Keppner, P. T. Hennig, R. Bertermann, A. Steffen, M. Finze, *Chemical Communications* **2019**, *63*, 9351-9354.

„Hydroxytricyanoborate Anion: Synthetic Aspects and Structural, Chemical, and Spectroscopic Properties“, T. Ribbeck, C. Kerpen, C. Schmidle, F. Keppner, J. A. P. Sprenger, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *American Chemical Society* **2019**, *58*, 16689-16702.

Posterbeiträge im Rahmen von Fachtagungen

„Polyhalogenierte und funktionalisierte *closo*-Decborat-Dianionen“, F. Keppner, J. Landmann, M. Finze, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Berlin **2017**.

„Undecahalogenierte 1-Aminocarpa-*closo*-dodecaborat-Anionen“, F. Keppner, K. Meisl, S. Z. Konieczka, M. Finze, ChemSyStM, Würzburg **2018**.

„New Synthesis of Amino-functionalized Carba-*closo*-dodecaborate Anions“, F. Keppner, K. Meisl, S. Z. Konieczka, M. Finze, EuroBor8n, Montpellier **2019**.

Vorträge im Rahmen von Fachtagungen

„Halogenation of Cyano- or Carboxy-functionalized Decaborate-Anions“, Borchemikertreffen, Lichtenfels **2017**.

„Boron clusters for surface modification of separation materials“, Merck-Doktoranden-Seminar, Darmstadt **2018**.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einer ganzen Reihe von Leuten danken, die mich während meiner Doktorandenzeit, dem Studium oder abseits der Universität stets begleitet und unterstützt haben.

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Maik Finze. Viel Dank dir Maik für die Bereitstellung eines wirklich großartigen Themas in deinem Arbeitskreis. Ich glaube wir beide haben einen Haufen über Life Science und Bioanalytik (die du ja so sehr magst) gelernt und hatten dabei eine große Freude. Danke dir auch für das Vertrauen, was du mir auf meinen zahlreichen Dienstfahrten und der Entwicklung des Themas eingeräumt hast. So konnten diese Ergebnisse erst ermöglicht werden.

Des Weiteren danke ich dem ganzen Arbeitskreis (Dr. Jan Sprenger, Dr. Nikolai Ignatev, Lisa Bischoff, Raphael Wirthensohn, Leon Schneider, Jiang He, Steffen Föhrenbacher, Manuel Weber, Tobias Bischof, Jarno Riefer, Nils Schopper, Roland Graf, Tanja Knuplez, Kristina Maibom, Ludwig Zapf und Laura Wolz) für die super Zusammenarbeit und die schöne Zeit, die ich mit euch hatte. Besonders hervorheben möchte ich dabei meinen ehemaligen Laborkollegen Leon, der mir stets bei technischen und musikalischen Problemen geholfen hat. Vielen Dank auch Tobi für die ganzen Feierabendbiere, die interessanten Diskussionen und das Korrekturlesen meiner Arbeit. Nicht vergessen darf ich natürlich alle Ehemaligen (Dr. Ribbeck, Dr. Duda, Dr. Hennig, Dr. Michl, Dr. Shorty, Dr. Matti, Dr. Landmann, Dr. Drisch und Dr. Szymon), von denen ich vor allem von Johannes meine Arbeitstechniken und von Katharina meine Begeisterung für Borcluster erhalten habe. Danke auch an Tatjana für das Korrekturlesen meiner Arbeit und das Aufnehmen im Labor 308. Ein besonders großer Dank geht an meine Praktikanten und Laboranten-Azubis (Kathrin Meisl, Tanja Knuplez, Anna Feghelm, Julian Herman und Laura Wolz). Ohne euch wäre diese Arbeit nicht in dieser Zeit möglich gewesen.

Für die hervorragende Kooperation danke ich meinem Zweitlabor bei Merck KGaA in Darmstadt. Besonders Annika Holzgreve, für die Möglichkeit alles in Bezug auf Chromatographie zu lernen, Dr. Romas Skudas für die stetige Unterstützung und Begeisterung für das Thema und Dr. Michael Schulte für die finanzielle Unterstützung.

Auch allen Hausangestellten und Serviceabteilungen gilt selbstverständlich ein riesen Dank! Frau Wunderling und Herr Schertzer, den Sekretärinnen Conni Walther und Maria Eckhardt, die mir viel

Papierkram abgenommen haben, den Damen von der Elementaranalyse (Lieselotte Michels, Sabine Timmroth) und der NMR-Abteilung (Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Laura Wolz). Ein großer Dank geht an Dr. Krzysztof Radacki und Dr Alexandra Friedrich für die Hilfe beim Messen und Lösen von Kristallen.

Nicht vergessen darf ich natürlich den ganzen ehemaligen dritten Stock, also die lieben Kollegen vom AK Radius. Ganz besonders möchte ich an dieser Stelle Michael Philipp danken. Es ist ein richtiger Spaß seitdem du in der WG lebst und danke für die ganzen Biere.

Ein besonderer und großer Dank geht an Sandra Ort! Danke Sandra, dass du mich in den letzten Monaten unterstützt hast, mich bei dir auf Borkum hast wohnen lassen und meine Launen ertragen hast. Danke, dass du in meinem Leben bist!

Zuletzt möchte ich mich bei meiner ganzen Familie bedanken, die immer an mich geglaubt haben, mich unterstützt haben und immer für mich da waren. Danke Mama, Papa und Oma für alles ohne euch hätte ich es nicht so weit geschafft. Auch danke dir Bruderherz, das du immer für mich da bist. Auf euch konnte ich mich stets verlassen.

Vielen Dank.