

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND EIGENSCHAFTEN
NEUARTIGER CARBORANYL-SUBSTITUIERTER NHC-LIGANDEN
UND ANWENDUNG IN DER METALLKOMPLEX-CHEMIE

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Manuel Weber

aus Bad Reichenhall

Würzburg, November 2021

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

.....

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

2. Gutachter:

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

2. Prüfer:

3. Prüfer:

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am:

.....

Für Petra

“A beautiful chemical world, of molecules
waiting to be made, [...]. No
exaggeration, none at all, is needed to
build this world.”^[1]

Die Experimente zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von August 2017 bis Mai 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Maik Finze durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Äq	Äquivalente
Ar	Aryl-Substituent
aliph.	Aliphatisch (Alkyl-Substituent)
[BMPL] ⁺	[1-Butyl-1-methylpyrrolidinium] ⁺
[BMPy] ⁺	[1-Butyl-4-Methylpyridinium] ⁺
Benzim	Benzimidazol
Bn	Benzyl-Substituent
Bu	Butyl-Substituent
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Cu(OTf) ₂	Kupfer(II)-triflat
CyJohnphos	PCy ₂ Biphen (Dicyclohexylphosphinobiphenyl)
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
Et	Ethyl-Substituent
et al.	et alii, und andere
ESI	Elektronenspray-Ionisation
FC	Flashchromatographie
HOMO	„highest occupied molecular orbital“ (höchst besetztes Molekülorbital)
HSQC	„Heteronuclear Single Quantum Correlation“
HMBC	„Heteronuclear Multiple Bond Correlation“
Hz	Hertz
IBn _{Triazinan}	1,3-Dibenzyl-1,3,5-Triazinan-2-yliden

IDipp	Diisopropylimidazol-2-yliden
i. F.	im Folgenden
IMe	Dimethylimidazol-2-yliden
IMes	Dimesitylimidazol-2-yliden
Im	Imidazol
IR	Infrarot
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl-Substituent
kat.	katalytisch
L	Ligand
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	„lowest occupied molecular orbital“ (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	Multipllett
Me	Methyl-Substituent
MeO	Methoxy-Substituent
MeMgBr	Methylmagnesiumbromid
[Mes ₂ I][OTf]	Bismesityliodoniumtriflat
MS	Massenspektrometrie
n. a.	nicht auswertbar
n. b.	nicht beobachtet
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NaO ^t Bu	Natrium- <i>tert</i> -butanolat
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NHC ^{XBMe}	[X-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ (X = 1,2,7,12)
NHC ^{12BMes}	[12-(3-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
NHC ^{XBXB}	[Bis-1,3-(Carba- <i>closo</i> -dodecaboran-X-yl)imidazol-2-yliden] ²⁻ (X = 1, 12)
C2-NHC ^{12B12B}	[Bis-1,3-(Carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yliden] ²⁻
C5-NHC ^{12B12B}	[Bis-1,3-(Carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol-5-yliden] ²⁻

C2-C5-NHC ^{12B12B}	[Bis-1,3-(Carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol-2,5-diyliden] ³⁻
C _{Cluster} 1-NHC ^{12B12B}	[Bis-1,3-(Carba- <i>closo</i> -dodecaboran-1-yliden-12-yl)imidazol] ²⁻
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (Kernspinresonanz)
<i>o</i>	ortho
OTf	Triflat-Substituent (Trifluormethansulfonat)
Pd ₂ dba ₃	Tris(dibenzylidenaceton)palladium(0)
PCy ₂ Biphen	Dicyclohexylphosphino)biphenyl
[PhI][OAc] ₂	Phenylodoniumdiacetat
Ph	Phenyl-Substituent
<i>p</i>	<i>para</i>
ppm	parts per million
q	Quartett
R	Alkyl- oder Aryl-Substituent
RT	Raumtemperatur
RuPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diisopropoxybiphenyl
s	Singulett
SET	single electron transfer
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
TMS	Trimethylsilyl
vgl.	vergleiche
Vi	Vinyl-Substituent
WCA	„weakly-coordinated anions“ (schwach koordinierendes Anion)

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
1.1 Funktionalisierte Carba-<i>closo</i>-dodecaborat-Cluster	1
1.1.1 Historischer Überblick über Borwasserstoff-Verbindungen	1
1.1.2 Aufbau, Eigenschaften und Reaktivitäten ikosaedrischer Borcluster	3
1.2 N-Heterocyclische Carbene	8
2 ZIELSETZUNG	13
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	15
3.1 Imidazolyl-funktionalisierte Borcluster	15
3.1.1 Einleitung – Kreuzkupplungsreaktionen	15
3.1.2 Untersuchung und Optimierung verschiedener Syntheserouten zu imidazolyl-funktionalisierten Borclustern	17
3.1.3 Spektroskopische Charakterisierung der verschiedenen Salze der imidazolyl-funktionalisierten Borcluster	37
3.1.4 Kristallstrukturanalyse	51
3.2 Aryl- und alkylimidazolyl-funktionalisierte Borcluster	56
3.2.1 Einleitung	56
3.2.2 Untersuchung und Optimierung verschiedener Syntheserouten zu methylimidazolyl-funktionalisierten Borclustern	58
3.2.3 Untersuchung verschiedener Syntheserouten zu aryl- sowie weiteren alkylimidazolyl-funktionalisierten Borclustern	62
3.2.4 Spektroskopische Untersuchung der Imidazolium-Derivate	69
3.2.5 Kristallstrukturanalyse	87
3.3 Unsymmetrische carboranyl-substituierte NHC-Liganden	95
3.3.1 Einleitung	95
3.3.2 Synthesen	96
3.3.3 Spektroskopische Untersuchungen	99
3.3.4 HOMO- und LUMO-Betrachtungen	120
3.4 Seleno-NHC und Au(I)-NHC-Komplexe	127
3.4.1 Einleitung	127
3.4.2 Synthesen	128
3.4.3 Spektroskopische Untersuchung	131
3.4.4 Kristallstrukturanalyse	141
3.5 Biscarboranyl-substituierte Imidazolium-Derivate	148
3.5.1 Einleitung	148
3.5.2 Untersuchung und Diskussion verschiedener Syntheserouten	149
3.5.3 Spektroskopische Charakterisierung	157

3.5.4	<i>N</i> -heterocyclische Carbene mit Cs[1,3-Bis(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol] – Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung	161
3.5.5	Umsetzung von Cs[1,3-Bis(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol] mit [Me ₃ PAuCl] – Synthese und Charakterisierung	183
4	ZUSAMMENFASSUNG	187
5	SUMMARY	199
6	EXPERIMENTELLER TEIL	211
6.1	Allgemeiner Teil	211
6.2	Allgemeine Arbeitstechniken	211
6.3	Herstellung von Imidazol-funktionalisierten <i>closo</i>-Borclustern	216
6.3.1	Herstellung von Cluster-Vorstufen	216
6.3.1.1	Herstellung von Cs[12- <i>I</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	216
6.3.1.2	Herstellung von 12- <i>PhI</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ und 7- <i>PhI</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	219
6.3.1.3	Herstellung von Cs ₂ [<i>closo</i> -B ₁₂ H ₁₁ l]	220
6.3.1.4	Herstellung von K[1-H ₂ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	221
6.3.1.5	Herstellung von Cs[1-H ₂ N-12- <i>I</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	222
6.3.2	Herstellung von imidazolyl-funktionalisierten Borclustern	224
6.3.2.1	Herstellung von [NEt ₄][12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	224
6.3.2.2	Herstellung von [NMe ₄][12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	226
6.3.2.3	Herstellung von [BMPL][12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	227
6.3.2.4	Herstellung von [BMPy][12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	229
6.3.2.5	Herstellung von Cs[12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	230
6.3.2.6	Herstellung von isomerenreinem [12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻	232
6.3.2.7	Herstellung von [NEt ₄][1-H ₂ N-12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	238
6.3.2.8	Herstellung von 12-(3-H-Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ ·(Aceton) _{0,5}	239
6.3.2.9	Herstellung von isomerenreinem X-(3-H-Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ (X = 7, 12)	240
6.3.2.10	Herstellung von isomerenreinem Cs[12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	244
6.3.2.11	Herstellung von isomerenreinem Cs[7-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	245
6.3.2.12	Herstellung von [NBu ₄][12-(3-H-Imidazolyl)- <i>closo</i> -B ₁₂ H ₁₁]	247
6.3.3	Herstellung von methylimidazolyl-funktionalisierten Carba- <i>closo</i> -dodecaborat-Anionen	249
6.3.3.1	Herstellung von 12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	249
6.3.3.2	Herstellung von 7-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	253
6.3.3.3	Herstellung von [1-Me ₃ N-12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₀]l	255
6.3.4	Weitere Synthesen zu isomerenreinen 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ mit 7 und 12- <i>PhI</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	257
6.3.4.1	Allgemeine Synthesevorschrift von 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	257
6.3.4.2	Herstellung von 12-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	258
6.3.4.3	Herstellung von 7-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	259
6.3.4.4	Herstellung von 12-(3-Methylbenzimidazol-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	260
6.3.4.5	Herstellung von 12-(3-Benzylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	262
6.3.4.6	Herstellung von 12-(3-(<i>p</i> -Methoxyphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	263
6.3.4.7	Herstellung von 12-(3-Butylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	264
6.3.4.8	Herstellung von 12-(3-Vinylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	265

6.3.5	Synthesen von 12-(3-R-Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ mit [12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻	267
6.3.5.1	Herstellung von 12-(3-Mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	267
6.3.5.2	Herstellung von 12-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	269
6.3.5.3	Herstellung von 12-(3-Benzylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	271
6.3.5.4	Herstellung von 7- und 12-(3-(p-Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	273
6.3.6	Spezielle Umsetzungen von 12-Phl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ und [12-I- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ mit [12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ .	277
6.3.7	<i>N</i> -heterocyclische Carbene mit Carboranylliganden	288
6.3.7.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Carbene	288
6.3.7.2	Herstellung von Li[12-(3-Phenylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ ·2THF	288
6.3.7.3	Herstellung von Li[12-(3-Benzylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ ·2THF	289
6.3.7.4	Herstellung von Li[12-(3-(p-Methoxyphenyl)imidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ ·2THF	290
6.3.7.5	Herstellung von Li[12-(3-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ ·3THF	291
6.3.7.6	Herstellung von Li[12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ ·2THF	292
6.3.7.7	Herstellung von Li[7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ ·2THF	293
6.3.7.8	Herstellung von CsLi[1,3-Bis(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yliden]·2THF	294
6.3.7.9	Herstellung von NaLi[1,3-Bis(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yliden]	295
6.3.7.10	Herstellung von mehrfach deprotonierten biscarboranyl-funktionalisierten NHCs	295
6.3.8	Komplexverbindungen mit (bis)carboranyl-substituierten NHCs	297
6.3.8.1	Herstellung von [NEt ₄][12-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	297
6.3.8.2	Herstellung von [NEt ₄][7-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	298
6.3.8.3	Herstellung von [NEt ₄] ₂ [1,3-Bis(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)-2-selenoimidazol]	300
6.3.8.4	Herstellung von [NEt ₄][12-(2-Seleno-3-mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	301
6.3.8.5	Herstellung von [NEt ₄][Bis(1-(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)-3-methylimidazol-2-yl)Au(I)]	302
6.3.8.6	Herstellung von Trialkylphosphangold(I)-Komplexen mit carboranyl-substituierten NHCs	304
6.3.8.7	Herstellung von Trimethylphosphangold(I)-Komplexen mit carboranyl-substituierten und biscarboranyl-substituierten NHCs	306
7	KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL	311
8	LITERATURVERZEICHNIS	327
9	ANHANG	335
9.1	NMR-Spektren von [NR ₄]/Cs[12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	335
9.2	NMR-Spektren zu weiteren Imidazolyl-funktionalisierten Borclustern	352
9.3	Methylimidazolyl-funktionalisierte Borcluster	355
9.4	NMR-Spektren von X-(3-H-Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	368
9.5	NMR-Spektren von 12-(3-Arylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	373
9.6	NMR-Spektren von carboranyl-substituierten Carbenen	397
9.7	NMR-Spektren von carboranyl-substituierten Carbenkomplexen mit Selen und Gold (I)	416
9.8	NMR-Spektren sonstiger Verbindungen	430

9.9 IR/Raman-Spektren von $[\text{NR}_4]/\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$	440
9.10 IR/Raman-Spektren von weiteren imidazolyl-funktionalisierten Borclustern	441
9.11 IR/Raman-Spektren von methylimidazolyl-funktionalisierten Borclustern	442
9.12 IR/Raman-Spektren von $X\text{-}(3\text{-H-Imidazolyl})\text{-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$	443
9.13 IR -Spektren von Carbenverbindungen	443
9.14 IR-/Raman-Spektren von $12\text{-}(3\text{-Aryl/Alkyl-Imidazolyl})\text{-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$	444
9.15 IR/Raman-Spektren von carboranyl-substituierten Carben-komplexen mit Selen und Gold (I)	446
9.16 Weitere NMR-Daten im Zusammenhang mit Derivaten von methyliertem $\text{Cs}[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}i\text{-closo-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol}]$	447

1 Einleitung

1.1 Funktionalisierte Carba-*closo*-dodecaborat-Cluster

1.1.1 Historischer Überblick über Borwasserstoff-Verbindungen

Georg Süß-Fink hat in seinem Review „Vom Enfant Terrible zum Musterknaben: Die Borane“ das Folgende geschrieben:

„Die Borane sind Kinder des 20. Jahrhunderts. Wie keine andere Verbindungsklasse haben sie Anlass zu Spekulation und Frustration gegeben. Lange Zeit umstritten und unverstanden, haben sie dennoch das chemische Denken nachhaltig befruchtet und einen bedeutenden Entwicklungsabschnitt der anorganischen Chemie entscheidend geprägt.“ [2]

Das Element Bor war um die Jahrhundertwende das einzige Nichtmetall, von dem keine nachgewiesene Element-Wasserstoffverbindung bekannt war. Erstmals wurde 1879 von F. Jones über eine gasförmige Substanz berichtet, die F. Jones als Hydrid des Bors erkannte und die durch Einwirkung von Salzsäure auf Magnesiumborid entstand.^[3] In einer weiterführenden Veröffentlichung 1881 von F. Jones und R. L. Taylor wurde das Gas anhand einer modifizierten Gasanalyseapparatur als BH_3 beschrieben.^[4] Diese Annahme wurde 1909 von Alfred Stock widerlegt, nachdem es ihm gelungen war, bei Wiederholung des Versuches Magnesiumborid mit Salzsäure umzusetzen, zwei Borverbindungen zu isolieren und die Zusammensetzung als B_4H_{10} und B_6H_{12} zu bestimmen. Obwohl Alfred Stock den Grundstein für die Arbeiten mit Borwasserstoff-Verbindungen gelegt hatte,^[2, 5-6] war lange Zeit die strukturelle Zusammensetzung dieser Verbindungen unklar. Da das Boratom vier Valenzorbitale, aber nur 3 Valenzelektronen besitzt, gehört es zur Klasse der Elektronenmangelverbindungen, welche Zweielektronen-Mehrzentrenbindungen eingehen können. Zwar konnte der vier Jahre später unter dem Titel „*The Atom and the Molecule*“^[7] von G. N. Lewis veröffentlichte Beitrag zum kubischen Atom (von dem sich später die Oktettregel ableitet) auf die Tatsache, dass ein BH_3 -Molekül nicht möglich ist, aufbauen, jedoch konnte mit den neuen Theorien die Bildung höherer Borane nicht erklärt werden. Insbesondere stand B_2H_6 im Rampenlicht der Strukturfrage. Schon in den zwanziger Jahren konnte Stock die Borwasserstoff-Verbindungen

in zwei Reihen mit den allgemeinen Formeln B_nH_{n+4} , zu dem auch B_2H_6 gehört, und B_nH_{n+6} eingliedern.^[2] Der Durchbruch gelang schließlich 1947 durch W. C. Price, indem er anhand von hochauflösender Infrarot-Spektroskopie und detaillierter Analyse der Schwingungsbanden der Rotationsfeinstruktur die Symmetrie D_{2h} für das Molekül B_2H_6 postulierte, welche durch Elektronenbeugungsuntersuchungen endgültig bestätigt werden konnte.^[8-12] Nach der MO-theoretischen Beschreibung von W. N. Lipscomb besitzt das Diboran-Molekül vier terminale BH-Zweielektronen-Zweizentrenbindungen und zwei verbrückende BHB-Zweielektronen-Dreizentrenbindungen.^[13] Bei höheren Boranen handelt es sich um „mehr oder weniger geöffnete, käfigartige Gebilde, deren Strukturprinzipien nicht leicht zu durchschauen sind“^[2]. Den Durchbruch zur strukturellen Problematik lieferten R. E. Williams, R. W. Rudolph und K. Wade 1971 bis 1976, indem sie die geometrische Beziehung zwischen den Boran-Gerüsten auf eine einfache elektronische Basis zurückführten.^[14-20] Die Struktur der Borane B_nH_{n+4} lässt sich dadurch ableiten, indem vom nächsthöheren $(n+1)$ -Trigonalpolyeder eine Ecke entfernt wird; die Struktur der Borane B_nH_{n+6} wird von einem $(n+2)$ -Trigonalpolyeder abgeleitet, indem zwei Ecken entfernt werden. So entstehen aus den geschlossenen („*closo*“) Gebilden geöffnete Gebilde, die nestartig („*nido*“) oder spinnwebartig („*arachno*“) sind.^[2] Um deren Struktur vorhersagen zu können, entwickelte K. Wade 1971 die nach ihm benannten Wade-Mingos-Regeln, welche die Struktur auf die Anzahl der Gerüstelektronenpaare im Verhältnis zu den Gerüstatomen bzw. den B–H-Einheiten zurückführt.^[18, 21] Die Regeln sind in Tab. 1.1.1.1 zusammengefasst.

Tabelle 1.1.1.1: Übersicht über die Wade-Mingos-Regeln.^[22]

Boran	Gerüstbindungs- elektronenpaare	Strukturtyp	Anzahl der Boratome	unbesetzte Polyederecken
B_nH_{n+2}	$n + 1$	<i>closo</i>	nur als $[B_nH_n]^{2-}$	0
B_nH_{n+4}	$n + 2$	<i>nido</i>	2, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18	1
B_nH_{n+6}	$n + 3$	<i>arachno</i>	4, 5, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 20	2
B_nH_{n+8}	$n + 4$	<i>hypho</i>	8, 10, 14, 15, 30	3

Vereinfacht dargestellt liefert jede B–H-Einheit ein zusätzliches Elektronenpaar und jedes Wasserstoffatom oder negative Ladung ein extra Elektron. Im Laufe der folgenden Jahrzehnte hat sich ein breites Anwendungsspektrum für Borverbindungen ergeben. Im Bereich der

industriellen Anwendung bedient sich die Waschmittelindustrie (Natriumperborate als Bleichmittel), die Glas- und Keramikindustrie (Boraxverbindungen), die Halbleitertechnik (Borverbindungen zur Dotierung), die Raumfahrtindustrie (Zusatz im Raketentreibstoff) sowie die Pharmaindustrie (Pharmazeutika, als Kontrastmittel sowie in der BNCT - Boron Neutron Capture Therapy), aber auch die Forschung (Stabilisierung hochreaktiver Kationen wie R_3Si^+ ^[23], $[Rh(CO)_4]^+$ ^[24], und Me_2Al^+ ^[25]) der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Darüber hinaus finden sich Borverbindungen wie Bornitride und Borcarbide in verhärteten Materialien wie Schleifmitteln, Schneidewerkzeugen und Panzerungen.^[22, 26-29]

1.1.2 Aufbau, Eigenschaften und Reaktivitäten ikosaedrischer Borcluster

Ikosaedrische Borcluster gehören zu den stabilsten Vertretern der Borwasserstoff-Verbindungen.^[29] Die hohe Konnektivität von Atomen in Clusterverbindungen kompensiert die relativ geringe Elektronendichte.^[30] Zu den bekanntesten Vertretern dieser höheren Borwasserstoff-Verbindungen gehören das Dianion $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ (I), das Monoanion $[closo-1-CB_{11}H_{12}]^-$ (II) und die drei neutralen Konstitutionsisomere des Dicarba-*closo*-dodecaborans – das *ortho*- (IIIa), *meta*- (IIIb) und *para*-Dicarboran (IIIc) (Abb. 1.1.2.1).

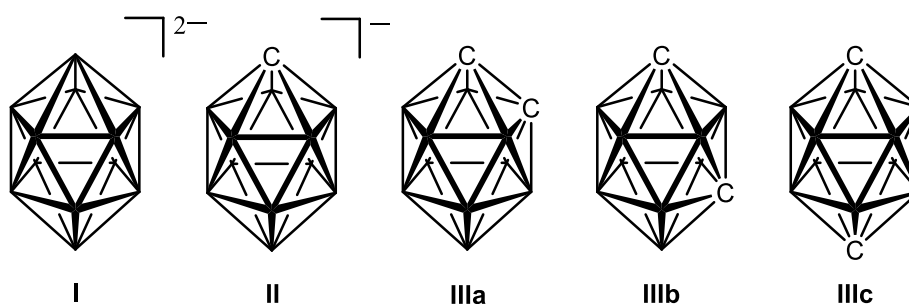


Abb. 1.1.2.1: Ikosaedrische isoelektronische und isostrukturelle Borcluster $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ (I), $[closo-1-CB_{11}H_{12}]^-$ (II) und die Konstitutionsisomere *closo*-1,X-CB₁₁H₁₂ (X = 2, IIIa; X = 7, IIIb; X = 12, IIIc).

Diese Borcluster sind alle isoelektronisch und isostrukturell und besitzen eine interessante und einzigartige Bindungssituation; eine dreidimensionale Aromatizität (auch σ -Aromatizität genannt).^[29] Diese Eigenschaft ist von besonderem wissenschaftlichen Interesse, da sie der π -Aromatizität von Arenen, wie beispielsweise Benzol, sehr ähnlich ist.^[29] Die ikosaedrischen

Borcluster haben zudem einen ähnlichen sterischen Anspruch wie Benzol.^[31-32] Die Eigenschaften variieren sehr stark mit der Art der Substituenten.^[33] Funktionalisierte ikosaedrische Carborate können beispielsweise als schwach koordinierende Anionen, in der Katalyse, in Ionischen Flüssigkeiten sowie in der Supramolekularen Chemie verwendet werden.^[34] Durch die σ -Aromatizität und die dadurch bedingten delokalisierten Gerüstelektronen weisen $\{closo-B_{12}\}$ - und verwandte Borcluster sowohl eine beeindruckend hohe thermische als auch chemische Stabilität auf. Dieser Zusammenhang wird zusätzlich durch theoretische Berechnungen bestätigt.^[35-37] Am Borclustergerüst lassen sich eine Vielzahl von Substitutionsreaktionen, wie beispielsweise Halogenierungen, durchführen. Dies zeigt ebenfalls die Ähnlichkeit von Borclustern zu anderen aromatischen Systemen. In der Literatur wurden bereits die perhalogenierten Dianionen $[closo-B_{12}Hal_{12}]^{2-}$, (Hal = F, Cl, Br, I) beschrieben.^[38-40]

Das Dianion $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ wurde zum ersten Mal 1960 von Hawthorne und Pitochelli als Nebenprodukt der Reaktion von 2-Iodododecaboran mit Triethylamin in refluxierendem Benzol isoliert.^[41] Die elektronische Struktur wurde allerdings bereits 1955 von Longuet-Higgins und Roberts beschrieben.^[42] Die Synthese des Dianions $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ erfolgt heute in optimierten Syntheserouten beispielsweise ausgehend von Decaboran(14). Die Umsetzung mit $Et_3N \cdot BH_3$ ergibt das gewünschte Produkt^[43-45] ebenso wie die Reaktion mit Natriumborhydrid in Diglyme.^[46-47] Neben Decaboran(14) kann auch Natriumoctahydrotriborat als Edukt eingesetzt werden. Dieses zersetzt sich bei 185 °C thermisch zum *closo*-Dodecaborat-Dianion und dem Tetrahydroborat-Anion (Abb. 1.1.2.2).^[48]

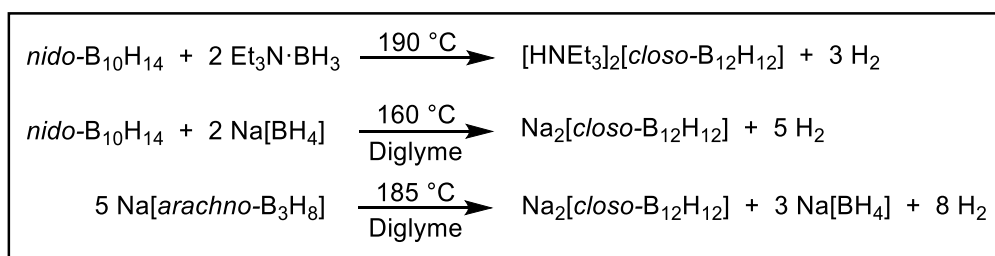


Abb. 1.1.2.2: Darstellung des *closo*-Dodecaborat-Dianions ausgehend von Decaboran(14) durch Reaktion mit dem Triethylamin-Boran-Addukt^[43-45] oder mit Natriumtetrahydroborat^[46-47] sowie durch thermische Zersetzung von Natriumoctahydrotriborat zu Dinatrium-*closo*-dodecaborat und Natriumtetrahydroborat.^[48]

Das $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Dianion ist thermisch sehr stabil und zersetzt sich selbst bei Temperaturen bis 800 °C nicht. Darüber hinaus ist es gegenüber Oxidationsmitteln und Säuren stabil. Weder die Reaktion von $Cs_2[closo-B_{12}H_{12}]$ mit verdünnter Schwefelsäure noch die Reaktion mit 30%-igem Wasserstoffperoxid führt zu einem Abbau des Clusters. Mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt eine Hydroxylierung des Clusters und damit die Bildung des $[closo-B_{12}H_{12-n}(OH)_n]^{2-}$ -Dianions ($n = 1-4$) in guten Ausbeuten.^[49] Beim Umsatz mit 30%-igem Wasserstoffperoxid kommt es zu einer vollständigen Hydroxylierung.^[50] Dies kann über die hohe kinetische Stabilität erklärt werden: Um einen Abbau des Borclusters herbeizuführen, wird eine hohe Aktivierungsenergie benötigt, da der Verlust eines oder mehrerer Boratome in diesem symmetrischen Borclustergerüst zur Symmetrierniedrigung führen würde.^[51]

Die Substitution einer BH-Einheit zu einer CH-Einheit führt zu dem monoanionischen $[closo-1-CB_{11}H_{12}]^-$. Erstmals wurde dieses Anion als Cäsiumsalz im Jahr 1967 von Knoth beschrieben,^[52] die Synthese des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions wurde 1971 publiziert.^[53] Es gibt in der Literatur mehrere bekannte Herstellungsmethoden, von denen die drei gängigsten in Abbildung 1.1.2.3 vorgestellt werden.

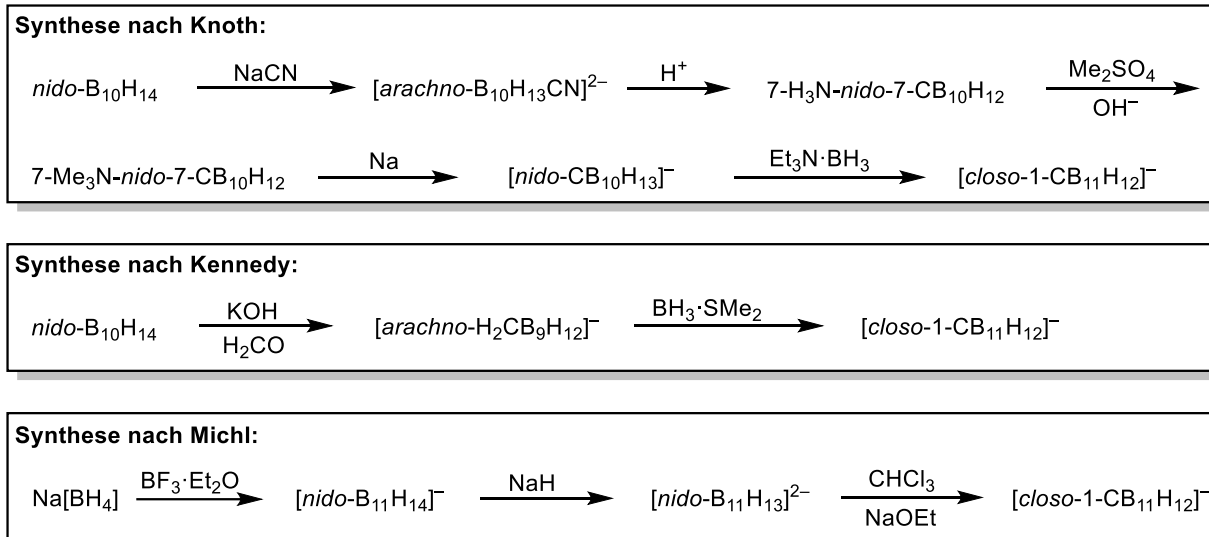


Abb. 1.1.2.3: Synthese von $[closo-1-CB_{11}H_{12}]^-$ nach Knoth und Kennedy ausgehend von $nido-B_{10}H_{14}$ und nach Michl ausgehend von $[nido-B_{11}H_{14}]^-$.^[54]

Die beiden dargestellten Methoden nach Knoth und Kennedy gehen von $nido-B_{10}H_{14}$ als Startmaterial aus, unterscheiden sich aber fortlaufend grundlegend, wie in Abbildung 1.1.2.3 gezeigt.^[54] Während die Methoden nach Knoth und Kennedy auf das teure Decaboran(14) als

Edukt zurückgreifen, gibt es eine 2001 von Michl *et al.* publizierte Methode, bei welcher Natriumborhydrid als Edukt eine günstige Alternative darstellt und somit wirtschaftlich wesentlich interessanter ist. Natriumborhydrid wird hierbei mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zu $[\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ umgesetzt. Zur Clusterschließung wird $[\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ anschließend mit Natriumhydrid und Chloroform umgesetzt. Der Hauptgrund für das stetig steigende Interesse an der Chemie des $[\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ -Anions und ähnlicher Vertreter ist die chemische Inertheit kombiniert mit der Fähigkeit, als schwach koordinierende Anionen zu fungieren. So ist beispielsweise das $[\text{1-R-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)^[55-56] eines der am wenigsten nukleophilen und am schwächsten koordinierenden bekannten Anionen. Die meisten funktionalisierten Cluster sind selbst gegenüber aggressiven Reagenzien sehr stabil – so sind sie beispielsweise schwer oxidierbar und stark lipophil. Diese Kombination von Eigenschaften macht sie nützlich in zahlreichen Anwendungen als Gegenionen für reaktive, kationische, metallorganische Katalysatoren, als Elektrolyte für nichtwässrige Lösungsmittel und elektrische Batterien, als Lösungsvermittler von Kationen in organischen Lösungsmitteln zur Lösungsmittlextraktion von Radionukliden oder zur Katalyse der radikalischen Polymerisation von Alkenen, um nur einige Beispiele zu nennen.^[54] Sie wurden 1992 erstmals zur Verwendung in Materialwissenschaften, Medizin und Nanowissenschaften vorgeschlagen.^[54, 57] Die Stabilität des monoanionischen $[\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ist vergleichbar mit dem Dianion $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und geht kaum Clusterabbaureaktionen ein. Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist die Fülle an Funktionalisierungen und damit die Modifikation der Clustereigenschaften, welche insbesondere durch die Polarisierung ermöglicht werden.^[54] Zur Funktionalisierung wurden beispielsweise Alkylierungen, Phosphorylierungen und Cyanierungen am Kohlenstoffatom, wie auch am antipodalen Boratom sehr gut untersucht. Aber auch Teil- bzw. Perhalogenierungen am B_{11} -Gerüst sind möglich.^[58-65] Durch Deprotonierung des schwach sauren Clusterkohlenstoffatoms mit *n*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit Methyljodid lässt sich das Clusterkohlenstoffatom selektiv methylieren.^[65-66] Diese Art der Funktionalisierung ist eine der längsten bekanntesten Möglichkeiten das $[\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ -Anion zu funktionalisieren.^[67-68] Arylische Substituenten am C1-Atom werden durch Insertion von Benzylchlorid und Derivaten in den $[\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ -Cluster erhalten.^[69] Darüber hinaus kann das Kohlenstoffatom silyliert^[70] oder mit Bor-^[71], Phosphor-^[70], Schwefel-^[72] und Kupfersubstituenten^[73] sowie mit *N*-Halosuccinimiden^[74] durch Halogensubstituenten funktionalisiert werden. Wenn das Kohlenstoffatom hingegen nicht deprotoniert vorliegt, ist

die B–H-Bindung in Position 12 am reaktivsten gegenüber Elektrophilen, gefolgt von den Positionen 7–11. Die B–H-Bindungen in den Positionen 2–6 sind vergleichsweise wenig nukleophil.^[75-76] Neben den gewöhnlichen elektrophilen Substitutionen sind auch Reaktionen bekannt, die über den Mechanismus der elektrophil-induzierten nukleophilen Substitution reagieren. Als Beispiel sind die Synthesen von [1-Cl-*closo*-1-CB₁₁(Me)₁₁]⁻^[77] und [12-OH-*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻^[78] zu nennen. Zusätzlich zu diesen grundlegenden Substitutionsreaktionen kann das [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻-Anion auch zu einem delokalisierten Clusterradikal oxidiert werden.^[79] Dies kann, wenn das Elektron ein antibindendes Orbital eines Substituenten besetzt, zur Abspaltung des Substituenten führen.^[80] Die Substitution eines borgebundenen Hydrids durch ein Elektrophil ist normalerweise sehr einfach; gelegentlich können auch andere Arten von Substituenten ersetzt werden. Alkylierungen mit Alkyltriflaten unter basischen Bedingungen in Sulfolan^[54] und Halogenierungen sind am häufigsten in der Literatur beschrieben. Die Möglichkeiten der Verwendung von Alkyltriflaten zur Alkylierung des [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻-Anions sind begrenzt, da die meisten funktionellen Gruppen nicht toleriert werden. Darüber hinaus ist eine selektive Monoalkylierung kaum erreichbar und es kommt im Allgemeinen zu einer Mehrfachsubstitution.^[81-82] Hervorzuheben ist demgegenüber die Monoiodierung in B12-Position (siehe Abb. 1.1.2.4). Hierbei wird Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₂] in Essigsäure mit elementarem Iod umgesetzt^[72], aber auch Hexaiodierungen^[83] in den Positionen B7–B12 und Undecaoidierungen^[84] in den Positionen B2–B12 sind möglich. Die Ausnahme einer nukleophilen Substitution, bei denen für gewöhnlich ein stark gebundener Substituent wie ein Halogenatom durch einen anderen nukleophilen Rest, beispielsweise durch ein anderes Halogen^[84] oder durch eine Hydroxylgruppe^[73, 85], ersetzt wird, tritt an Boratomen über den selteneren Mechanismus einer elektrophil-induzierten nukleophilen Substitution (EINS) auf, bei dem ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ersetzt werden.^[75, 86] Das häufig dafür verwendete Elektrophil ist ein Proton.^[54] Ein Beispiel ist die Umsetzung von [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻ mit HF_(l) bei Raumtemperatur (siehe Abb. 1.1.2.4).^[87] Über welchen der beiden Substitutions-Mechanismen die Monoiodierung läuft ist, nicht abschließend geklärt, da beide Mechanismen – die elektrophile Substitution aber auch die elektrophil-induzierte nukleophile Substitution – zum gleichen Ausgangsprodukt führen. Die Monoiodierung des Clusters am antipodalen Boratom bildet die Grundlage für die Funktionalisierung des [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻-Anions mit weiteren funktionellen Gruppen.^[54]

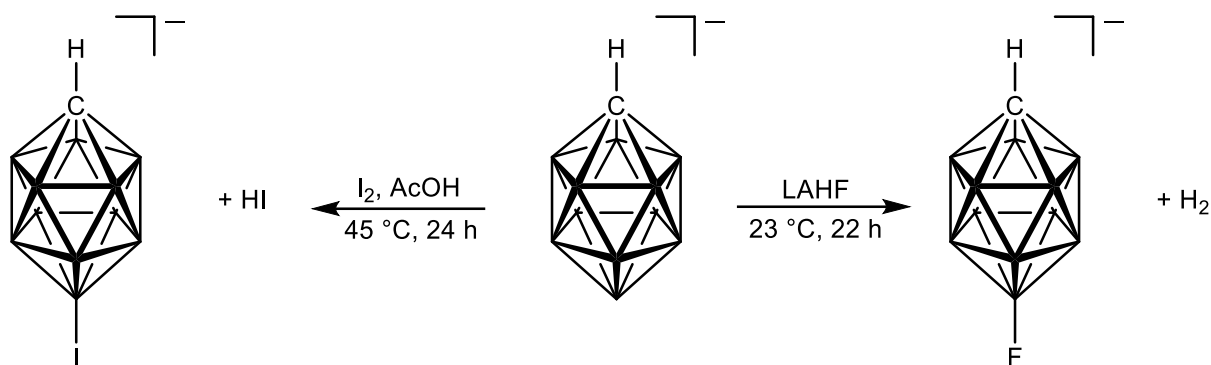


Abb. 1.1.2.4: Funktionalisierung von $[\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ mit elementarem Iod^[72] oder flüssiger HF.^[87]

1.2 N-Heterocyclische Carbene

Unter Carbenen werden in der Chemie Substanzklassen bezeichnet, welche ein zweiwertiges Kohlenstoffatom und ein Elektronensextett aufweisen. Aufgrund des Elektronensextetts sind Carbene sehr reaktiv. Je nach Art der Substituenten können Carbene stabil sein und beispielsweise zur Stabilisierung von Lewisäuren oder in der Katalyse verwendet werden.^[88-89] Ein Beispiel solcher stabiler Carbene sind *N*-heterocyclische Carbene (NHCs), welche heterocyclische Moleküle sind, die ein Carben-Kohlenstoffatom sowie mindestens ein Stickstoffatom in der Ringstruktur enthalten, weitere Heteroatome wie Sauerstoff oder Schwefel sind möglich.^[88] Carbene können – je nach Substituent – im Singulett- oder im Triplettzustand vorliegen, welche wiederum die Reaktivitäten der Carbene bestimmen.^[90] Nach Hoffmann *et al.* begünstigt ein HOMO-LUMP-Gap größer als 2 eV die Bildung von Singulett-Carbenen, während eine Differenz unter 1.5 eV zu Triplett-Carbenen führt.^[91] Singulett-Carbene besitzen ein vollständig besetztes Orbital (= HOMO) und ein leeres Orbital (= LUMO) und weisen einen ambiphilen Charakter auf.^[88] Schon sehr früh wurde untersucht, dass mesomere (sowohl e^- -schiebende (X) als auch e^- -ziehende (Z)) Effekte von Substituenten die Bildung von Singulett-Carbenen favorisieren und die Symmetrie von Carbenen beeinflussen.^[88, 92-98] Dabei wechselwirken bei X-Substituenten die Orbitale des freien Elektronenpaares mit dem leeren p_π -Orbital des Kohlenstoffatoms und führen zu einem größeren σ - p_π -Gap (= Homo-Lumo-Gap).^[88] Die repräsentativsten Kandidaten solcher Carbene sind die Dimethoxy^[99-100] und Dihalocarbene.^[101-103] 1960 erkannte Wanzlick, dass Aminogruppen die Stabilität von Carbenen sehr stark verbessern^[88] und zeigte 1970, dass

Imidazolium-Salze durch Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert werden können.^[104-106] Zwei Jahrzehnte später gelang es Arduengo *et al.* 1991 erstmals das Carben 1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden in kristalliner Reinform zu isolieren und zu charakterisieren (Synthese siehe Abb. 1.2.1).^[107]



Abb. 1.2.1: Synthese von 1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden (IAd) nach Arduengo *et al.*^[107]

1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden ist thermisch stabil und schmilzt bei 240–241 °C. Einige NHCs dimerisieren zu Tetraethylenamino-Derivaten. Dieses sogenannte als Wanzlick-Gleichgewicht bezeichnete Phänomen spielt aber bei den meisten NHCs keine Rolle für deren Reaktivität.^[108] Grund hierfür ist die sterische Hinderung durch die Substituenten am Stickstoffatom und die dadurch bedingte sterische Abstoßung, die dazu führt, dass das Gleichgewicht auf Seite der monomeren Form liegt. Eine weitere Methode NHCs zu generieren ist die Reduktion von 1,3-R-Imidazol-2-thionen (R = *i*Pr, Et, Me) mit Kalium bei 80 °C (siehe Abbildung 1.2.2).^[109] 30 Jahre später nach Isolierung des ersten stabilen Carbens durch Arduengo *et al.* sind Carbene aus dem Alltag der chemischen Forschung nicht mehr wegzudenken.^[89, 110-113] Sie dienen als Liganden für Übergangsmetallkomplexe, als Koordinationspartner für *p*-Block-Elemente und werden für Organokatalysatoren eingesetzt.^[114] In der Übergangsmetallkatalyse wird IMes beispielsweise im Grubbs-Katalysator der zweiten Generation bei der Olefinmetathese eingesetzt (siehe Abb. 1.2.3a).^[115] Der Katalysator ist tolerant gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen im Olefin und in verschiedenen Lösungsmitteln einsetzbar.^[116]

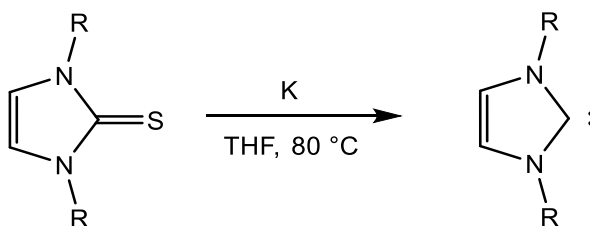


Abb. 1.2.2: Synthese von 1,3-R-Imidazol-2-yliden (R = *i*Pr, Et, Me) nach Kuhn *et al.*^[109]

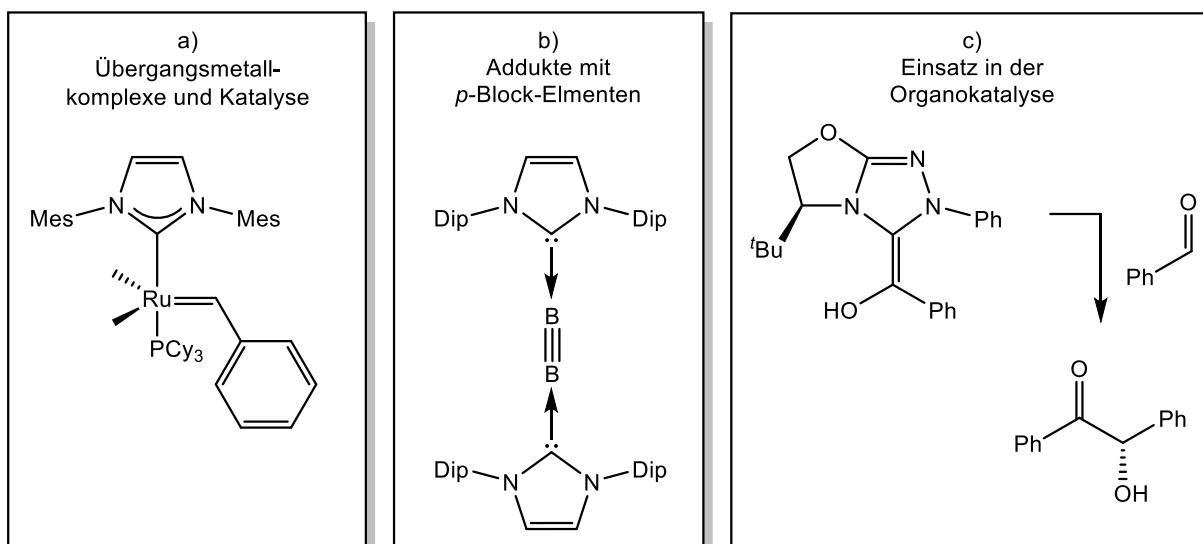


Abb. 1.2.3: Anwendung von NHCs im Grubbs (II)-Katalysator^[115-116], zur Stabilisierung der Bor-Bor-Dreifachbindung^[117] und als Katalysator in der Organokatalyse zur enantioselektiven Benzoinkondensation^[118].

Ein weiteres Einsatzgebiet stellt die 2012 erstmals in Würzburg von Braunschweig und Mitarbeiter mit Hilfe von zwei IDipp-Molekülen stabilisierte Bor-Bor-Dreifachbindung und damit die Synthese des ersten bekannten Diborins dar (siehe Abb. 1.2.3b).^[117] Diese Synthese zeigt in bemerkenswerter Weise, dass NHCs in der Lage sind auch äußerst labile Verbindungen zu stabilisieren. Zuvor waren homoatomare Dreifachbindungen Hauptgruppenelementverbindungen wie Distickstoff, Alkinen und einer handvoll reaktiver trans-bent Verbindungen der schweren Elemente aus den Gruppen 13 und 14 vorbehalten.^[117] Ein Beispiel hierfür stellen die Verbindungen $\text{Ar-Pb}\equiv\text{Pb-Ar}$ und $[\text{Ar-Ga}\equiv\text{Ga-Ar}]^{2-}$ dar.^[119] Darüberhinaus bedient sich auch die organische Chemie in der Organokatalyse der Eigenschaften von NHCs. Als Beispiel ist die chirale Benzoinkondensation zu nennen, in welcher selektiv ein Chiralitätszentrum in β -Position bei der Aldoladdition von zwei Benzaldehyden generiert wird (siehe Abb. 1.2.3c).^[118] Vorteil des Einsatzes von NHCs in Organokatalysatoren sind neben der enantio- oder diastereoselektiven Synthese auch das Unterbinden unerwünschter Nebenreaktionen. Dafür können NHCs je nach Einsatzgebiet und je nach erforderlichen Eigenschaften modifiziert werden. Zum einen sind die Stickstoffatome σ -Donoren (induktiver Effekt), zum anderen π -Akzeptoren (mesomerer Effekt). Durch den induktiven σ -Donoreffekt wird das HOMO des NHCs energetisch abgesenkt, während durch den mesomeren π -Akzeptoreffekt das LUMO energetisch stabilisiert wird. Beide Effekte tragen zur Stabilisierung von NHCs bei. Ebenso beeinflusst die Anzahl der Stickstoffatome die elektronischen Eigenschaften eines Carbens.

Insbesondere ist eine kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, aber auch eine Stabilisierung durch den elektronischen Einfluss der Substituenten variierbar. Chirale *N*-Substituenten beeinflussen Folgereaktionen durch sterisch unterschiedlich anspruchsvolle Angriffswege von Nucleophilen oder Elektrophilen am Ausgangsedukt. Durch die rigide Ringstruktur sind NHCs stets Singulettcarbene. Durch die Ringgröße können die sterischen und elektronischen Eigenschaften weiter beeinflusst werden.^[114] Für gewöhnlich werden als *N*-Substituenten von NHC-Liganden aromatische oder aliphatische Substituenten herangezogen. In den letzten Jahren ist das Interesse an der Verwendung neuartiger Liganden gestiegen. Eine alternative zu gewöhnlichen Kohlenwasserstoffen stellen beispielsweise ikosaedrische Dicarborane dar.^[120-121] So können beispielsweise mit *closo*- oder *nido*-Carboranen substituierte Phosphanliganden zu bemerkenswerten Eigenschaften führen, die mit herkömmlichen organischen Einheiten nicht zugänglich sind. Anzuführen sind eine einzigartige C-C-Bindungs-Plastizität und die Ausbildung von mehrzähligen Koordinationen, die für Phosphanliganden nicht immer möglich sind. Dicarborane weisen darüber hinaus einen großen sterischen Raumbedarf auf und haben die Möglichkeit, Wasserstoffbindungen zu benachbarten Metallen auszubilden.^[122] *ortho*-Carborane werden aufgrund ihrer einfachen Synthetisierbarkeit für die Synthese alternativer Liganden herangezogen,^[123-124] weisen allerdings Reaktivitäten wie Clusteröffnungsreaktionen und Cyclometallierungen auf.^[125-126] Im Vergleich weist der {*closo*-1-CB₁₁} Cluster und seine Derivate keine Tendenz zu Clusteröffnungsreaktionen auf und geht kaum Cyclo-metallierungsreaktionen ein.^[126-127] Ein illustratives Beispiel lieferte Lavallo *et al.* 2015 beim Vergleich zweier Iridiumkomplexe ausgehend von dem *ortho*-C₂B₁₁H₁₂ und dem [*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ (siehe Abb. 1.2.4).^[126]

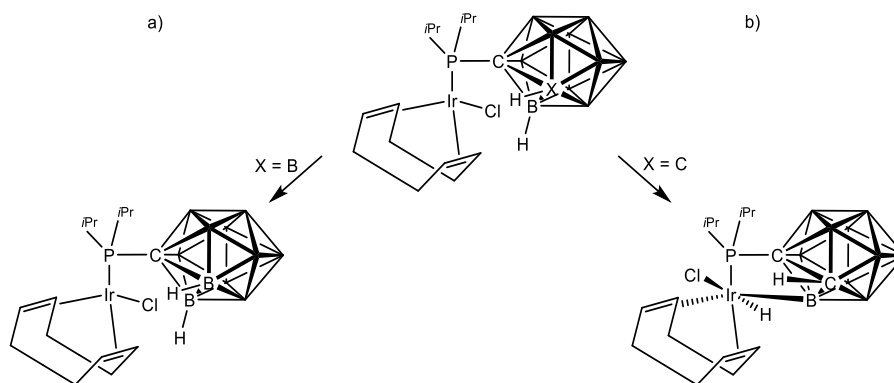


Abb. 1.2.4: Vergleich der Eigenschaften der Iridiumkomplexe mit [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻ (a) und *closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₂ (b) hinsichtlich der Tendenz zur Cyclometallierung.^[126]

Aufgrund der Stabilität und der in Kap. 1.1.2 beschriebenen besonderen Eigenschaften von $[closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ -Anionen vereinigten Lavallo und Mitarbeiter NHCs mit $[closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ -Anionen. Hierbei wurden die Carboranyligenanden – über das Kohlenstoffatom des $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Clusters gebunden – als *N*-Substituenten verwendet. Die Syntheseroute ist in Abb. 1.2.5 dargestellt.^[128]

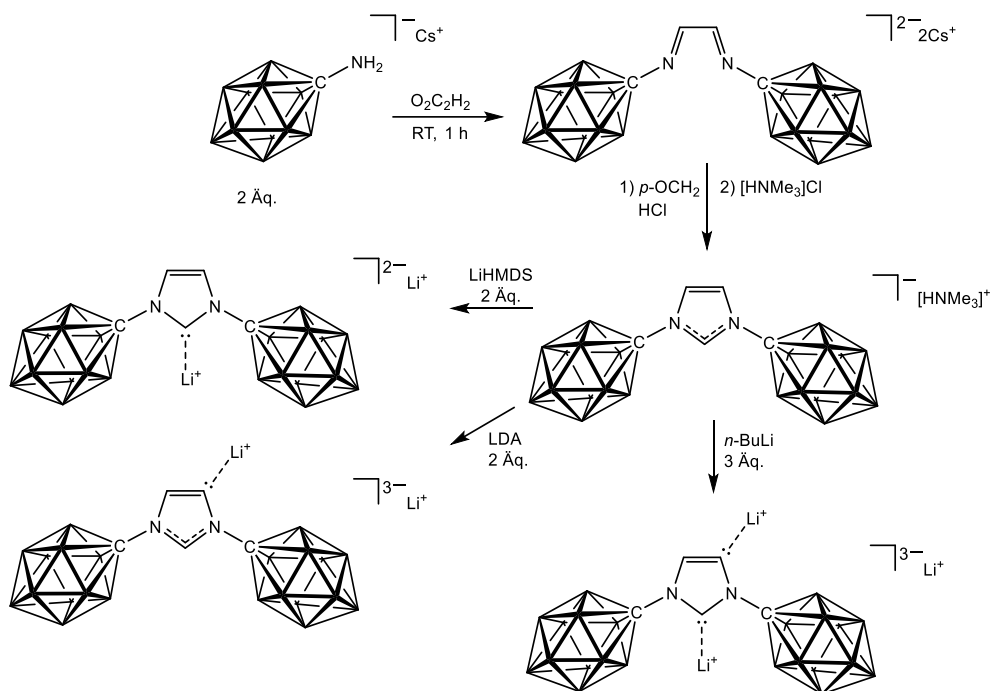


Abb. 1.2.5: Synthese von normalen, abnormalen und zweifach deprotonierten NHCs nach Lavallo *et al.*^[128]

Lavallo *et al.* konnten hier zeigen, dass es möglich ist, neben den in C2-Position deprotonierten Imidazoliumsalzen (normale NHCs) auch die von Bertrand 2009^[129] beschriebenen abnormalen NHCs (Deprotonierung in C5-Position) zu synthetisieren, allerdings ohne die C2-Position selektiv schützen zu müssen. Dies ist auf den sterischen Anspruch durch die beiden $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Cluster und den sterischen Anspruch der verwendeten Base (Lithiumdiisopropylamid) zurückzuführen. Bei Bertrand *et al.* konnte das abnormale Carben durch Schützung der C2-Position mit Hilfe eines Phenylsubstituenten und anschließender Deprotonierung des C5-Kohlenstoffatoms zugänglich gemacht werden.^[129] Darüber hinaus konnte auch das von Robinson 2010^[130] vorgestellte zweifach deprotonierte NHC-Derivat synthetisiert werden.

2 Zielsetzung

Wie in der Einleitung bereits erwähnt besteht bis heute ein großes Interesse neuartige *N*-heterocyclische Carbene zu synthetisieren. Insbesondere stehen hier die elektronischen und sterischen Eigenschaften und deren Anwendung in der Katalyse und in der Komplexchemie im Vordergrund. Ziel ist es, durch Variierung der NHC-Substituenten den sterischen Anspruch wie auch die σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten für die entsprechende Anwendung zu optimieren. Auf der anderen Seite stellen Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen aufgrund ihrer Eigenschaften als weakly coordinating anions (WCAs) eine interessante Substanzklasse dar. Beispielsweise zeichnen sich das [*closo*-1-CB₁₁X₆H₆]⁻-Anion und das [*closo*-1-CB₁₁X₆Me₆]⁻-Anion (X = Cl, Br und I) durch ihre geringe Basizität, geringe Nukleophilie, Inertheit sowie die Verteilung der negativen Ladung über einen großen kugelförmigen Raum aus und gehören zu den bis heute schwächsten koordinierenden Anionen.^[131]

Ziel dieser Arbeit war es, geeignete Syntheserouten zu entwickeln, um neuartige unsymmetrische NHC-Vorstufen herzustellen, die eine B–N-Bindung zu *closo*-Borcluster beinhalten. Hierbei war die zentrale Aufgabenstellung die Umsetzung von [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ sowie 7- und 12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit unterschiedlichen Imidazolderivaten zu optimieren und die Vor- und Nachteile der Syntheserouten herauszuarbeiten. Zu diesem Zweck wurden Synthesen hinführend zu den jeweiligen inneren Salzen entwickelt und die erhaltenen Produkte umfassend charakterisiert.

Im zweiten Teil der Arbeit sollten die carboranyl-substituierten NHC-Vorstufen hinsichtlich ihrer Eigenschaften im Einsatz als *N*-heterocyclische Carbene untersucht und mit bekannten Systemen verglichen werden. Dazu wurden ausgewählte NHCs mit Selen und Gold(I)-Komplexen umgesetzt.

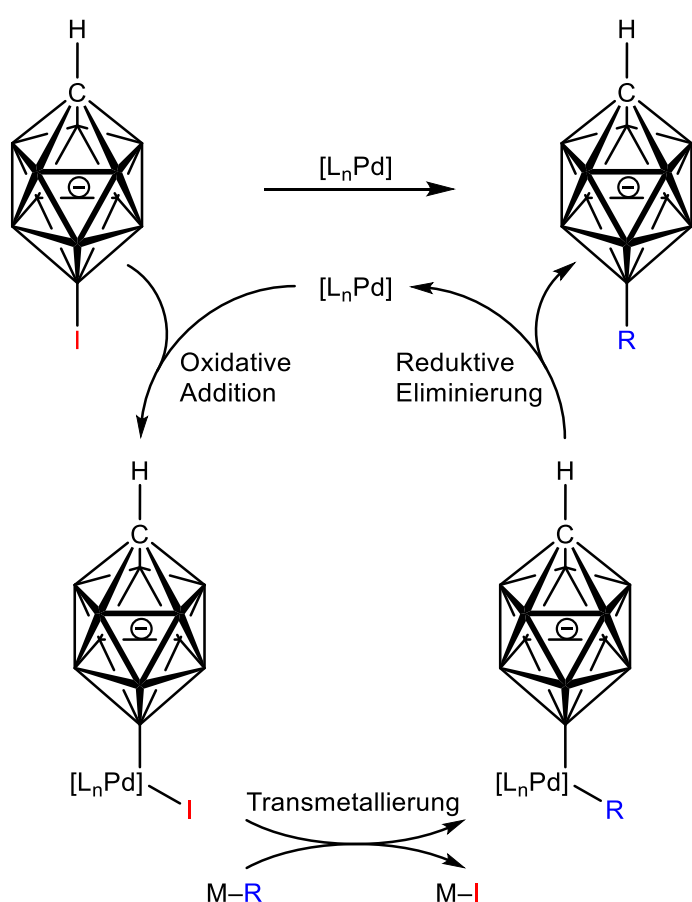
Im dritten Teil der Arbeit sollten Syntheserouten und -bedingungen zur Darstellung von symmetrischen NHC-Vorstufen mit einer B–N-Bindung zu *closo*-Borcluster erarbeitet und optimiert werden sowie die Eigenschaften hinsichtlich der Deprotonierungen mit unterschiedlichen Basen sowie in verschiedenen Verhältnissen untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Imidazolyl-funktionalisierte Borcluster

3.1.1 Einleitung – Kreuzkupplungsreaktionen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, dient der in B12-Position iodidierte $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Borcluster als Ausgangsverbindung für weitere Funktionalisierungen. Der Mechanismus^[132] einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion ist in Abbildung 3.1.1.1 dargestellt. Mithilfe einer Kumada-artigen Kreuzkupplungsreaktion^[54] lassen sich so selektiv in B12-Position B–C-Bindungen knüpfen, von denen in der Literatur sehr viele Beispiele bekannt sind, wobei ausgewählte Beispiele in Tab. 3.1.1.1 aufgeführt sind. Eine weitere Möglichkeit stellt die Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion^[133] zur Bildung einer B–N-Bindung dar.



Tab. 3.1.1.1: Literaturbeispiele einiger kumada-artigen Kreuzkupplungsreaktionen.

Pd-Kat.	M–R
$[PdCl_2(PPh_3)_2]$	$MeMgBr$ ^[54]
$[PdCl_2(PPh_3)_2]$	$EtMgBr$ ^[134]
$[PdCl_2(PPh_3)_2]$	$PhMgBr$ ^[134]
$[PdCl_2(PPh_3)_2]$	$TMSC\equiv CMgBr$ ^[135]
$[PdCl_2(PPh_3)_2]$	$VinylMgBr$ ^[136]

Tab. 3.1.1.2: Literaturbeispiele von Aminierungsreaktionen am iodierten Borcluster.

Pd-Kat.	M–R
$[Pd_2dba_3]$ / PCy ₂ Biphen	$LiHMDS$ ^{[137], [a]}
$[Pd_2dba_3]$ / PCy ₂ Biphen	$LiHMDS$ ^{[138], [b]}

[a] $[1-HOOC-12-H_2N-closo-1-CB_{11}H_{10}]^-$.

[b] $[12-H_2N-closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ bzw. $[12-Hal-7-H_2N-closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ (Hal = F, Cl).

Abb. 3.1.1.1: Mechanismus von Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.^[132]

In der Literatur sind allerdings nur wenige Beispiele für Aminierungsreaktionen mit dem {*closo*-1-CB₁₁}-Borcluster bekannt. Zwei Beispiele nach Kaszyński *et al.*^[137] und Finze *et al.*^[138] sind in Tabelle 3.1.1.2 aufgeführt. Die Synthesen von 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7-H₃N-12-Hal-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (Hal = F, Cl) erfolgen in der Mikrowelle bei 200 W und bei einer Temperatur von 55 °C innerhalb von 2 Stunden, oder beim Erhitzen durch ein Heizbad innerhalb von 14 Stunden. Grundsätzlich hängt die Reaktionsgeschwindigkeit einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach Buchwald und Hartwig von den elektronischen und sterischen Eigenschaften des Amins und vom am Palladium gebundenen Phosphan-Liganden ab. Weiter beeinflusst die verwendete iodierte Spezies die oxidative Addition an den Katalysator, die Fähigkeit das Amin zu binden und die abschließende reduktive Eliminierung.^[133] Als Phosphanliganden haben sich insbesondere Biarylphosphanliganden bewährt. Eine der wichtigsten Anforderungen für den Erfolg einer Aminierungsreaktion mit Dialkylbiarylphosphin-basierten Katalysatoren sind die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden. Ein großer Vorteil ist deren Luftstabilität, aber auch die einfache Handhabung und kommerzielle Verfügbarkeit.^[133, 139] Üblicherweise wird der Phosphanligand relativ zur Pd(0)-Spezies im Überschuss eingesetzt. Insbesondere bei langen Reaktionszeiten ist dies erforderlich, um den Katalysator zu stabilisieren, aber auch um den Katalysator zu aktivieren.^[139-140] Um die katalytische Spezies zwischen Palladium-Katalysator und Phosphanligand schneller zu bilden, kann auf das luftstabile Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) zurückgegriffen werden, da hier das Palladium bereits in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. Vor allem können elektronenreiche und sterisch anspruchsvolle Biarylphosphanliganden eine Reduktion von Pd(II) negativ beeinflussen.^[141] Auf der anderen Seite wird durch Dibenzylidenaceton die Aktivität des Palladiumkatalysators gegenüber anderen Pd(0)-Spezies abgeschwächt. Bei der Synthese von 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7-H₃N-12-Hal-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (Hal = F, Cl) hat sich CyJohnphos als Biarylphosphanligand (7 mol%), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (5 mol%) und Tetrahydrofuran als Lösemittel bewährt. Die Ammoniumderivate des Carba-*closo*-dodecaborat-Anions können in Ausbeuten von 68–70% erhalten werden. Ebenso wie die Funktionalisierung des {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters am antipodalen Bor-Atom über die Kumada-artige Kreuzkupplungsreaktion mit Me₃SiC≡CMgBr^[34] ist die Mikrowellen-unterstützte Buchwald-Hartwig-Aminierung eines der sehr wenigen Beispiele der B12-Funktionalisierung mit hohen Ausbeuten.

3.1.2 Untersuchung und Optimierung verschiedener Syntheserouten zu imidazolyl-funktionalisierten Borclustern

3.1.2.1 Synthese von Cs[12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]

Ausgehend von Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₁] wurde zunächst Cs[12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] nach modifizierter Literaturvorschrift^[72] hergestellt. Wie in der Einleitung bereits erwähnt weist die Position am B12-Boratom (antipodales Boratom) die höchste Reaktivität gegenüber Elektrophilen auf, gefolgt von den Boratomen B7–11 (unterer Boring). Aus diesem Grund ist die Monoiodierung mit elementarem Iod nicht zu 100% selektiv, sondern es entsteht stets ein Gemisch aus Cs[12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und Cs[7-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁], wobei das 12-Isomer überwiegt. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.1.2.1 dargestellt.

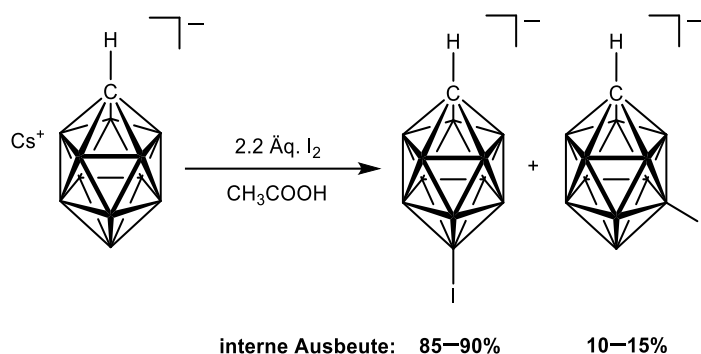


Abb. 3.1.2.1: Monoiodierung von Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit elementarem Iod in Essigsäure.

Durch Umkristallisierung aus Wasser ließ sich der Anteil des 7-Isomers auf 3–10% reduzieren, da bedingt durch die geringfügig schlechtere Löslichkeit von Cs[12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] in Wasser das 12-Isomer in höherer Rate auskristallisiert. Der iodierter Borcluster konnte so als Gemisch, bestehend aus dem 7- und 12-Isomer, in Ausbeuten von 50–65% erhalten werden und ist Ausgangsverbindung für die weitere Funktionalisierung des {*closo*-1-CB₁₁} -Clusters in B12-Position. Eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung des {*closo*-1-CB₁₁} -Clusters ist über das von Kaszyński *et al.* beschriebene 7- und 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ möglich.^[142] Die Synthese erfolgte ausgehend von Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₁] in Trifluoressigsäure durch Umsetzung mit Phenyliodoniumdiacetat. Anders als in der Literatur beschrieben wurden im Rahmen dieser Arbeit hohe Ausbeuten von bis zu 98% innerhalb von 24–

48 Stunden anstelle einer Reaktionszeit von 2 Stunden erhalten, wobei für das Eisbad ein Dewar-Gefäß verwendet und so eine langsamere Erwärmung auf Raumtemperatur gewährleistet werden konnte. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.1.2.2 dargestellt.

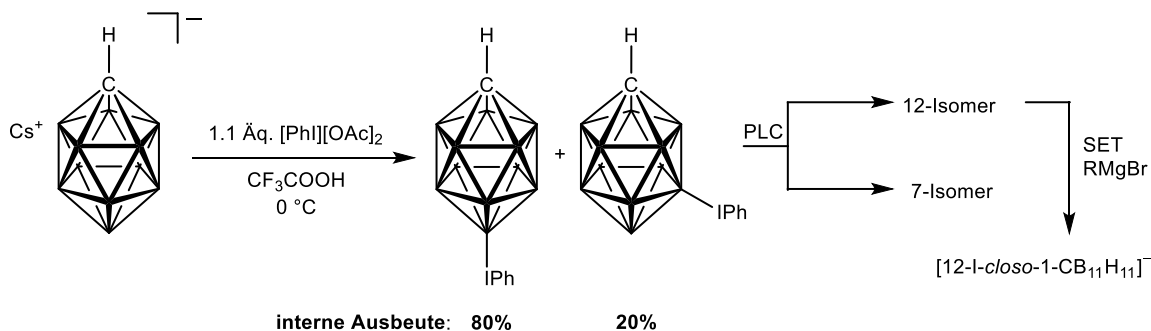


Abb. 3.1.2.2: Synthese von 7- und 12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ausgehend von Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und [PhI][OAc]₂.

Die Selektivität gegenüber der Iodierung ist geringfügig schlechter, sodass das 7-Isomer zu etwa 20% entsteht. Über Flashsäulenchromatographie (Dichlormethan/Hexan = 20:80) konnten die beiden Isomere 7- und 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ getrennt und separat isoliert werden. Die Isolierung von 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ erfolgte durch Fällung des aus der Säulenchromatographie erhaltenen Rohprodukts aus Acetonitril durch Zugabe von Wasser, um die in Lösung während der Säulenchromatographie innerhalb von kurzer Zeit (< 1–2 Stunden) aufgetretenen Zerfallsprodukte abzutrennen. Aus diesem Grund beträgt die Ausbeute des 12-Isomers nach säulenchromatographischer Trennung 60–65%. 7-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde ohne weitere Aufreinigung des Rohprodukts für weitere Umsetzungen eingesetzt. Zerfallsprodukte konnten hier nicht beobachtet werden. Nach Kaszyński *et al.* sind abhängig von der Temperatur drei Reaktionstypen möglich, die in Abbildung 3.1.2.3 abgebildet sind.^[142] Gute Nukleophile wie das Cyanid-Anion reagieren bereits bei niedrigen Temperaturen unter 55 °C mit 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, schlechte Nukleophile wie Tetrahydrothiophen reagieren bei 80–100 °C, wobei der Mechanismus einer S_N1-Reaktion folgt, bei der Iodbenzol zunächst abgespalten wird und anschließend die B–S-Bindungsknüpfung erfolgt. Nach Kaszyński *et al.* wird unter Einsatz von Grignard-Reagenzien durch Angriff des Radikals R· auf 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ein Phenylradikal abgespalten und über einen SET-Mechanismus ein Elektron von ·MgBr auf ·I übertragen, wobei [MgBr]⁺ und [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ entstehen.

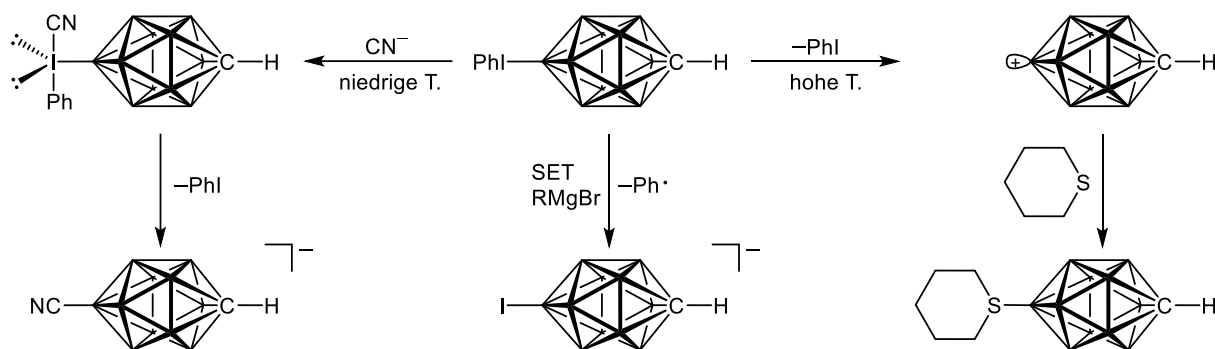


Abb. 3.1.2.3: Reaktionsmechanismen von Nucleophilen mit 12-Phenyljodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ in Abhängigkeit von der Temperatur.

In der Literatur wurde der isomerenreine iodierte Borcluster [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ lediglich als [NEt₄]-Salz isoliert. Dieses Salz eignet sich nicht für palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen, da eine Heckkupplung zu [12-H₂C=(CH)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ auftreten kann. Aus diesem Grund wurde das isomerenreine Anion ausgehend von 12-Phenyljodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ nach Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid als Cäsiumsalz isoliert. Es konnte neben dem Einsatz von Methylmagnesiumbromid auch eine erfolgreiche Umsetzung mit Natrium-*tert*-butanolat beobachtet werden, wobei die Reaktionszeit um einiges erhöht ist. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.1.2.4 dargestellt.

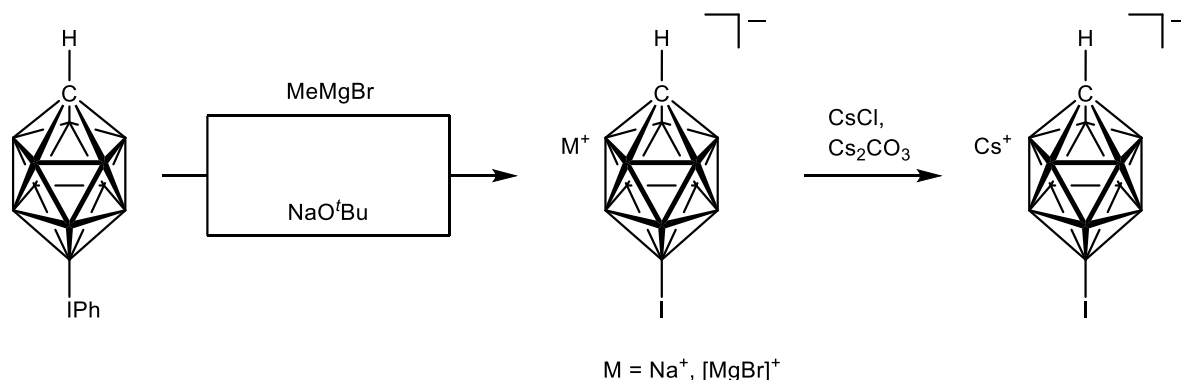


Abb. 3.1.2.4: Umsetzung von 12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit MeMgBr oder NaO^tBu zu [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ und anschließender Umsalzung zu Cs[12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁].

Über ¹¹B-NMR-Spektroskopie wurde die Reinheit des 12-Isomers nachgewiesen. Im ¹¹B-NMR-Spektrum kann für das antipodale Boratom ein Singulett bei -18.2 ppm und für die Boratome B2-6 und B7-11 jeweils ein Dublett bei -11.8 ppm und -16.1 ppm beobachtet werden (siehe NMR-Spektren im Anhang in Kap. 9.8.).

3.1.2.2 Optimierung der Kreuzkupplungsreaktion von Cs[7/12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit Imidazol

In dieser Arbeit sind sowohl isomerenreine Clusterverbindungen als auch Gemische von [12-*R-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ und [7-*R-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ (R = allg. Rest) von Bedeutung. Der Einfachheit halber werden Gemische im folgenden und weiteren Kapiteln mit [7/12-*R-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ zusammengefasst und isomerenreine Verbindungen als [12-*R-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ und [7-*R-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ beschrieben.

In der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit^[143] wurden Aminierungsreaktionen von stickstoffhaltigen Verbindungen am iodierten Borcluster untersucht. Hierbei ist festgestellt worden, dass elektronenarme Aromaten sehr schlecht nach herkömmlichen Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktionen reagieren. Elektronenreiche Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Lithiumhexamethyldisilazid, reagieren innerhalb von 2 Stunden unter Einwirkung von Mikrowellenstrahlung zum gewünschten Produkt.^[138] Im Vergleich dazu konnten vollständige thermische Umsetzungen innerhalb von 14 Stunden bei 60 °C erreicht werden. Im Rahmen der Masterarbeit sind Umsetzungen von Cs[7/12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit Imidazol unter Buchwald-Hartwig-Bedingungen in der Mikrowelle untersucht worden, wobei Reaktionszeiten von bis zu 48 Stunden nötig waren, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die analoge thermische Umsetzung untersucht und festgestellt, dass die Reaktion bei einem Ansatz der gleichen Größe innerhalb von 3 Stunden abgeschlossen werden konnte. Das Schema der Reaktion von Cs[7/12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] ist in Abbildung 3.1.2.5 dargestellt.

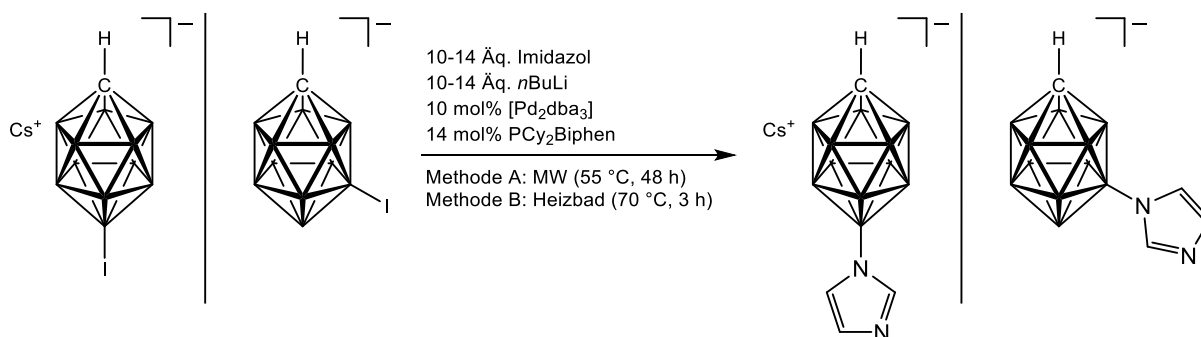


Abb. 3.1.2.5: Synthese von Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] durch Umsetzung von Cs[7/12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit Imidazol; Edukt enthält das Isomer Cs[7-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] zu 5–10%.

In Abbildung 3.1.2.6 sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von drei verschiedenen Ansätzen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen dargestellt. Im unteren Spektrum (A) ist das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mikrowellenreaktion von $\text{Cs}[7/12\text{-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit 14 Äquivalenten Imidazol und 10 mol% Palladium-Katalysator nach einer Reaktionszeit von 21 Stunden bei 200 W und 55 °C dargestellt; das mittlere Spektrum (B) eines weiteren Ansatzes wurde nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden aufgenommen. Im oberen Spektrum (C) wurde die Reaktionslösung thermisch bei 70 °C drei Stunden gerührt, wobei 10 Äquivalente Imidazol eingesetzt worden sind.

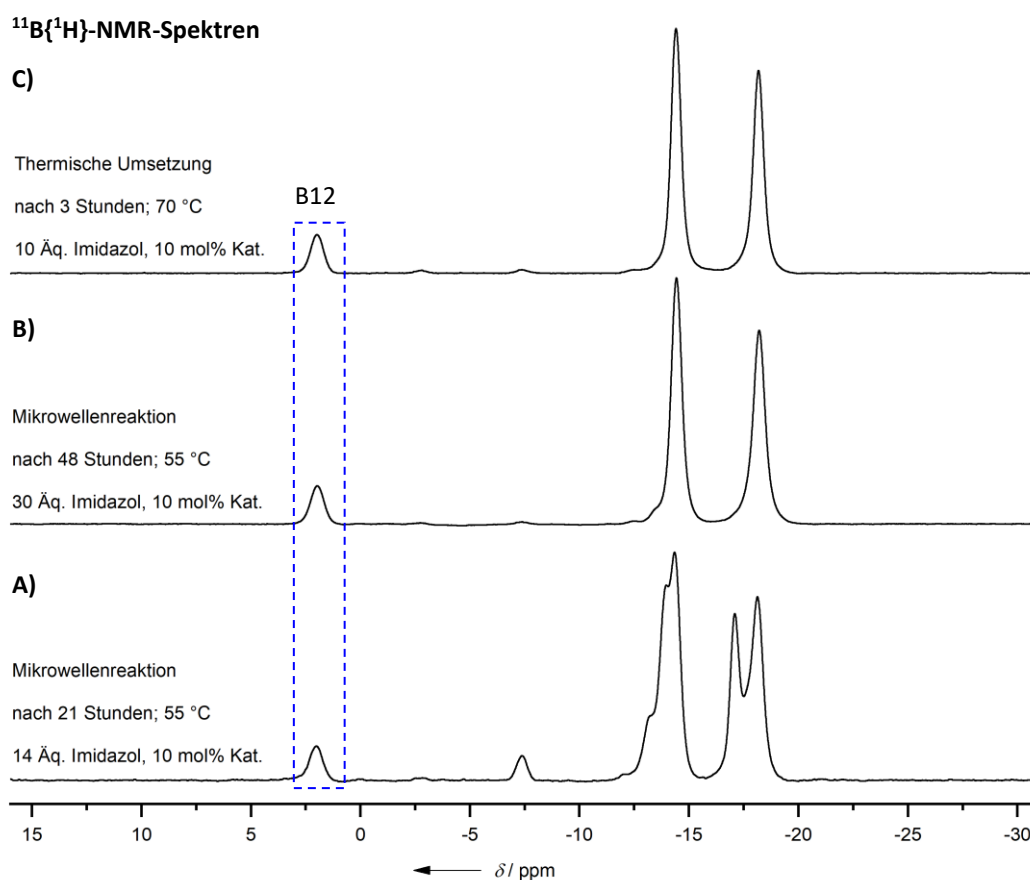


Abb. 3.1.2.6: Umsetzung von $\text{Cs}[7/12\text{-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit 10 Äquivalenten Imidazol bei 200 W und 55 °C nach 21 Stunden (**Spektrum A**), mit 30 Äquivalente Imidazol bei 200 W und 55 °C nach 48 Stunden (**Spektrum B**) und mit 10 Äquivalenten Imidazol bei 70 °C im Ölbad (**Spektrum C**).

Das Signal bei 2–2.5 ppm ist dem antipodalen Boratom von der Verbindung $[12\text{-Imidazolyl-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ zuzuordnen. Anhand der in Abb. 3.1.2.6 dargestellten $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird deutlich, dass die Reaktionszeit unter thermischen Bedingungen gegenüber einer Umsetzung unter Einwirkung von Mikrowellenstrahlung deutlich reduziert werden konnte. Bei

einer Reaktion im Mikrowellenreaktor konnte ein vollständiger Umsatz erst nach 48 Stunden erreicht werden. Außerdem mussten hier 30 Äquivalente Imidazol eingesetzt werden, um eine β -Hydrideliminierung zu $[12\text{-H-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ zu verhindern ($\delta(\text{B12}) = -7.5$ ppm). Bei größeren Ansätzen wurde eine vollständige thermische Umsetzung von $\text{Cs}[7/12\text{-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Imidazol innerhalb von 12-18 Stunden erreicht. Des Weiteren konnten die Ausbeuten von zunächst 8% auf bis zu 91% verbessert werden. Das Problem bei der Isolierung von $[7/12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ als Ammoniumsalzderivate war die schlechte Löslichkeit von $\text{Cs}[7/12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in Wasser. Dieses Problem konnte gelöst werden, indem die Reaktionslösung bei 1.5-g Ansätzen (bezogen auf $\text{Cs}[7/12\text{-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$) zunächst mit 450 mL Wasser versetzt wurde und nach Entfernen aller organischen Bestandteile und Filtration der Katalysatorrückstände diese je drei Mal in 150 mL Dichlormethan gelöst, abermals mit 150 mL Wasser versetzt und die organischen Bestandteile erneut entfernt wurden. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden anschließend mit Diethylether extrahiert und so das Produkt von den in Wasser gelösten Salzen abgetrennt. Anschließend konnte die etherische Phase mit 50 mL Wasser versetzt und durch Entfernen des Diethylethers $\text{Cs}[7/12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ vollständig in Wasser gelöst werden. In Abbildung 3.1.2.7 sind die anschließend isolierten Ammoniumsalzderivate und deren Ausbeuten dargestellt.

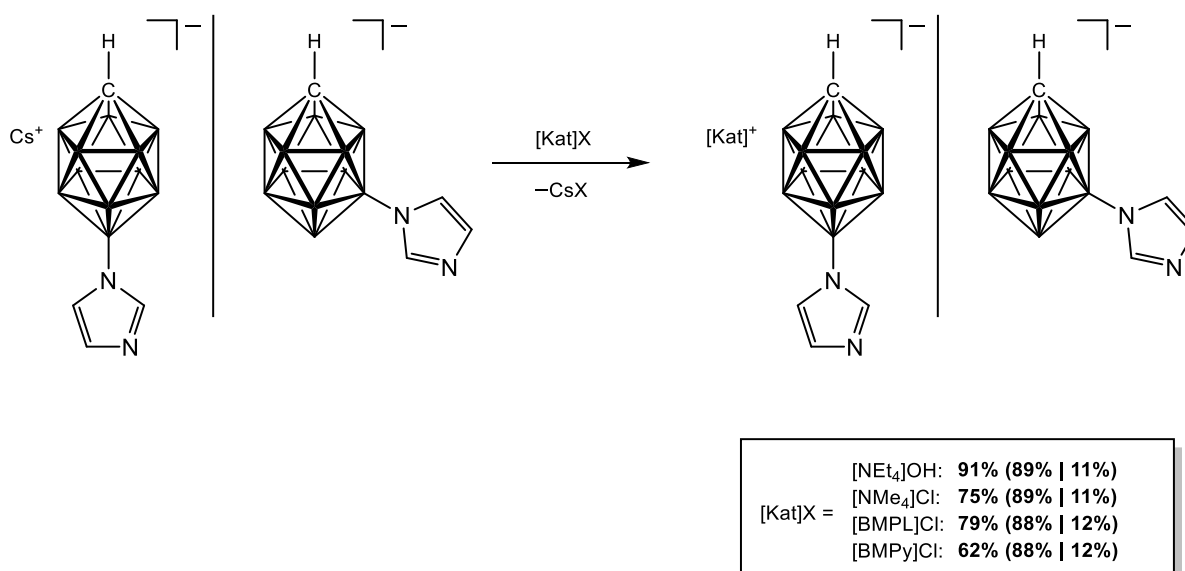


Abb. 3.1.2.7: Isolierung von $[\text{Kat}][7/12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($[\text{Kat}]^+ = [\text{NEt}_4]^+, [\text{NMe}_4]^+, [\text{BMPL}]^+$ und $[\text{BMPy}]^+$). Ausbeuteangaben beziehen sich auf das Isomergemisch. In Klammern sind die Anteile der beiden Isomere in der Form (12-Isomer | 7-Isomer) angegeben.

Um zum entsprechenden Cäsiumsalz zu gelangen, wurde Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] über die HCl-Route umgesalzen (siehe Abbildung 3.1.2.8). Dazu wurde [NEt₄][7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] in einem Gemisch aus Salzsäure und Diethylether zunächst zu 7/12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ umgesetzt und anschließend mit Cäsiumchlorid und Cäsiumcarbonat deprotoniert. Die Ausbeute konnte gegenüber Vorarbeiten auf bis zu 89% ausgehend von [NEt₄][7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] erhöht werden.

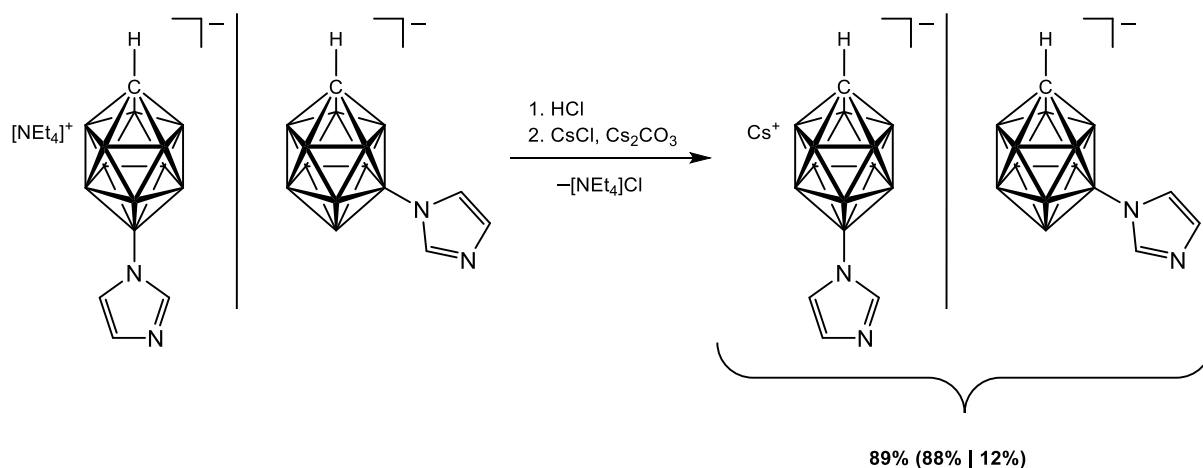


Abb. 3.1.2.8: Synthese von Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] durch Umsalzung von [NEt₄][7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]. Ausbeuteangaben beziehen sich auf das Isomergemisch. In Klammern sind die Anteile der beiden Isomere in der Form (12-Isomer | 7-Isomer) angegeben).

3.1.2.3 Synthese von isomerenreinen Imidazol-funktionalisierten {*closo*-1-CB₁₁}-Clustern

Ausgehend von isomerenreinem 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden Synthesewege untersucht, um zu den isomerenreinen Verbindungen M[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (M = Cs, [NEt₄]⁺) und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] zu gelangen. Die verschiedenen Reaktionswege sind in Abbildung 3.1.2.9 dargestellt. Für die Synthese von M[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (M = Cs⁺, [NEt₄]⁺) wurde 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit 1-(Me₃Si)-Imidazol als Lösemittel bei 55 °C (Route 3), mit Imidazol als Lösemittel bei 100 °C (Route 2) und mit Imidazol in 1,2-Difluorbenzol als Lösemittel bei 55 °C (Route 1) umgesetzt. Neben dem gewünschten Reaktionsprodukt 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = H für Imidazol, bzw. R = Me₃Si für 1-(Me₃Si)-Imidazol), welches als [NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] isoliert worden ist, entsteht als Nebenprodukt [12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ in unterschiedlichen Verhältnissen zum Hauptprodukt. Route 3 stellt mit einem Verhältnis von 94% zu 6% die selektivste Reaktionsroute dar. 1-(Me₃Si)-Imidazol fungiert

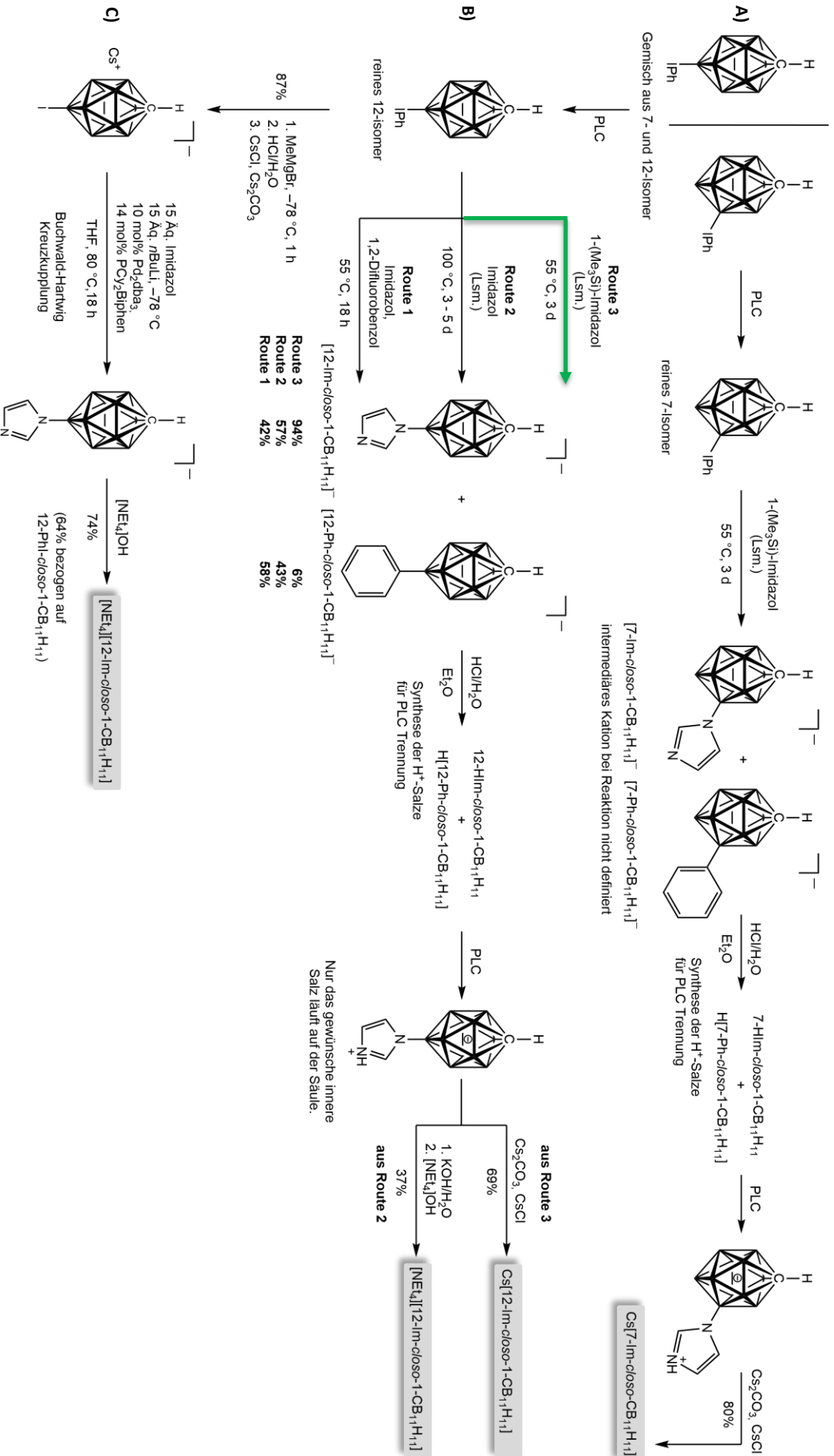


Abb. 3.1.2.9: Synthese von Cs⁺[7-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻ durch Umsetzung von 7-Phenylidonium-closo-1-CB₁₁H₁₁ mit 1-(Me₃S)-Imidazol (Reaktionspfad A, s. Kap. 6.3.2.11). Synthese von M⁺[12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻ (M = Cs⁺, [NEt₄]⁺) durch Umsetzung von 12-Phenylidonium-closo-1-CB₁₁H₁₁ mit 1-(Me₃S)-Imidazol oder Imidazol (Reaktionspfad B, s. 6.3.2.10 und 6.3.2.6 Methode 1-3) sowie Synthese von [NEt₄][12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁺ durch Umsetzung von Cs[12-Im-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻ mit Imidazol in einer Pd-katalysierten Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung (Reaktionspfad C, s. Kap. 6.3.2.6 Methode 4).

hierbei als Lösemittel. Im Vergleich der beiden Reaktionen mit Imidazol als Lösemittel (Reaktionspfad B, Route 2) und Imidazol gelöst in 1,2-Difluorbenzol (Reaktionspfad B, Route 1) wird deutlich, dass das Gleichgewicht für reines Imidazol stärker auf der Seite des gewünschten Produkts liegt (57%) als bei Imidazol in 1,2-Difluorbenzol (42%). In Abbildung 3.1.2.10 sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der isolierten Zwischenprodukte der Umsetzung von 12-Phenyliodonium-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit 1-(Me_3Si)-Imidazol (Route 3) und mit Imidazol als Lösemittel (Route 2) sowie die Reaktionskontrolle der Umsetzung von 12-Phenyliodonium-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit Imidazol in 1,2-Difluorbenzol (Route 1) dargestellt.

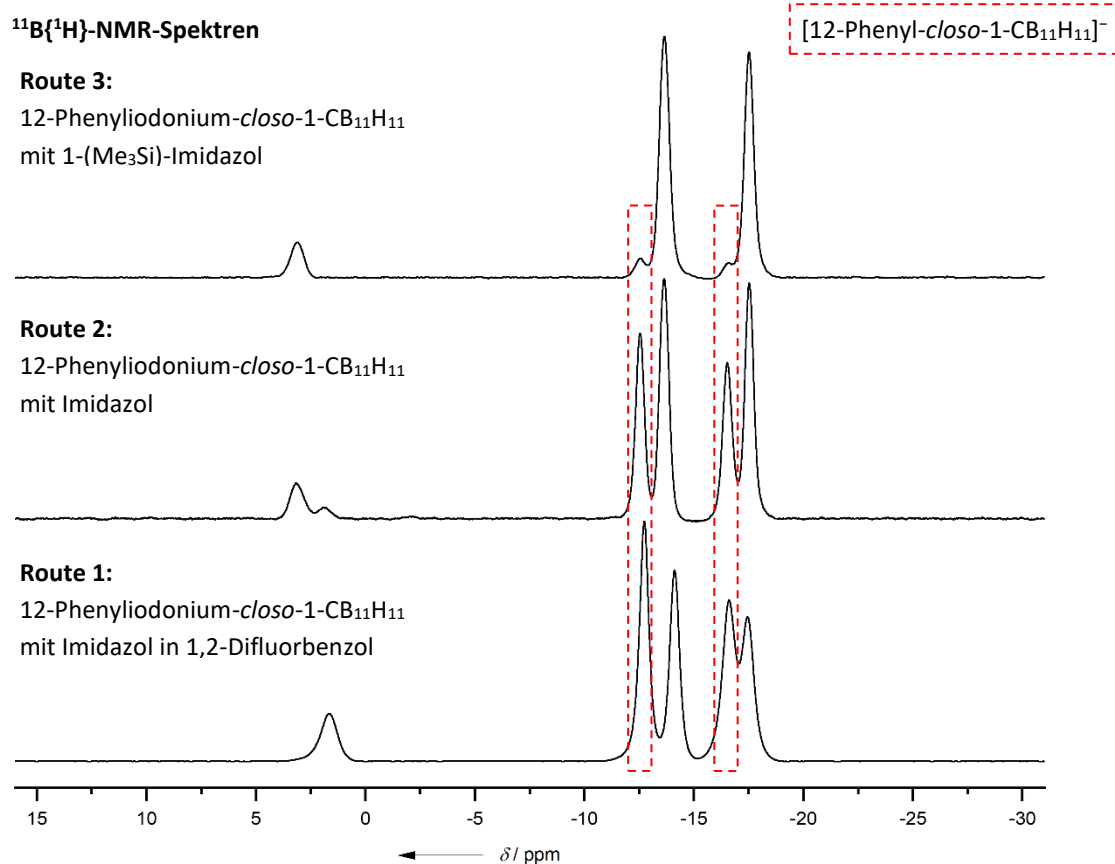


Abb. 3.1.2.10: Syntheserouten von 12-Phenyliodonium-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit 1-(Me_3Si)-Imidazol bei 55 °C (**Route 3**), mit Imidazol als Lösemittel bei 100 °C (**Route 2**) und mit Imidazol in 1,2-Difluorbenzol als Lösemittel bei 55 °C (**Route 1**). Das Verhältnis von Produkt zu Nebenprodukt beträgt 94 zu 6 (**Route 3**), 57 zu 43 (**Route 2**) und 42 zu 58 (**Route 1**). Hinweis: Bei dem NMR-Spektrum der Route 1 handelt es sich um die Reaktionskontrolle; das gewünschte Produkt liegt daher als 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ vor.

Das entstehende Nebenprodukt [12-Phenyl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] $^-$ lässt sich vom gewünschten Produkt über mehrere Wege abtrennen. Allen Routen gemeinsam ist das unterschiedliche physikalische Verhalten der beiden H^+ -Salze $\text{H}[12\text{-Phenyl-}i\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ und 12-(3-H-Imid-

azolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, da Letzteres als inneres Salz zum einen nicht wasserlöslich ist, zum anderen aber für die säulenchromatographische Trennung geeignet ist. H[12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ist besser wasserlöslich und als äußeres Salz läuft dieses nicht auf der Säule. Die Aufreinigungswege sind in Abbildung 3.1.2.11 schematisch dargestellt.

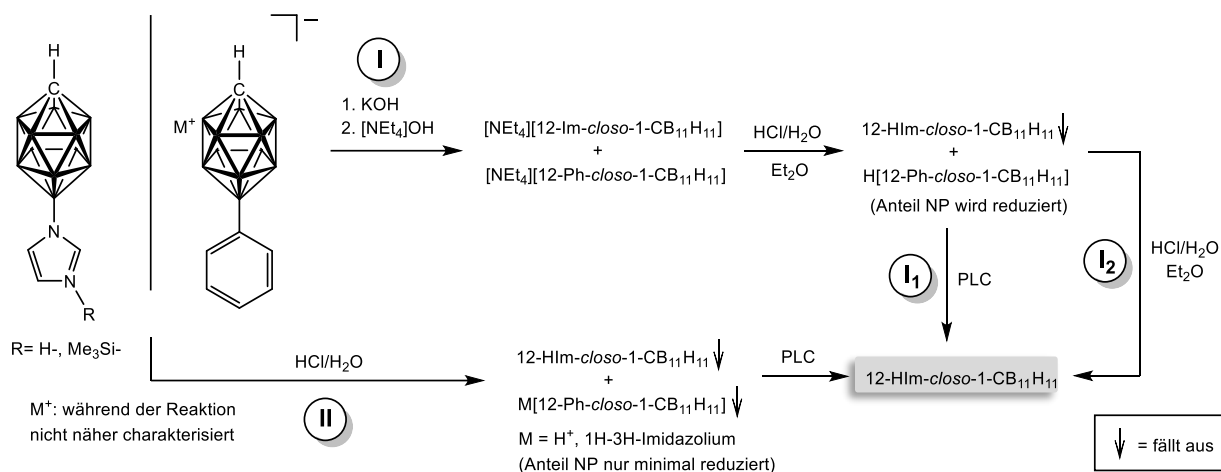


Abb. 3.1.2.11: Isolierung von [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ über die NEt₄-Route als Gemisch aus [NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] / [NEt₄][12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und anschließender Umsalzung zu 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ / H[12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (I); Isolierung von [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Gemisch aus 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ / H[12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und anschließender Trennung über Säulenchromatographie (II).

Im ersten Schritt kann das Reaktionsprodukt entweder über die [NEt₄]-Route als Gemisch aus [NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] / [NEt₄][12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und anschließender Umsalzung als 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ / H[12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (I) isoliert werden. Beim Fällen von 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ aus Aceton mit Salzsäure bleibt ein großer Teil des Nebenprodukts in Form von H[12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] in Lösung, lässt sich im ersten Schritt aber nicht vollständig abtrennen. In einem weiteren Reinigungsschritt konnte entweder erneut die HCl-Route durchgeführt werden (I₂) oder via säulenchromatographischer Trennung (I₁) sauberes 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ erhalten werden. Alternativ kann die Reaktionslösung direkt mit verdünnter Salzsäure gequenchet, alle organischen Bestandteile im Vakuum entfernt und 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ direkt filtriert werden. Da bei dieser Route ohne vorherige Isolierung neben H⁺ weitere Gegenkationen wie beispielsweise [1H-3H-Imidazolium]⁺ vorliegen, fällt hierbei fast alles an Nebenprodukt mit aus, welches aber ohne Probleme durch säulenchromatographische Trennung entfernt werden kann. Die saubere Abtrennung wurde sowohl für die Route 1 als auch für die Route 2 (siehe Abbildung 3.1.2.9) durchgeführt und ist bei beiden Versuchen

erfolgreich gewesen. Ausgehend von isomerenreinem 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ konnten durch Umsetzung mit Cäsiumchlorid und Cäsiumcarbonat das Cäsiumsalz Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und durch Umsetzung mit [NEt₄]OH_(aq)/KOH_(aq) das Tetraethylammoniumsalz isomerenrein hergestellt werden (siehe Abbildung 3.1.2.12).

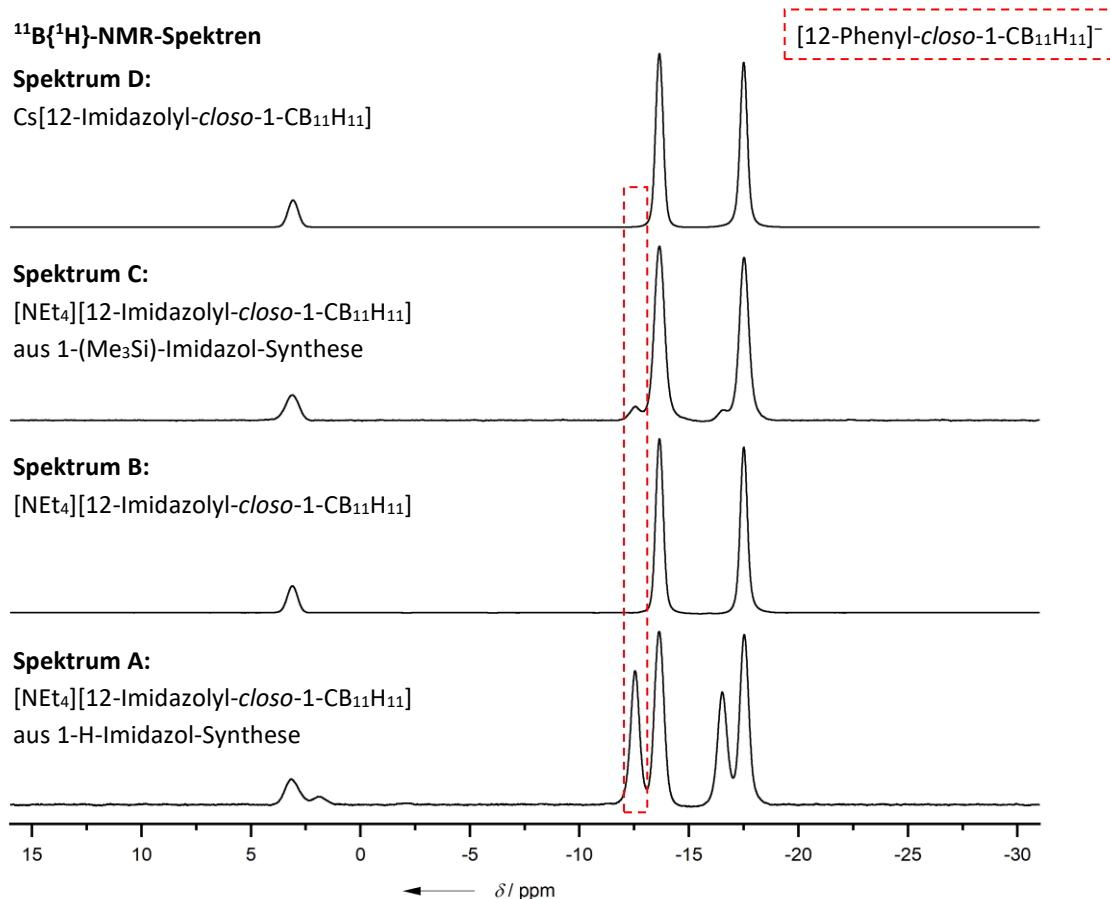


Abb. 3.1.2.12: ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren: Isolierung von [NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] aus der Synthese von 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit Imidazol (**Spektrum A:** [NEt₄]-Salz vor Aufreinigung; **Spektrum B:** [NEt₄]-Salz nach Aufreinigung). Isolierung von Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] aus der Synthese von 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit 1-(Me₃Si)-Imidazol (**Spektrum C:** [NEt₄]-Salz vor Aufreinigung; **Spektrum D:** Cs-Salz nach Aufreinigung).

Die Synthese von isomerenreinem Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] erfolgte analog zur optimierten Synthese von Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] durch Reaktion von 7-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit 1-(Me₃Si)-Imidazol. Über Säulenchromatographie konnte das entstandene Nebenprodukt [7-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ abgetrennt werden. Bezüglich ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie konnte 7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sauber aufgereinigt werden, allerdings konnte im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum unter anderem eine Verunreinigung im aromatischen Bereich mit einem Anteil von etwa 10% identifiziert werden.

Durch Umsalzung von 7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ zu Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] konnten alle weiteren Verunreinigungen vollständig entfernt und so sauberes und isomerenreines Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] erhalten werden (siehe Abbildung 3.1.2.13).

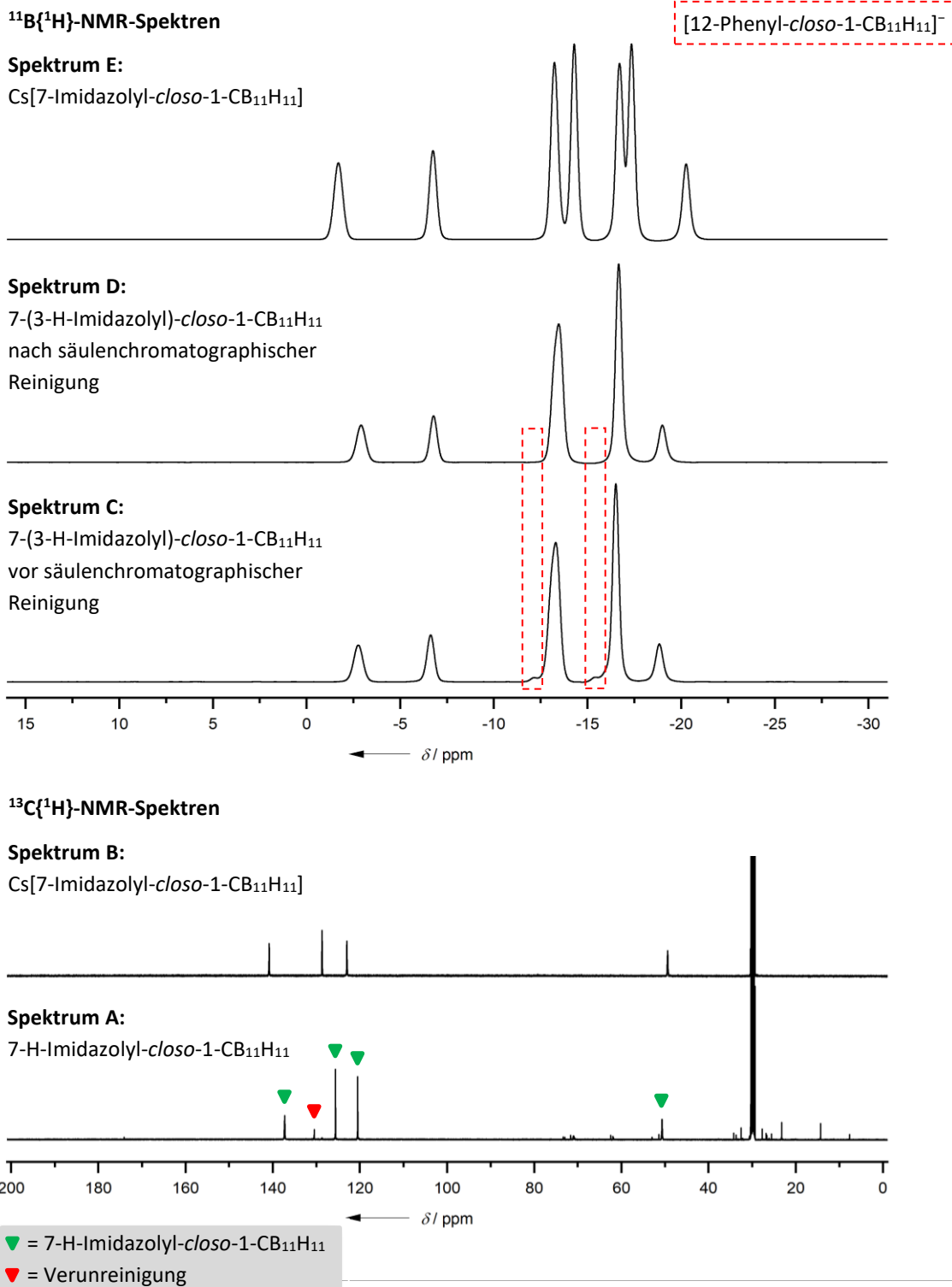


Abb. 3.1.2.13: ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (unten): 7-H-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ nach säulenchromatographischer Reinigung (**Spektrum A**) und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] nach Umsalzung (**Spektrum B**); ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren (oben): 7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ vor säulenchromatographischer Reinigung (**Spektrum C**), nach säulenchromatographischer Reinigung (**Spektrum D**) und nach Umsalzung zu Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (**Spektrum E**).

Neben den optimierten Synthesewegen zu isomerenreinen $[X\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ($X = 7, 12$) ausgehend von $X\text{-Phenylidonium-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ ($X = 7, 12$) und $1\text{-(Me}_3\text{Si)-Imidazol}$ konnte auch isomerenreines $\text{Cs}[12\text{-I-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ analog zu der in Kapitel 3.1.2.2 optimierten Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion mit Imidazol umgesetzt werden. In der nachfolgenden Übersicht (Tabelle 3.1.2.1) sind die Ausbeuten von $\text{M}[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($\text{M} = [\text{NEt}_4]^+, \text{Cs}^+$) und $\text{Cs}[7\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ aufgeführt.

Tab. 3.1.2.1: Übersicht der Ausbeuten von $\text{M}[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($\text{M} = [\text{NEt}_4]^+, \text{Cs}^+$) ausgehend von $12\text{-Phenylidonium-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ und $\text{Cs}[7\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ausgehend von $7\text{-Phenylidonium-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$.

Reaktion	Ausbeute	Reaktion	Ausbeute
$12\text{-PhI-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit $1\text{-(Me}_3\text{Si)-Imidazol}$ (Route 3) ^[a]	69% ^[b]	$\text{Cs}[12\text{-I-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Imidazol / $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$ / $\text{PCy}_2\text{Biphen}$ ^[a]	64% ^[c]
$12\text{-PhI-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit 1-H-Imidazol (Route 2) ^[a]	37% ^[c]	$7\text{-PhI-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit $1\text{-(Me}_3\text{Si)-Imidazol}$ ^[a]	80% ^[b]

[a] siehe Abbildung 3.1.2.9, [b] $\text{M} = \text{Cs}^+$, [c] : $\text{M} = [\text{NEt}_4]^+$.

Die Ausbeute für $\text{M}[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ist für die Route 3 durch Umsetzung von $12\text{-Phenylidonium-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit $1\text{-(Me}_3\text{Si)-Imidazol}$ mit 69% ($\text{M} = \text{Cs}^+$) am besten. In der Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion ($\text{M} = [\text{NEt}_4]^+$) betrug die Ausbeute ausgehend von $\text{Cs}[12\text{-I-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ 74%, die Effektivausbeute ausgehend von $12\text{-Phenylidonium-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ betrug 64% und ist damit aufgrund der Zwei-Stufen-Synthese geringfügig schlechter. Da bei Umsetzung von $12\text{-Phenylidonium-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit 1-H-Imidazol (Route 2) 43% Nebenprodukt ($[12\text{-Ph-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$) entstehen, konnte hier $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ nur mit einer Ausbeute von 37% erhalten werden. Im Vergleich zu $\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit 69% ist die Ausbeute für $\text{Cs}[7\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit 80% wesentlich höher. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass nur 3% an Nebenprodukt ($[7\text{-Ph-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$) entsteht, zum anderen weist $7\text{-Phenylidonium-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ in Lösung generell eine wesentlich höhere Stabilität auf, wie in eigenen Experimenten bei der säulenchromatographischen Trennung der beiden Isomere beobachtet worden ist (siehe Kapitel 3.1.2.1), sodass auch hier während der Reaktion eine höhere interne Ausbeute zum gewünschten Produkt stattfindet.

3.1.2.4 Weitere Synthesen mit ikosaedrischen Borclustern

Erste Versuche zur Synthese des 1-Imidazolyl-*closo*-dodecaborat-Dianions erfolgten analog zu der in Kapitel 3.1.2.2 optimierten Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung von Imidazol mit Cs[12-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]. Hierzu wurde [nBu₄N]₂[*closo*-B₁₂H₁₁] mit 15 Äquivalenten am Stickstoff lithiierten Imidazols in THF versetzt und 18 h bei 80 °C gerührt. Als Katalysator fungierte ein System aus 10 mol% [Pd₂dba₃] und 14 mol% PCy₂Biphen (siehe Abbildung 3.1.2.14).

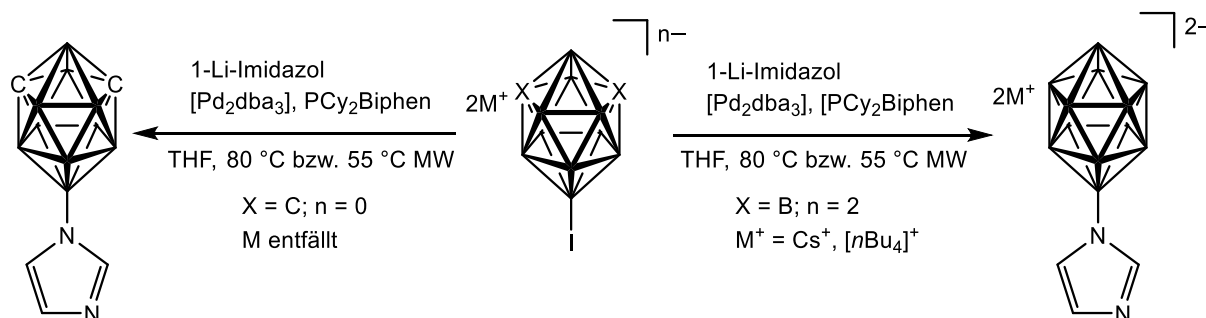


Abb. 3.1.2.14: Reaktionsschema von 9-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ (**linker Reaktionspfad**) und [*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻ (**rechter Reaktionspfad**) mit Imidazol in einer Palladium-katalysierten Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion.

Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle wurden Signale bei einer chemischen Verschiebung von -3.5 ppm, -15.1 ppm und -18.3 ppm beobachtet, die dem gewünschten Produkt zuzuordnen sind, sowie Nebenprodukte mit Signalen bei einer chemischen Verschiebung von -7.1 ppm, -14.0 ppm und -15.8 ppm. Mittels ESI-Massenspektrometrie konnte das Nebenprodukt als [*closo*-B₁₂H₁₁-C₄H₇]²⁻ identifiziert werden, welches durch Heckkupplung einer Butenylgruppe an dem Cluster entstanden ist. Da bei vergleichbaren Ansätzen mit Cs₂[*closo*-B₁₂H₁₁] keine Heckkopplung zu beobachten war, ist davon auszugehen, dass die Butylgruppe von einem Tetrabutylammonium-Kation übertragen wurde. Ansätze mit Cs₂[*closo*-B₁₂H₁₁] wurden mit 15 Äquivalenten 1-Lithium-Imidazol, 10 mol% Trisdibenzylidenacetondipalladium(0) und 14 mol% Dicyclohexylphosphanbiphenyl, sowohl unter thermischen Bedingungen (80 °C), als auch bei 55 °C und 200 W in der Mikrowelle 66 h, umgesetzt. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum des Ansatzes unter thermischen Bedingungen konnten erneut neben dem Produkt weitere Signale bei einer chemischen Verschiebung von -6.6 ppm, -13.9 ppm, -15.5 ppm und -17.4 ppm beobachtet werden. Diesen Signalen konnte mittels ESI-Massenspektrometrie eine Molekülmasse von 168.23 g/mol zugeordnet werden, welches eine gute Übereinstimmung mit dem Fragment [*closo*-B₁₂H₁₁-C₂H₃] aufwies. Der Vergleich

eines berechneten Massenspektrums von $[closo-B_{12}H_{11}-C_2H_3]^{2-}$ mit dem gemessenen Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 3.1.2.15). Die Entstehung des Fragments konnte nicht abschließend geklärt werden.

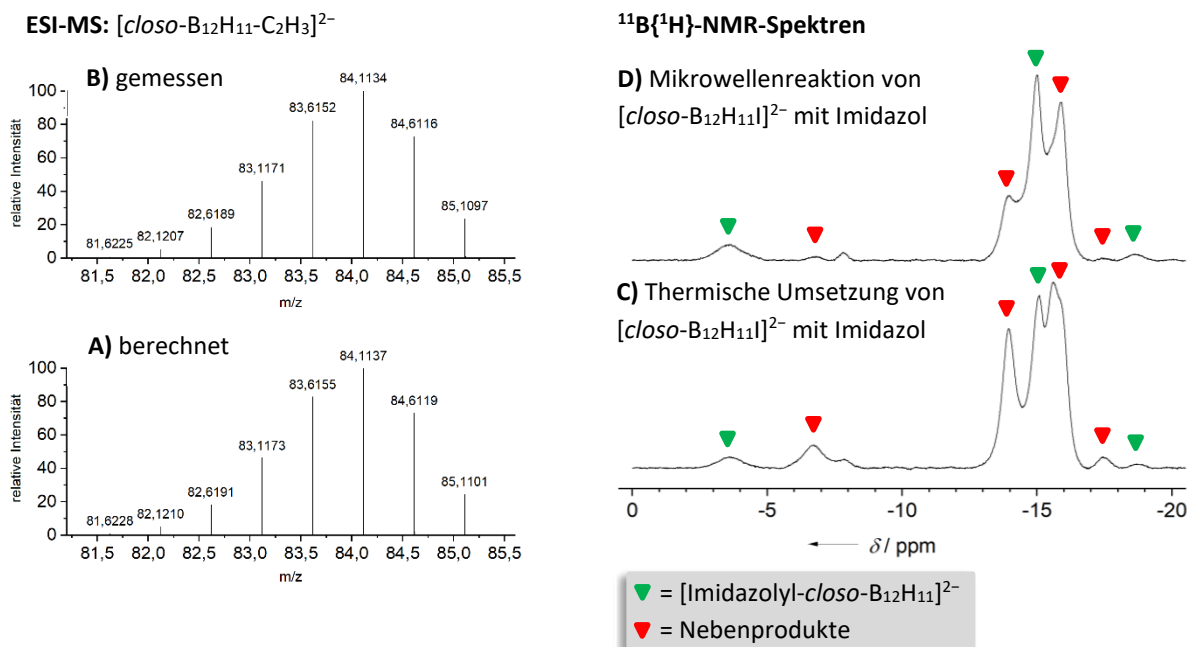


Abb. 3.1.2.15: Links: Berechnetes (**Spektrum A**) und gemessenes (**Spektrum B**) Massenspektrum von $[closo-B_{12}H_{11}-C_2H_3]^{2-}$. Rechts: $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Reaktion unter thermischen Bedingungen bei 80 °C (**Spektrum C**) und der Reaktion bei 55 °C und 200 W in der Mikrowelle (**Spektrum D**).

Bei Durchführung der Reaktion in der Mikrowelle konnten im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die gleichen Signale detektiert werden (siehe Abbildung 3.1.2.15). Jedoch ließ sich ein besseres Verhältnis von Produkt (P) zu Nebenprodukt (NP) erkennen (MW: 1.0:1.0 (P:NP), thermisch: 1.0:1.4 (P:NP)). Eine Erhöhung der Katalysator-Ladung auf 20 mol% Trisdibenzylidenacetondipalladium(0) und 28 mol% CyJohnPhos sowie eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 16 h erbrachte keine nennenswerte Veränderung. Erneut wurde bei der Mikrowellenreaktion das bessere Produkt-Nebenprodukt-Verhältnis beobachtet (MW: 1.0:0.9 (P:NP), thermisch: 1.0:1.6 (P:NP)). Eine erneute Erhöhung der Katalysator-Ladung auf 40 mol% Trisdibenzylidenacetondipalladium(0), 56 mol% CyJohnPhos sowie der Einsatz von 30 Äquivalente 1-Lithium-Imidazol führte erneut zu keiner Verbesserung des $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrums. In der Tabelle 3.1.2.2 sind die verschiedenen Reaktionsbedingungen zusammengefasst. Grundsätzlich konnten mit der Mikrowellenreaktion bessere Ergebnisse als über eine thermische Umsetzung erzielt werden und konkret der höchste Produktanteil bei Einsatz von 15 Äq. 1-Lithiumimidazol, 20 mol% $[Pd_2dba_3]$ und 28 mol% PCy₂Biphen erhalten werden.

Tab. 3.1.2.2: Übersicht der Reaktionsbedingungen für die Kreuzkupplungsreaktion von Cs[*closo*-B₁₂H₁₁l] mit Imidazol. MW = Mikrowellen-Reaktion, T = thermische Bedingungen.

Äquivalente an <i>n</i> BuLi und Imidazol	Ladung an [Pd ₂ dba ₃] (in mol%)	Ladung an PCy ₂ Biphen (in mol%)	Reaktionsbedingung	Reaktionszeit (in h)	P / NP
15	10	14	MW, 55 °C	66	1.0 : 1.0
15	10	14	T, 80 °C	66	1.0 : 1.4
15	20	28	MW, 55 °C	16	1.0 : 0.9
15	20	28	T, 70 °C	16	1.0 : 1.6
30	40	56	MW, 55 °C	25	1.0 : 1.0
15	10	14	MW, 55 °C	66	1.0 : 1.0

Als weiterer Phosphanligand wurde BINAP analog eingesetzt. Bei der Reaktion mit 15 Äquivalente Imidazol/*n*-Butyllithium, 20 mol% Pd-Katalysator und 28 mol% BINAP wurde nach 21 h in der Mikrowelle (55 °C, 200 W) im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum ein leicht besseres Verhältnis aus Produkt und Nebenprodukt (1.0:0.6 (P:NP)) beobachtet. Statt des Signals bei einer chemischen Verschiebung von -13.9 ppm war ein Signal bei -13.4 ppm zu beobachten, zusätzlich dazu ein stark verbreitertes Signal bei -16.7 ppm.

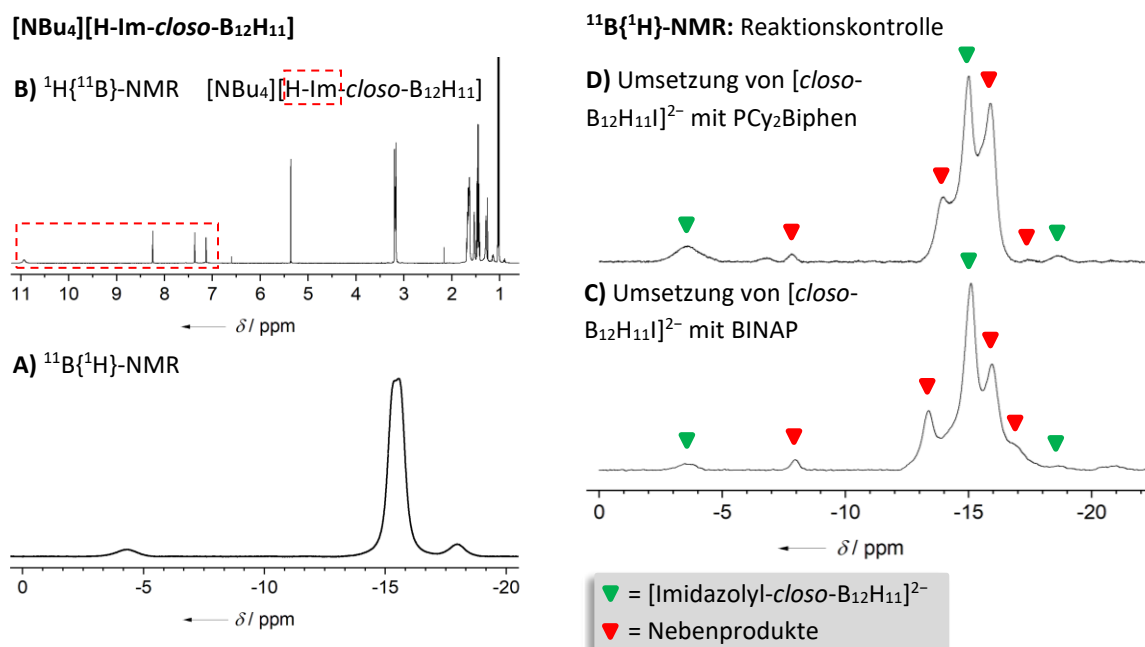


Abb. 3.1.2.16: Links: ¹¹B{¹H}-NMR von [NBu₄][H-Im-*closo*-B₁₂H₁₁l] (**Spektrum A**) und ¹H{¹¹B}-NMR (**Spektrum B**). Rechts: ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren der Reaktion von Cs[*closo*-B₁₂H₁₁l] mit BINAP (**Spektrum C**) und der Reaktion von Cs[*closo*-B₁₂H₁₁l] mit PCy₂Biphen (**Spektrum D**).

Aus einem kleineren Ansatz ist es gelungen das Produkt durch fraktionierende Fällung mit einer gesättigten Tetrabutylammoniumchlorid-Lösung zu isolieren und NMR-spektroskopisch zu charakterisieren (siehe Abbildung 3.1.2.16 links). Auf der rechten Seite sind die Reaktionskontrollen mit Verwendung von BINAP und PCy₂Biphen dargestellt.

Für die Reaktion von 9-*I-closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ mit Imidazol wurde analog zu den Synthesen am *closo*-Dodecaborat-Dianion zunächst Imidazol / *n*-Butyllithium in einem Überschuss von 15 Äquivalente eingesetzt. Als Katalysator wurde ein System aus 10 mol% [Pd₂dba₃] und 14 mol% PCy₂Biphen verwendet, als Lösemittel diente Tetrahydrofuran (siehe Abb. 3.1.2.17). Nach Zugabe des 9-Iodo-*meta*-Dicarborans und Umsatz für fünf Stunden, entweder in der Mikrowelle (55 °C, 200 W) oder bei 80 °C im Heizbad, wurden in beiden Fällen im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum Signale bei negativen chemischen Verschiebungen detektiert, die auf eine Zersetzung des Clusters hindeuten. Beim Vergleich der ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren konnten neben den in beiden Spektren vorhandenen Signalen bei einer chemischen Verschiebung von -4.1 ppm, -5.3 ppm, -7.2 ppm, -9.5 ppm, -13.8 ppm, -16.7 ppm, -20.8 ppm, -22.1 ppm, -22.7 ppm, -23.9 ppm, -33.8 ppm und -34.7 ppm bei der Mikrowellen-Reaktion zusätzliche Signale bei einer chemischen Verschiebung von -2.0 ppm, -3.3 ppm, -14.7 ppm, -19.7 ppm, -20.2 ppm, -31.8 ppm, -32.8 ppm, -35.8 ppm, -37.9 ppm und -40.5 ppm beobachtet werden. Eine Zuordnung der Signale zu einzelnen Verbindungen war nicht möglich. Ein weiterer thermischer Ansatz mit 15 Äquivalenten Imidazol / *n*-Butyllithium und gleicher Katalysatorladung wurde unter milderer Bedingungen bei 45 °C durchgeführt. In einer ersten Reaktionskontrolle nach 22.5 h konnten im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum noch Signale des Edukts detektiert werden. Weitere fünf Tage bei 45 °C ergaben ein zur vorigen Reaktion bei 80 °C nahezu identisches ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum. Im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum waren ebenfalls Signale bei negativen chemischen Verschiebungen beobachtbar, weswegen abermals von einer Zersetzung des *meta*-Dicarborans ausgegangen wurde. Eine Änderung der Reaktanden nach Buchwald *et al.*^[144] hin zu Toluol als Lösemittel und Caesiumcarbonat als Base sowie gleichbleibende Katalysatorladung (10 mol% [Pd₂dba₃], 14 mol% PCy₂Biphen und 15 Äq. Imidazol führten nach fünf Tagen bei 120 °C im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum nur zu geringfügigen Änderungen mit zwei zusätzlichen Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 1.5 ppm und -14.5 ppm. In Anlehnung an die Synthese eines am B2-Imidazol-substituierten *para*-Dicarborans nach Beletskaya *et al.*^[145] wurde die Reaktion analog mit 9-*I-closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ mit nur 1 Äquivalent Imidazol, Natrium-*tert*-butanolat (1.2 Äq.) als Base und 1,4-Dioxan als

Lösemittel durchgeführt. Die Katalysatorladung wurde auf je 5 mol% $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$ und $\text{PCy}_2\text{Biphen}$ reduziert und die Reaktion vier Tage bei 100 °C gerührt. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.1.2.17) zeigte deutliche Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der bereits zuvor detektierten Signale sowie zusätzliche Signale bei einer chemischen Verschiebung von 15.4 ppm und 0.4 ppm.

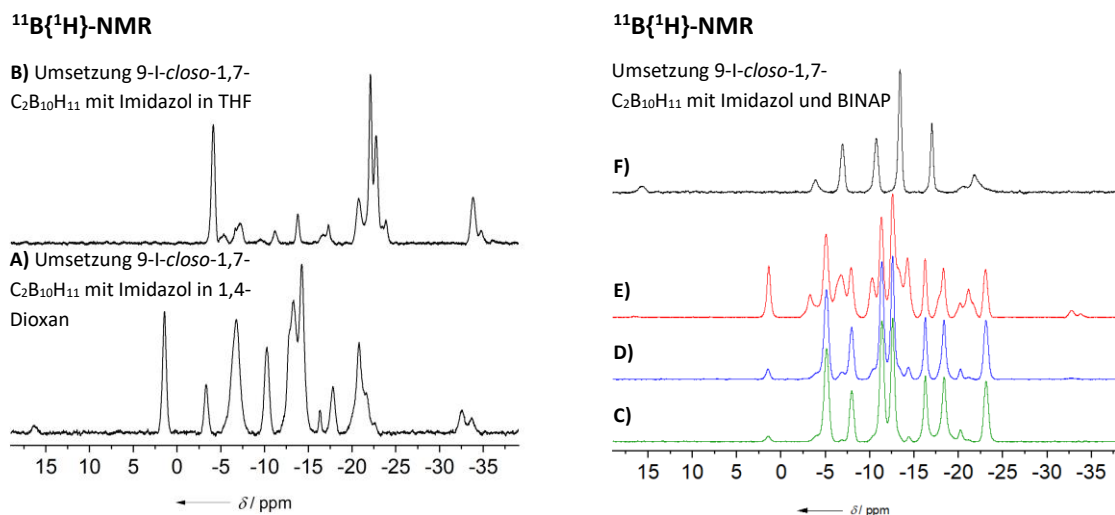


Abb. 3.1.2.17: Links: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von 9-I-closo-1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ unter folgenden Bedingungen: 1 Äq. Imidazol, 1.2 Äq. NaO^tBu , 5 mol% $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$, 5 mol% $\text{PCy}_2\text{Biphen}$, 1,4-Dioxan, 100 °C, 3 d 19 h (**Spektrum A**); 15 Äq. Imidazol, 15 Äq. $n\text{BuLi}$, 10 mol% $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$, 14 mol% $\text{PCy}_2\text{Biphen}$, THF, 80 °C, 5 h. (**Spektrum B**). **Rechts:** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von 9-I-closo-1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ unter folgenden Bedingungen: **Grünes Spektrum (C):** bei 70 °C für 18.5 h; **Blaues Spektrum (D):** bei 80 °C für weitere 5 h; **Rotes Spektrum (E):** bei 80 °C für weitere 1 d und 17 h; **Schwarzes Spektrum (F):** Nach Zugabe weiterer je 10 mol% $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$ und BINAP sowie 4 Äq. Imidazol und 4.8 Äq. NaO^tBu und Umsetzung für weitere fünf Tage.

Dabei könnte das Signal bei 15.4 ppm (siehe Abbildung 3.1.2.17 links unten) auf die Entstehung von 9-Imidazolyl-closo-1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ hinweisen. Analog zur Aufarbeitung des *para*-Dicarborans nach Beletskaya *et al.*^[145] wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether verdünnt, über Kieselgel filtriert und im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der zurückbleibende beige Rückstand zeigte kein verändertes $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum dagegen konnten neue Signale mit negativer chemischer Verschiebung beobachtet werden, Signale im Bereich von 7.04 ppm bis 7.68 ppm deuteten auf Rückstände des Palladium-Katalysators hin.^[146] Auf eine weitere flash-chromatographische Aufreinigung wurde verzichtet, da erneut von einer Zersetzung des Clusters auszugehen war. Da nach Beletskaya *et al.* die Synthese des 2-Imidazol-*para*-Dicarborans mit BINAP als Phosphanligand erfolgreich war^[145], wurde auch eine Reaktion mit diesem Ligand durchgeführt. Unter gleichen Bedingungen wie zuvor (1 Äq. Imidazol, 1.2 Äq. NaO^tBu , je 5 mol% $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$ und BINAP, 100 °C in 1,4-Dioxan) ergab die Reaktionskontrolle nach 17 h ein ähnliches $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum, wie in Abbildung 3.1.2.17 (links unten) zu sehen. Zudem waren im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum Signale bei negativen chemischen Verschiebungen sichtbar, die wiederum auf die Zersetzung des Clusters hindeuteten. Um die Zersetzung des *meta*-Dicarborans zu vermeiden, wurde die Reaktion unter milderen Bedingungen bei 70 °C anstatt 100 °C durchgeführt. Da im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach 18.5 h nahezu keine Umsetzung des Edukts zu beobachten war (siehe Abbildung 3.1.2.17; grünes Spektrum) wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht. Nach weiteren 5 h war eine teilweise Umsetzung des Edukts im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennbar (siehe Abbildung 3.1.2.17; blaues Spektrum). Nach einem weiteren Tag und 17 Stunden konnte im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine deutliche Abnahme der Eduktsignale bei 5.9 ppm, -8.7 ppm, -12.2 ppm, -13.6 ppm, -17.2 ppm, -19.1 ppm und -23.9 ppm beobachtet werden. Zugleich nahm die Intensität der Signale bei 0.5 ppm, -4.2 ppm, -7.2 ppm, -11.0 ppm, -15.1 ppm und -21.9 ppm zu (siehe Abbildung 3.1.2.17; rotes Spektrum). Nach Zugabe weiterer je 10 mol% $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$ und BINAP sowie 4 Äq. Imidazol und 4.8 Äq. NaO^tBu und Umsetzung für weitere fünf Tage wurden im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale bei einer chemischen Verschiebung von 15.8 ppm, -3.8 ppm, -10.7 ppm, -13.4 ppm, -17.0 ppm, -20.5 ppm und -21.7 ppm beobachtet (siehe Abbildung 3.1.2.17; schwarzes Spektrum). In Tabelle 3.1.2.3 sind alle Reaktionsbedingungen aufgeführt.

Tab. 3.1.2.3: Übersicht der Reaktionsbedingungen für die Kreuzkupplungsreaktion von 12-*I-closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ mit Imidazol. MW = Mikrowellen-Reaktion, T = thermische Bedingungen.

Phosphan-Ligand	Ladung (in mol%)	Base	Äq. Im.	Lsm.	Reaktionsbedingungen	Reaktionszeit (in h)
PCy ₂ Biphen	10/14	<i>n</i> BuLi	15	THF	MW, 55 °C	5 h
PCy ₂ Biphen	10/14	<i>n</i> BuLi	15	THF	T, 80 °C	5 h
PCy ₂ Biphen	10/14	<i>n</i> BuLi	15	THF	T, 45 °C	9 d 11 h
PCy ₂ Biphen	10/14	Cs_2CO_3	15	Toluol	T, 120 °C	4 d 18 h
PCy ₂ Biphen	5/5	NaO^tBu	1.2	1,4-Dioxan	T, 100 °C	3 d 19 h
BINAP	5/5	NaO^tBu	1.2	1,4-Dioxan	T, 100 °C	17 h
BINAP	5/5	NaO^tBu	1.2	1,4-Dioxan	T, 70–80 °C/	6 d 20 h

3.1.2.5 Synthese von $[\text{NEt}_4][1\text{-H}_2\text{N-7/12-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$

Die Synthese von $[\text{NEt}_4][1\text{-H}_2\text{N-7/12-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ erfolgte analog zu der in Kapitel 3.1.2.2 optimierten Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung von Imidazol mit $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-7/12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (siehe Abbildung 3.1.2.18). In dieser Arbeit vorangegangenen Versuchen konnte bereits gezeigt werden, dass Imidazol in einer Mikrowellen-unterstützten Reaktion gegenüber $\text{Cs}[7/12\text{-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ bereits innerhalb von 8 Stunden vollständig zum gewünschten Produkt reagiert.^[143] Auch eine thermische Umsetzung konnte erfolgreich durchgeführt werden und führte zu einem vollständigen Umsatz (siehe Abbildung 3.1.2.19).

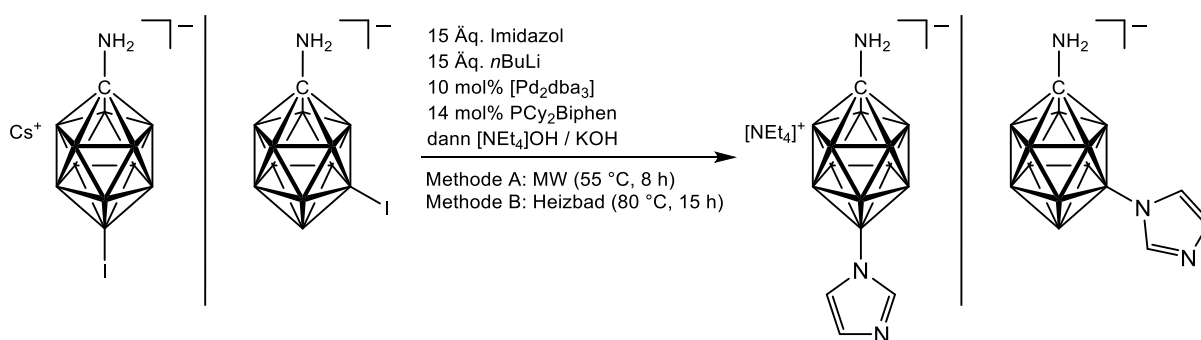


Abb. 3.1.2.18: Synthese von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-7/12-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ durch Umsetzung von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-7/12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Imidazol; Edukt enthält das Isomer $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-7-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ zu 10–15%.

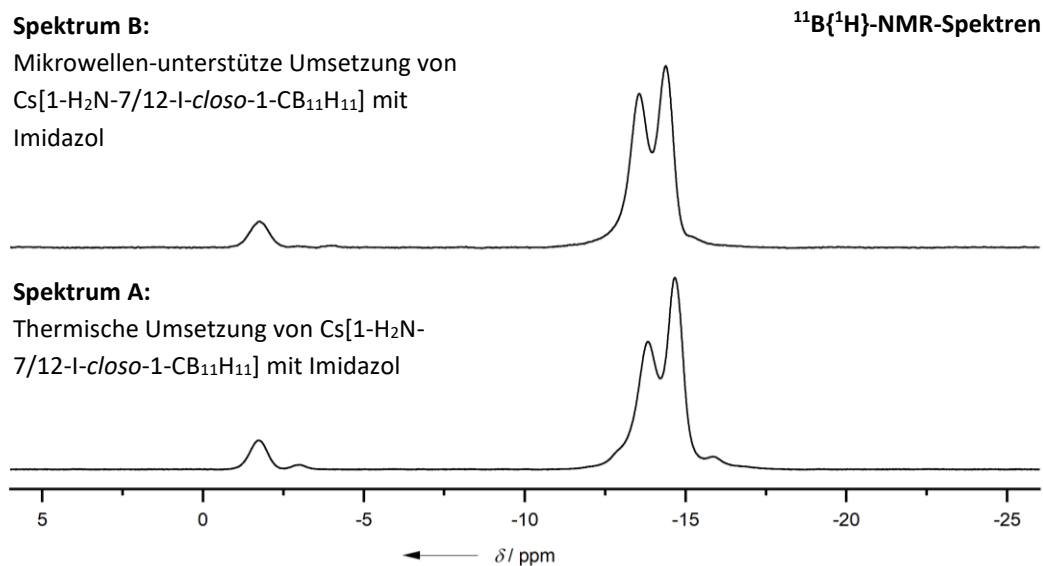


Abb. 3.1.2.19: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren – Mikrowellen-unterstützte (**Spektrum B**) und thermische (**Spektrum A**) Umsetzung von $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-7/12-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Imidazol.

3.1.3 Spektroskopische Charakterisierung der verschiedenen Salze der imidazolyl-funktionalisierten Borcluster

3.1.3.1 Ammoniumsalzderivate von [7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻

Die Salze [Kat][7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ([Kat]⁺ = [NEt₄]⁺, [NMe₄]⁺, [BMPL]⁺ und [BMPy]⁺) wurden ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ¹⁵N-NMR-spektroskopisch untersucht. Für die Verschiebungen im ¹¹B-NMR-Spektrum ergeben sich für alle Salze keine nennenswerten Unterschiede. In Abb. 3.1.3.1 sind die ¹¹B-NMR- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren für Cs[7/12-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (Edukt) und beispielhaft für [NEt₄][7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] gezeigt.

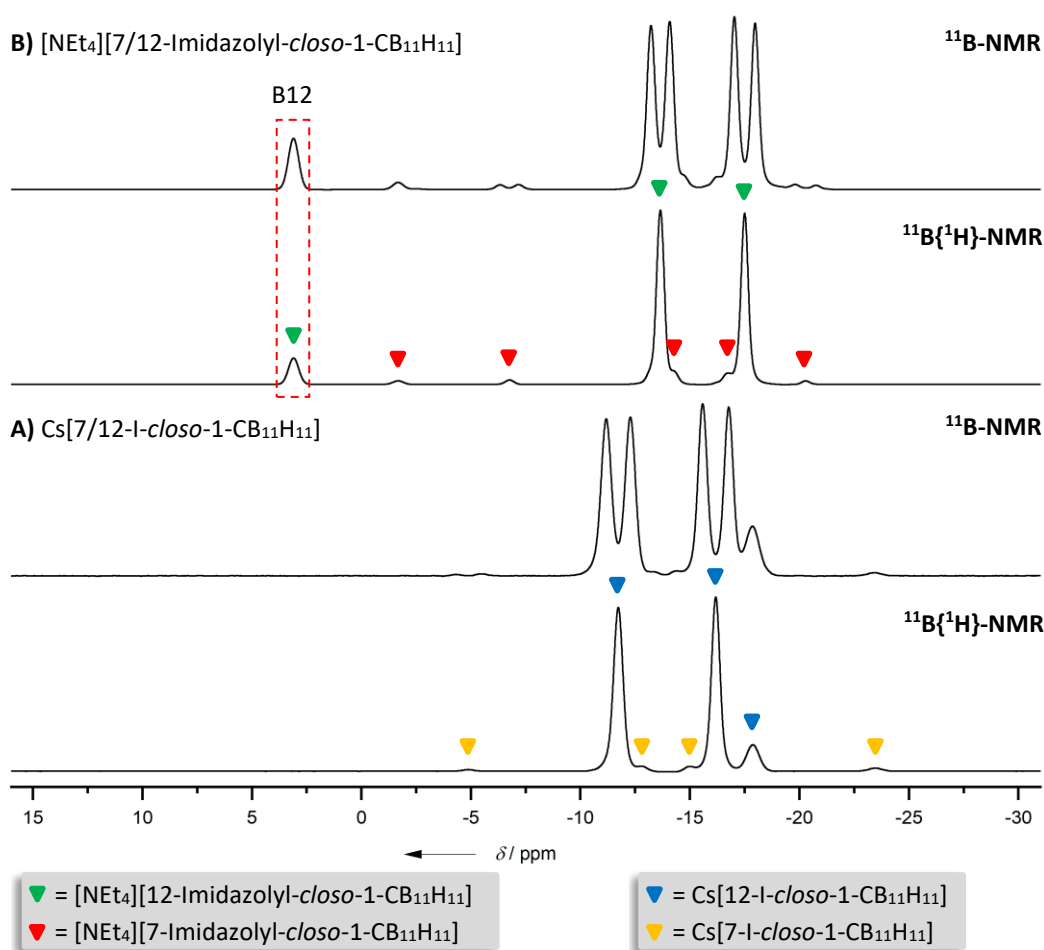


Abb. 3.1.3.1: ¹¹B- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren in d⁶-Aceton von Cs[7/12-l-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (A) und [NEt₄][7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (B). Der Übersicht halber sind nur im ¹¹B{¹H}-Spektrum die 12- und 7-Isomere markiert.

Das Signal für das antipodale Boratom erfährt durch Austausch des Iodatoms durch den Imidazolyl-Rest aufgrund der hohen Elektronegativität des Stickstoffatoms für das 12-Isomer

einen Tieffeldshift von -17.9 ppm zu 3.1 ppm. Für das 7-Isomer wird das entsprechende B7-Signal von -23.4 ppm zu -1.7 ppm verschoben. Die chemischen Verschiebungen von [Kat][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] werden für die Boratome B7–11 und B2–6 zu niedrigeren Frequenzen verschoben (B7–11: von -11.7 ppm zu -13.6 ppm; B2–6: von -16.2 ppm zu -17.5 ppm). Die Kopplungskonstanten $^1J\{^{11}\text{B},^1\text{H}\}$ verringern sich für B7–11 um 5.2 Hz auf 137.0 Hz; für B2–6 hat die Substitution des Iodatoms durch den Imidazolyl-Rest keine nennenswerte Auswirkung ($^1J\{^{11}\text{B},^1\text{H}\} = 151.9$ Hz). Die übrigen Daten des 7-Isomers sind aus dem Isomergemisch nicht vollständig auswertbar und haben an dieser Stelle auch keine besondere Bedeutung. Erwähnenswert ist aber, dass die grundsätzliche Tendenz der chemischen Verschiebungen der Boratome B2–6/8–12 ebenso, wie für das 12-Isomer bereits aufgezeigt, in Richtung zu niedrigeren Frequenzen geht (siehe Abbildung 3.1.3.1 – Vergleich rote und orange Marker). Die Zuordnung der ^{11}B -Signale des 7-Isomers erfolgt im Laufe des Kapitels anhand Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]. Für die Salze [Kat][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ([Kat]⁺ = [NEt₄]⁺, [NMe₄]⁺, [BMPL]⁺ und [BMPy]⁺) können im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum die gleichen chemischen Verschiebungen für die Wasserstoffatome am Imidazol und am Borcluster beobachtet werden (siehe Abbildung 3.1.3.2). Alle Spektren wurden in d⁶-Aceton gemessen. Aufgrund der geringen Intensität der Signale der chemischen Verschiebungen des 7-Isomers [7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁][−] sind jeweils nur die Signale für die entsprechenden chemischen Verschiebungen von [Kat][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] hervorgehoben. Das Signal des HC_{im}2-Wasserstoffatoms vom Imidazolyl-Rest kann bei einer chemischen Verschiebung von 7.24 ppm beobachtet werden; den chemischen Verschiebungen der HC_{im}4- und HC_{im}5-Wasserstoffatome können die Signale bei 6.79 ppm und 6.69 ppm zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten $^3J\{^1\text{H},^1\text{H}\}$ und $^4J\{^1\text{H},^1\text{H}\}$ sind für [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁][−] nicht aufgelöst. Für das am Clusterkohlenstoff gebundenen Wasserstoffatom wird das Signal im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR beim Austausch eines Iodatoms in B12-Position durch den Imidazolyl-Rest von 2.52 ppm nach 2.28 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Die Kopplungskonstante $^3J\{^1\text{H},^1\text{H}\}$ wird um circa 0.5 Hz auf 3.43 Hz erhöht, wobei das Signal in ein Sextett aufspaltet. Ebenso wird das Signal für die an B7–11 gebundenen Wasserstoffatome von 2.02 ppm zu niedrigeren Frequenzen ($\delta(\text{HB7–11}) = 1.83$ ppm) verschoben. Das Signal für die an B2–6 gebundenen Wasserstoffatome kann nahezu unverändert bei einer chemischen Verschiebung von 1.69 ppm beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen für die

Ammoniumsalzderivate weisen keine Besonderheiten auf. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 3.1.3.1 aufgeführt.

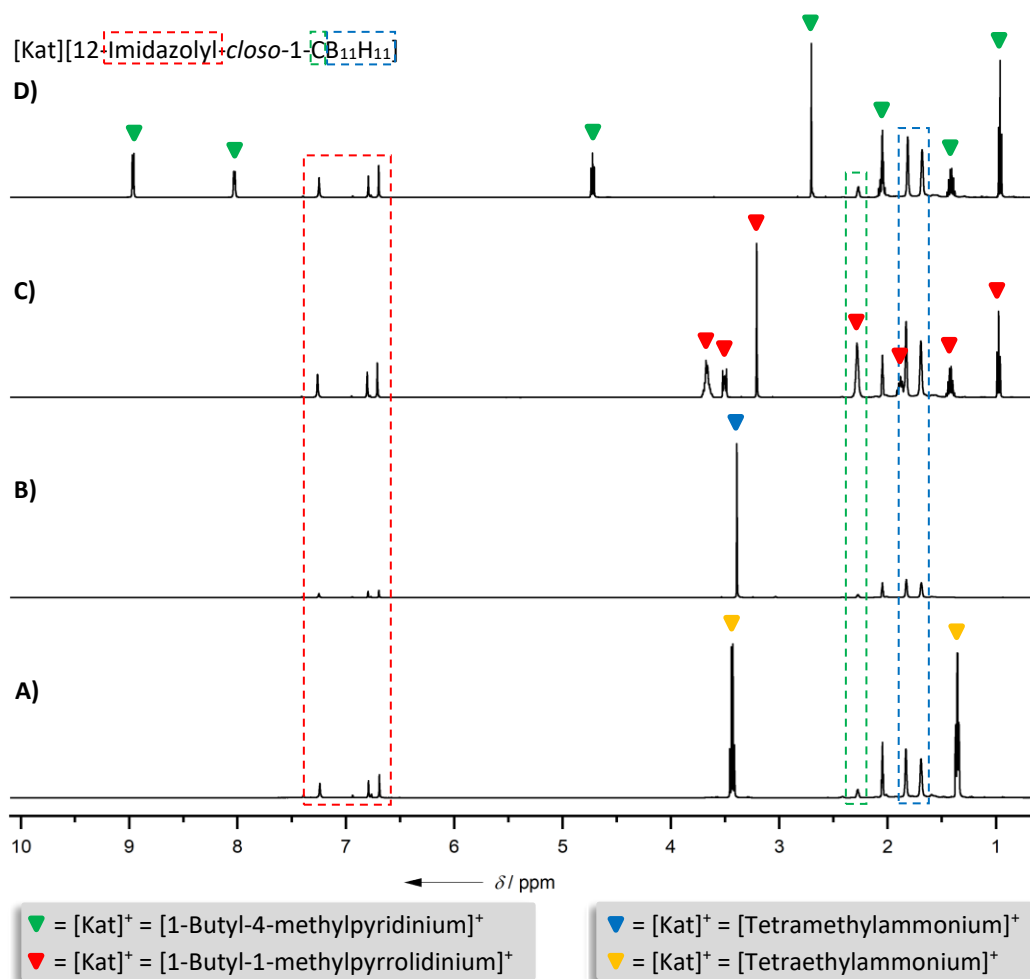


Abb. 3.1.3.2: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren in d^6 -Aceton von [Kat][7/12-Imidazolyl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] ([Kat]⁺ = [NEt₄]⁺ (A), [NMe₄]⁺ (B), [BMPL]⁺ (C), [BMPy]⁺ (D)). Aufgrund der geringen Intensität der Signale der chemischen Verschiebungen des 7-Isomers sind jeweils nur die Signale für die entsprechenden chemischen Verschiebungen von [Kat][12-Imidazolyl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] hervorgehoben.

Tab. 3.1.3.1: Chemische Verschiebungen von [Kat]⁺ = [NEt₄]⁺, [NMe₄]⁺, [BMPL]⁺ und [BMPy]⁺, Spektren sind in d^6 -Aceton gemessen, [δ] in ppm; in Klammern ist das Kopplungs- und Aufspaltungsmuster angegeben (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sex = Sextett, m = Multiplett).

	[NEt ₄] ⁺	[NMe ₄] ⁺	[BMPL] ⁺	[BMPy] ⁺
δ -Me)	-	3.39 (s)	3.21 (s)	2.71 (s)
δ -CH ₃ (H _{Bu} 4/H _{Et} 2))	1.88 (tt)	-	0.97 (t)	0.96 (t)
δ -CH ₂ - (H _{Bu} 3/H _{Et} 1))	3.44 (q)	-	1.41 (sex)	1.42 (sex)
δ -CH ₂ - (H _{Bu} 2))	-	-	1.88 (tt)	2.06 (tt)
δ -CH ₂ - (H _{Bu} 1))	-	-	3.50 (t/t)	4.74 (t)
δ -CH _x - (H _{Pl} .2+5/ H _{Py} .2+6)) ^[a]	-	-	3.67 (m)	8.97 (d)
δ -CH _x - (H _{Pl} .3+4/ H _{Py} .3+5)) ^[b]	-	-	2.28 (m)	8.03 (d)

[a] H_{Py}.2+6: x = 1 für CH_x, H_{Pl}.2+5: x = 2 für CH_x; [b] H_{Py}.3+5: x = 1 für CH_x, H_{Pl}.3+4: x = 2 für CH_x.

Die Ammoniumsalzderivate von $[7/12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ wurden auch hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht. Allen Salzen gemein ist, dass sie sich direkt nach dem Schmelzen zersetzen. In Tabelle 3.1.3.2 sind die experimentellen Schmelzpunkte, nach denen es unmittelbar zur Zersetzung gekommen ist, aufgeführt. Den niedrigsten Schmelzpunkt weist $[\text{BMPy}][7/12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit $118\text{ }^\circ\text{C}$ auf; $[\text{BMPL}][7/12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ liegt mit $143\text{ }^\circ\text{C}$ nur etwas bei höheren Werten. Die höchsten Schmelzpunkte konnten experimentell bei den Tetraethyl- und Tetramethylammoniumsalzen beobachtet werden. Die wesentlich höheren Schmelzpunkte lassen sich auf die hohe tetraedrische Symmetrie der jeweiligen Kationen zurückführen.

Tab. 3.1.3.2: Schmelz- beziehungsweise Zersetzungspunkt von $[\text{Kat}][7/12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($[\text{Kat}]^+ = [\text{NEt}_4]^+$, $[\text{NMe}_4]^+$, $[\text{BMPL}]^+$ und $[\text{BMPy}]^+$).

	$[\text{NEt}_4]^+$	$[\text{NMe}_4]^+$	$[\text{BMPL}]^+$	$[\text{BMPy}]^+$
Schmelz-/Zersetzungspunkt	$220\text{ }^\circ\text{C}$	$237\text{ }^\circ\text{C}$	$143\text{ }^\circ\text{C}$	$118\text{ }^\circ\text{C}$

Konkret untersucht wurden die Zersetzungsprodukte der $[\text{NR}_4]^+$ -Salze ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$). Das Zersetzungsschema für die $[\text{NR}_4]^+$ -Salze ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) ist in Abbildung 3.1.3.3 dargestellt.

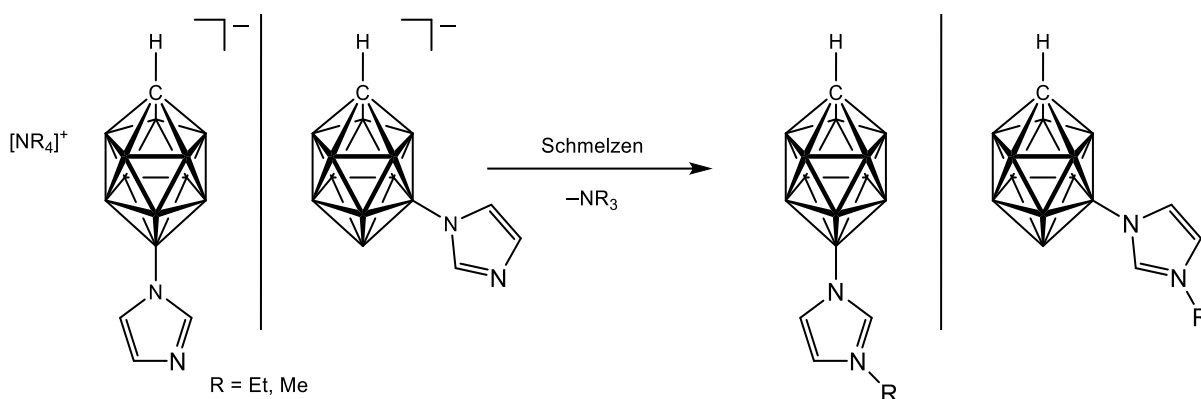


Abb. 3.1.3.3: Zersetzungsschema von $[\text{NR}_4][7/12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) beim Schmelzen.

Beim $[\text{NMe}_4]^+$ -Salz kommt es zu einer Übertragung einer Methylgruppe auf das trisubstituierte Stickstoffatom des Imidazolyl-Restes. Bei $[\text{NEt}_4]^+$ wurde in Reaktionen (siehe dazu Kapitel 3.5) beobachtet, dass bei höheren Temperaturen ein Proton auf das Stickstoffatom übertragen wird, wobei jeweils NEt_3 und Ethen entsteht. Bei einem Schmelzversuch und anschließender NMR-Messung in $\text{d}^6\text{-Aceton}$ wurden im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Verschiebungen gefunden, die für eine

am Stickstoffatom des Imidazolyl-Rests gebundene Ethylgruppe sprechen. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.1.3.4) wird das Signal für das antipodale Boratom von [12-Imidazolyl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] $^-$ von 3.1 ppm zu niedrigeren Frequenzen ($\delta(\text{B12}) = 1.5$ ppm) verschoben. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren (siehe Abbildung 3.1.3.4) kann ein Signal bei 3.99 ppm für die Methylgruppe von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit einem Integral von drei beobachtet werden. Die chemische Verschiebung für die Protonen des $[\text{NMe}_4]^+$ -Kations bei 3.39 ppm ist nicht mehr sichtbar. Für die Ethylgruppe können Signale bei 4.35 ppm und 1.53 ppm beobachtet werden. Die Integration stimmt gut mit den erwarteten Werten überein. Für beide Imidazolium-Derivate kann das Signal für den Wasserstoffatomkern $\text{HC}_{\text{m}2}$ bei etwa 8.4 ppm beobachtet werden und wird damit gegenüber der nicht alkylierten Vorstufe um mehr als 1 ppm zu höheren Frequenzen verschoben.

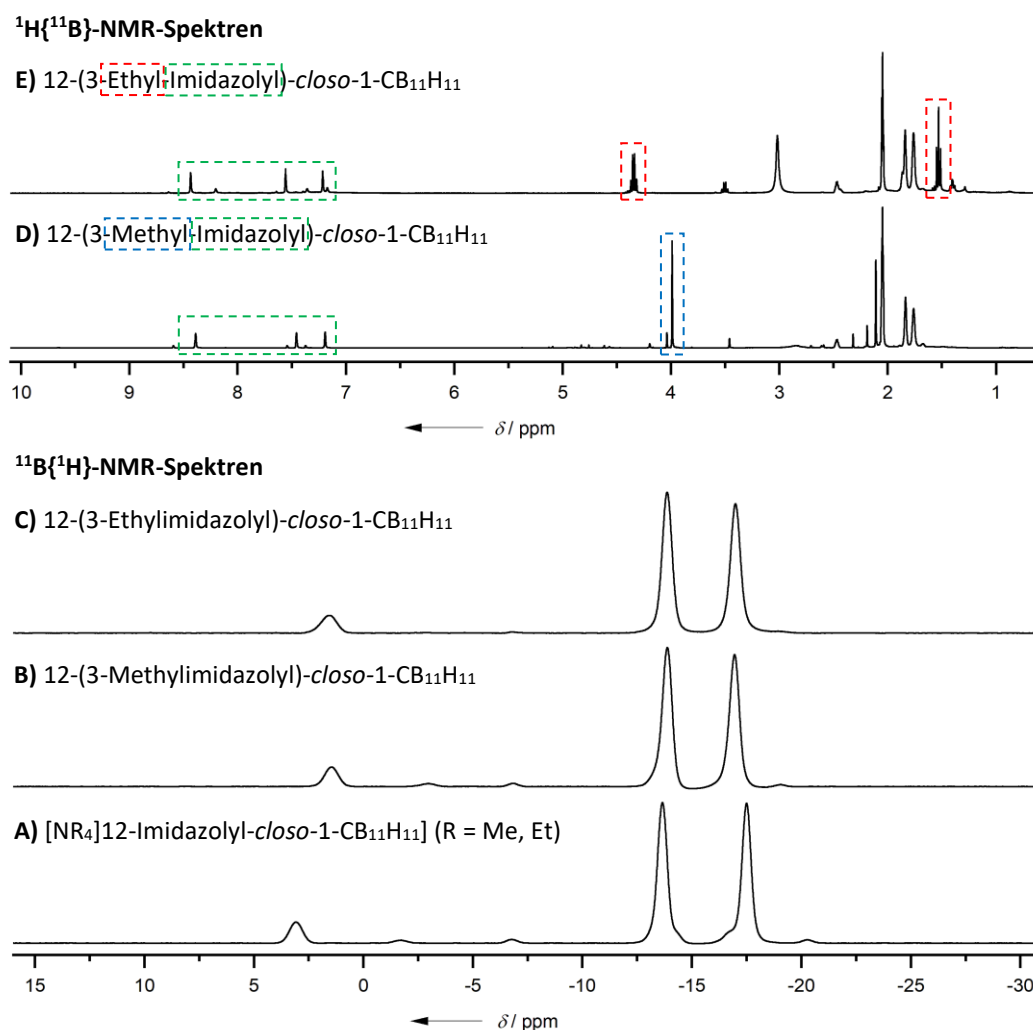


Abb. 3.1.3.4: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (**B–C; unten**) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren (**D–E; oben**) von 12-(3-Alkylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (Alkyl = Ethyl, Methyl) sowie $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{NR}_4][7/12\text{-Imidazolyl-}i\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (**A**).

In den ^{15}N - ^1H -HMBC-Korrelationsspektren werden Kreuzsignale zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe bzw. der Ethylgruppe und dem Stickstoffatom N3 bei -193 ppm beobachtet (siehe Abbildung 3.1.3.5). Zugleich können Kreuzsignale zwischen den aromatischen Wasserstoffatomen und dem Stickstoffatom N3 beobachtet werden.

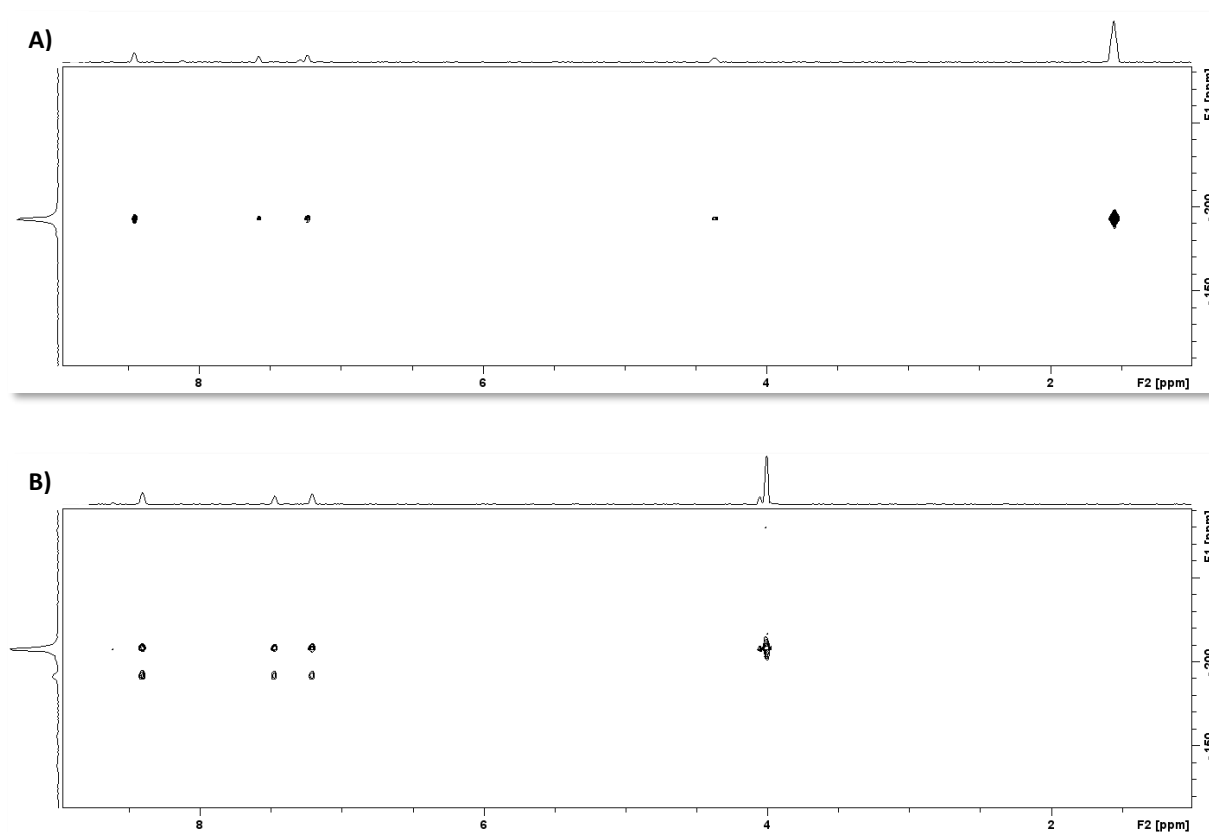


Abb. 3.1.3.5: ^{15}N - ^1H -HMBC-Korrelationsspektren von 12-(3-Ethylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (A) und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (B).

Aus den Korrelationsspektren kann gefolgert werden, dass die Methyl- bzw. die Ethylgruppe an das Stickstoffatom N3 gebunden sind. Bei der DTA-Analyse wurde für die Zersetzung von $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-}i\text{closo}\text{-1-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($M = 339.3$ g/mol) ein Massenverlust von 29% detektiert. Das entstandene Produkt besitzt eine Masse von $M = 238.1$ g/mol und ist gegenüber der Ausgangssubstanz um 29.8% niedriger. Bei der DTA-Analyse der Zersetzung von $[\text{NMe}_4][12\text{-Imidazolyl-}i\text{closo}\text{-1-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($M = 283.2$ g/mol) ist ein Massenverlust von 21.6% detektiert worden. Das entstandene Produkt besitzt eine Masse von $M = 224.1$ g/mol und ist gegenüber der Ausgangssubstanz um 20.9% niedriger. Die Massenverluste weisen gegenüber den erwarteten Werten eine gute Übereinstimmung auf. Die Massenverluste kommen durch

die entwichenen Verbindungen Trimethylamin und Triethylamin zustande, welche zusätzlich zu den berechneten und experimentellen Massenverlusten durch IR-Messung der Gasphase detektiert werden konnten. In Abbildung 3.1.3.6 sind die in der Gasphase gemessenen IR-Spektren dargestellt. Die in der Literatur bekannten IR-Spektren^[147-148] von Triethylamin und Trimethylamin können dem Quellenverzeichnis in Kapitel 8 entnommen werden.

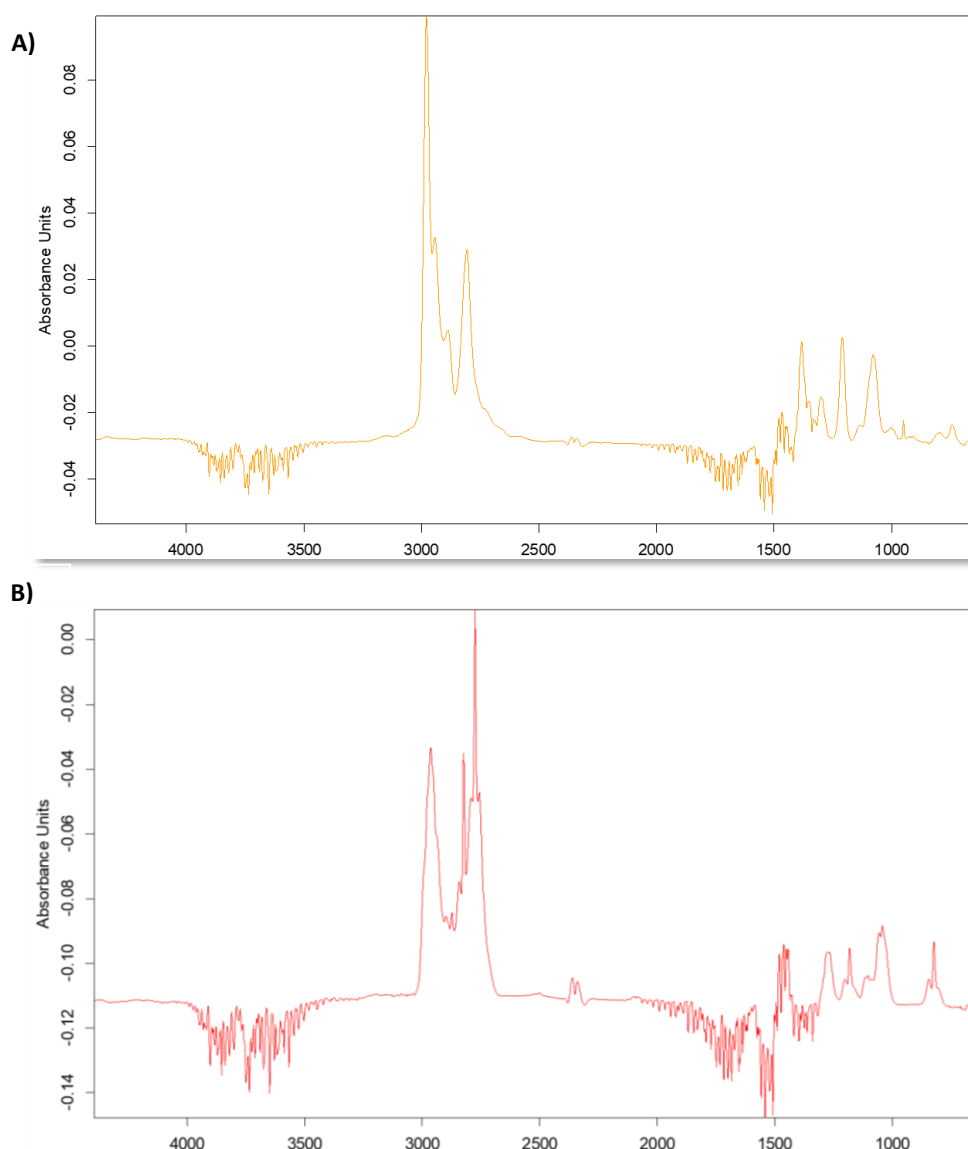


Abb. 3.1.3.6: IR-Gasphasenspektren von Triethylamin (A) und Trimethylamin (B). Die gemessenen IR-Spektren stimmen mit den in der Literatur bekannten IR-Spektren^[147-148] von Triethylamin und Trimethylamin überein (siehe Quelle in Kapitel 8).

Die während der Zersetzung von $[\text{NR}_4][12\text{-Imidazolyl-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in der Gasphase gemessenen und literaturbekannten IR-Gasphasenspektren stimmen sehr gut miteinander überein und deuten darauf hin, dass Trimethylamin sowie Triethylamin freigesetzt worden sind.

3.1.3.2 Cs-Salze und isomerenreine imidazolyl-funktionalisierte {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster

Für das Cäsiumsalz Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ergeben sich im ¹¹B{¹H}-NMR gegenüber den in Kapitel 3.1.3.1 diskutierten Ammoniumsalzderivaten keine Änderungen in den chemischen Verschiebungen. Ebenso ändern sich auch die chemischen Verschiebungen für die isomerenreinen Verbindungen M[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (M⁺ = Cs⁺, [NEt₄]⁺) nicht und werden an dieser Stelle nicht erneut diskutiert. Die Cs-Salze wurden ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ¹⁵N-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Mittels ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY-NMR-Spektren wurden die Zuordnungen der einzelnen Boratome zu dem jeweiligen Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum durchgeführt (siehe Anhang Kapitel 9.1). Die Zuordnung der Signale der Protonen im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum zu dem Clusterkohlenstoffatom und dem Imidazolyl-Rest ist über das ¹³C{¹H}-¹H{¹¹B}-HSQC-NMR-Experiment erfolgt. Die Signale der übrigen Protonen, die zum Borclustergerüst gehören, wurden mittels ¹H{¹¹B}-¹¹B{¹H}-HMQC-NMR-Spektren bzw. selektiv entkoppelten ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren zugeordnet. In Abbildung 3.1.3.7 sind die ¹¹B{¹H}-Spektren von Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] sowie den isomerenreinen Verbindungen Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] dargestellt. Für das 7-Isomer ist zusätzlich das ¹¹B-NMR-Spektrum dargestellt. Für das [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻-Anion sind aufgrund der Symmetrie (C₅-Drehachse entlang C1–B12) 3 Signale in einem Intensitätsverhältnis von 1:5:5 im ¹¹B-NMR-Spektrum zu beobachten. Die Signale befinden sich alle in einem Bereich von 3.1 ppm bis –17.5 ppm. Für das [7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻-Anion wird die Symmetrie gegenüber dem 12-Isomer erniedrigt (Spiegelebene durch die C1–B7–B12-Ebene). Es können daher 7 Signale in einem Intensitätsverhältnis von 1:1:2:2:2:2:1 im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Signale befinden sich alle in einem Bereich von –1.7 ppm bis –20.3 ppm und liegen damit erwartungsgemäß gegenüber dem 12-Isomer zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Innerhalb des ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrums von [7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ können die Signale für die Boratome B8–12 bei höheren Frequenzen und die Signale für die Boratome B2–6 bei niedrigeren Frequenzen beobachtet werden. Das Signal mit der höchsten Frequenz ist das an den Stickstoffatom des Imidazolyl-Rests gebundene Boratom B7. Diese ähnliche Tendenz ist bereits für [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ diskutiert worden (siehe Kapitel 3.1.3.1). Erwartungsgemäß spalten die Signale B2–6/B8–12 durch die Kopplung zum gebundenen Wasserstoffatom in Dubletts auf. Die Kopplungskonstanten ¹J{¹¹B,¹H} können nur für die Boratome B12 (¹J{¹¹B,¹H} = 137.4 Hz) und B5 (¹J{¹¹B,¹H} = 155.5 Hz) exakt ermittelt werden. Bei allen anderen

Signalen überlagern sich die Dubletts. Für B7 kann erwartungsgemäß ein Singulett im ^{11}B -NMR beobachtet werden. Die deutliche Verschiebung der B7-Einheit des $[\text{7-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anions zu höheren Resonanzfrequenzen ist auf die hohe Elektronegativität des Stickstoffatoms und die damit einhergehende Entschirmung des ^{11}B -Kerns zurückzuführen.

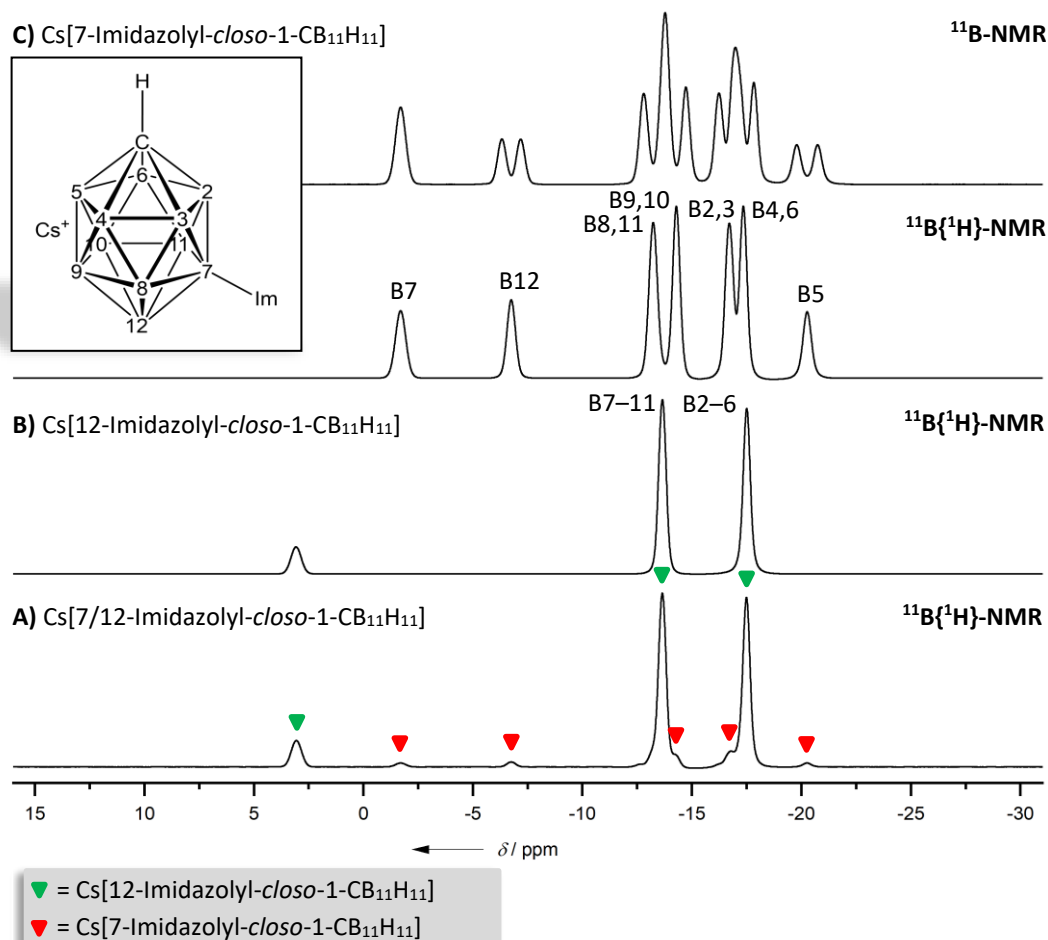


Abb. 3.1.3.7: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in d_6 -Aceton von Cs[7/12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] (A) und Cs[12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] (B) sowie $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR von Cs[7-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] (C-D).

In Tabelle 3.1.3.3 sind ausgewählte experimentelle und berechnete chemische Verschiebungen für die Anionen $[\text{12-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ und $[\text{7-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ aufgeführt. Die experimentellen und berechneten Daten stimmen gut überein. Literaturbekannte Verbindungen wie $[\text{NEt}_4][\text{12-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ und $[\text{NEt}_4][\text{12-Cl-7-H}_2\text{N-closo-1-C}_{11}\text{H}_{11}]$ besitzen ähnliche Tendenzen in den chemischen Verschiebungen der Borwasserstoffatomkerne.^[138] Die an das Stickstoffatom des Aminosubstituenten gebundenen Boratome B12 und B7 werden allerdings stärker entschirmt, sodass die Signale bei $\delta_{12\text{-Isomer}}(\text{B12}) = 4.6$ ppm und bei $\delta_{7\text{-Isomer}}(\text{B7}) = -0.4$ ppm beobachtet werden.^[138] Dies

kann insbesondere durch die geringere Elektronendichte des Imidazolsubstituenten erklärt werden. Abweichungen werden bei $[12\text{-Cl-7-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ für das B12-Atom aufgrund des gebundenen Chlorsubstituenten beobachtet. Die zu $[12\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ analoge isomerenreine Vergleichsverbindung $[7\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ gibt es nicht, da $[12\text{-Cl-7-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ über eine Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion dargestellt worden ist und selektive Funktionalisierungen des $\text{Cs}[\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ durch ein Iodatomben in B7-Position nur durch vorheriges Schützen der B12-Position zugänglich waren, während im Rahmen dieser Arbeit die isomerenreinen Synthesen über die durch Kaszyński *et al.*^[142] zugängliche Iodoniumrouten durchgeführt worden sind.

Tab. 3.1.3.3: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] chemische Verschiebungen von $[X\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ($X = 7, 12$)^[b,c] sowie die literaturbekannten Verbindungen $[12\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ und $[12\text{-Cl-7-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[b,d].

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$		$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$		$\delta(^{11}\text{B})$					$\delta(^{15}\text{N})$	
	C _m 2	HC _m 2	B12	B2+3	B4+6	B5	B7	B8+11	B9+10	N3	N1
$[12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	140.3	7.27	3.1	-17.5	-17.5	-17.5	-13.6	-13.6	-13.6	-201.3	-119.2
	145.4	7.36	1.2	-20.6	-20.6	-20.6	-15.8	-15.8	-15.8	-184.8	-107.1
$[12\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	-	-	4.6	-17.7	-17.7	-17.7	-13.3	-13.3	-13.3	-	n. g. ^[e]
$[7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	140.9	7.40	-6.7	-16.7	-17.3	-20.3	-1.7	-13.2	-14.3	-205.3	-118.4
	146.5	7.47	-8.4	-20.0	-20.3	-22.7	-4.2	-14.9	-16.4	-203.0	-119.6
$[12\text{-Cl-7-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	-	-	1.8	-18.8	-21.6	-24.9	-0.4	-13.6	-15.7	-	n. g. ^[e]

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] gemessen in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. [d] gemessen in CD_3CN . [e] nicht gemessen.

Die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren der Cs-Salze sind in Abbildung 3.1.3.8 dargestellt. Das Signal für das Wasserstoffatom HC_m2 ist für das 7-Isomer um 0.16 ppm zu höheren Frequenzen ($\delta(\text{HC}_{m2}) = 7.40$ ppm) verschoben. Weiter konnte anhand von $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektren das Signal für das Wasserstoffatom HB12 bei 2.05 ppm unter dem Lösemittelsignal beobachtet werden. Das am Clusterkohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom wird für das 7-Isomer um 0.14 ppm zu höheren Frequenzen verschoben ($\delta(\text{HC}_{\text{Cluster}}) = 2.41$ ppm). Grundsätzlich befinden sich die Signale für die Clusterwasserstoffatome von $[7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ in einem größeren Verschiebungsbereich (2.41 ppm bis 1.57 ppm) als für $[12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ (2.21 ppm bis 1.69 ppm). Das Signalverhältnis ist erwartungsgemäß für das 7-Isomer annähernd 1:1:2:2:2:2:1 und für das 12-Isomer 1:5:5. Abweichungen ergeben sich für die Borwasserstoffatome bei den Integralen aufgrund der Tatsache, dass im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum lediglich die ^{11}B -Atome mit einer Isotopenhäufigkeit

von 80% beobachtet werden und die Signale der ^{10}B -Atomkerne im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR nicht beobachtet werden können, sondern unentkoppelt und sehr breit vorliegen.

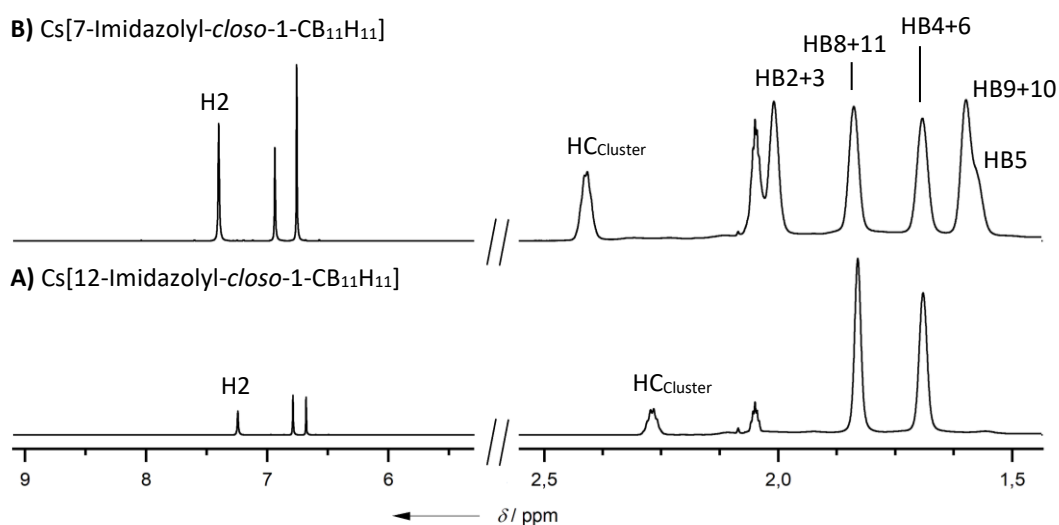


Abb. 3.1.3.8: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von $\text{Cs}[X\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($X = 7$ (Spektrum B), $X = 12$ (Spektrum A)).

In der Literatur sind nur sehr wenige Verbindungen von Imidazolderivaten bekannt, in denen ein Substituent über ein Boratom an das Stickstoffatom des Imidazols gebunden ist. Anzuführen ist beispielsweise 1-Borylimidazol. Jedoch sind keine Daten für die chemischen Verschiebungen des Imidazolrings angegeben und können daher nicht verglichen werden.^[149] Bei den neutralen Clusterverbindungen 2-Imidazolyl-1,12-dicarba-closo-dodecaboran^[150] und 9-(4-Methyl-imidazolyl)-1,7-dicarba-closo-dodecaboran^[151] werden zwei Signale bei 7.71 ppm und 7.42 ppm beobachtet, bei den Imidazolderivaten 1-*H*-Imidazole und 1-Methylimidazol können die Signale für $\text{HC}_{\text{Im}2}$ bei 7.73 ppm^[152] sowie 7.39–7.55 ppm^[153] beobachtet werden. Die Verschiebung des Signals $\text{HC}_{\text{Im}2}$ von 1-Methylimidazol zu niedrigeren Resonanzfrequenzen ist durch den +I-Effekt der Methylgruppe zu erklären. Da der {closo-1-CB₁₁} Cluster einen starken +I-Effekt in C1-B12-Richtung aufweist, wird folglich das Signal für $\text{HC}_{\text{Im}2}$ von [12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻ bei den niedrigsten Resonanzfrequenzen beobachtet. Bei [7-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻ liegt zwar auch ein +I-Effekt vor, da dieser aber weniger stark ausgeprägt ist, ist das Signal weniger stark zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Für den in B9-Position funktionalisierten {closo-1,7-C₂B₁₁} Cluster kann eine zu 7-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻ vergleichbare chemische Verschiebung beobachtet werden. Zusammenfassend deuten die gemessenen Daten darauf hin, dass der {closo-1-CB₁₁} Cluster

zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Imidazolring führt. In Tabelle 3.1.3.4 sind die Kopplungskonstanten der jeweiligen $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Derivate aufgelistet. Die Ermittlung der $^1J\{^{13}C, ^1H\}$ -Kopplungskonstanten ist über $^{13}C\{^1H\}-^1H\{^{11}B\}$ -HMBC-NMR-Experimente erfolgt.

Tab. 3.1.3.4: Experimentelle Kopplungskonstanten^[a] der Cäsiumsalze von $[X\text{-Imidazolyl-}closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ ($X = 7, 12$).

Verbindung	$^1J\{^{13}C\{^1H\}\}$			$^1J\{^{11}B\{^1H\}\}$						
	C_{m2}	C_{m4}	C_{m5}	B12	B2+3	B4+6	B5	B7	B8+11	B9+10
$[12\text{-Imidazolyl-}closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$	201.7	182.6	185.7	-	152.6	152.6	152.6	138.4	138.4	138.4
$[7\text{-Imidazolyl-}closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$	201.9	177.4	191.0	137.4	n. a. ^[b]	n. a. ^[b]	152.5	-	[b]	[b]

[a] 1J in Hz, gemessen in d_6 -Aceton. [b] nicht ausgewertet, Überlappung.

3.1.3.3 Schwingungsspektroskopie imidazolyl-funktionalisierter $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Cluster

Die Derivate der Ammoniumsalze sowie Cäsiumsalze der Imidazolyl-funktionalisierten $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Derivate wurden neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowohl IR- als auch Raman-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 3.1.3.5 sind die unterschiedlichen Schwingungsbanden der Ammoniumsalzderivate und Cs-Salzen gegenübergestellt. Für die berechneten Schwingungsbanden sind nur die Werte für die $[12\text{-Imidazolyl-}closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ - und $[7\text{-Imidazolyl-}closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ -Anionen aufgeführt. In den IR- und Raman-Spektren der Ammoniumsalzderivate können mittlere bis sehr schwache Banden für die $C_{\text{Cluster}}\text{-H}$ -Schwingung in einem ähnlichen Bereich von 3030 cm^{-1} bis 3033 cm^{-1} beobachtet werden. Für $[BMPy]^+$ wird das Signal durch die aromatischen C-H-Schwingungsbanden überdeckt. Bei den Cs^+ -Salzen können die $C_{\text{Cluster}}\text{-H}$ -Schwingungen nicht beobachtet werden. Für die Ammoniumkationen können aliphatische IR-Schwingungen im Bereich von $2998\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden; die Raman-Schwingungen sind in einem Bereich von $3031\text{--}2814\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die aromatischen C-H-Schwingungsbanden für den Imidazolyl-Rest sind im IR-Spektrum für alle Salze in einem Bereich von $3140\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ und im Raman-Spektrum von $3145\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die B-H-Schwingungsbanden können für die Ammoniumsalzderivate sowohl in den IR- als auch in den Raman-Spektren in einem Bereich von $2525\text{--}2575\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Für die isomerenreine Verbindung $Cs[12\text{-Imidazolyl-}closo-1-CB_{11}H_{11}]$ sind die IR-Banden der B-H-Schwingungen bei $2528\text{--}2581\text{ cm}^{-1}$ und die Raman-Banden bei $2558\text{--}2593$ zu identifizieren. Beim entsprechenden 7-Isomer befinden sich die IR-Banden bei $2526\text{--}2613\text{ cm}^{-1}$ und die Raman-Banden bei $2523\text{--}2614\text{ cm}^{-1}$ und sind im Vergleich zum 12-Isomer

etwas zu höheren Wellenzahlen verbreitert. Theoretische Berechnungen deuten auf ähnliche Banden hin (12-Isomer: 2655 cm^{-1} und 2611 cm^{-1} ; 7-Isomer: 2656 cm^{-1} und 2607 cm^{-1}). Die C=C- und C=N-Streckschwingungen der Ammoniumsalzderivate können in einem Bereich von 1695–1470 cm^{-1} beobachtet werden.

Tab. 3.1.3.5: Experimentelle Schwingungsbanden der Verbindungen $M[X\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($M = [\text{NEt}_4]^+$, $[\text{NMe}_4]^+$, $[\text{BMPL}]^+$, $[\text{BMPy}]^+$ für $X = 7/12$ (Isomergemisch); $M = \text{Cs}^+$, $[\text{NEt}_4]^+$ für $X = 12$ und $M = \text{Cs}^+$ für $X = 7$) sowie berechnete^[a] Schwingungsbanden^[b] der Anionen $[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ und $[7\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$.

	M[7/12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]				M[X-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]			7-Isomer ^[d]	12-Isomer ^[e]
	M =	[NEt ₄] ⁺	[NMe ₄] ⁺	[BMPL] ⁺	[BMPy] ⁺	X=12 [NEt ₄] ⁺	Cs ⁺		
$\tilde{\nu}$	expt.	expt.	expt.	expt.	expt.	expt.	expt.	ber. ^[a]	ber. ^[a]
C _{cluster} -H	3032	3027	3030 ^[f]	.. ^[g]	3033	n. b. ^[h]	n. b. ^[h]	3194	3197
	3035	3029	3031 ^[f]	.. ^[g]	3035	n. b. ^[h]	n. b. ^[h]		
C _{arom.} -H	3138, 3109, 3100	3134, 3115, 3054	3140, 3104,	3112, 3064, 3046, 3005	3139, 3110, 3101, 3009	3138, 3119, 3108, 3065	3141, 3115, 3049	3267, 3247, 3214	3269, 3246, 3214,
	3139, 3110, 3103	3135, 3117, 3094, 3056	3143, 3106, 3062	3137, 3112, 3085, 3068	3140, 3110, 3102	3140, 3121, 3110, 3068	3143, 3117, 3052		
	2994, 2980	2930– 2860	2964– 2874	2998– 2877	2997– 2893	-	-		
C _{aliph.} -H	2993, 2956, 2943, 2893	2977, 2952, 2919, 2814	3031– 2874	2998, 2964, 2925, 2877	2993, 2956, 2942, 2893	-	-	-	-
	2559– 2529	2554	2565– 2523	2527	2574– 2526	2581– 2528	2613– 2526	2656– 2607	2655– 2611
	2574– 2526	2567– 2549	2582, 2531	2580– 2535	2574– 2526	2593– 2558	2615– 2523		
	1695, 1478	1729– 1623, 1480	1686– 1603, 1470	1687, 1642, 1519, 1472	1695, 1670– 1502, 1479	1697– 1614, 1570– 1471	1724– 1617, 1548– 1471	1518, 1512, 1364, 1309, 1277, 1252	1518, 1511, 1363, 1308, 1275, 1250
1598, 1489, 1460	1490	1494, 1453	1674, 1547, 1490	1598, 1489, 1460	1494, 1474, 1444	1493, 1474, 1444			

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} . [c] Raman Schwingungsbanden kursiv. [d] $[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$. [e] $[7\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$. [f] Signal überlagert durch aliphatische C–H-Schwingungsbanden des Kations. [g] Signal überlagert durch aromatische C–H-Schwingungsbanden des Kations. [h] nicht beobachtet.

Auffallend ist, dass für das $[\text{NMe}_4]^+$ -Salz Schwingungen im Bereich von 1729–1703 cm^{-1} beobachtet werden können, diese sind allerdings nur sehr schwach ausgeprägt. Im Gegenzug dazu können die entsprechenden aromatischen Streckschwingungen in den Raman-Spektren in einem Bereich von 1600–1450 cm^{-1} identifiziert werden. Für das $[\text{BMPy}]^+$ -Kation kann zusätzlich eine Bande bei 1674 cm^{-1} gefunden werden. Bei den isomerenreinen Cäsiumsalzen können im Raman-Spektrum für die aromatischen Streckschwingungen drei gleiche Banden bei 1493/1494 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} und 1444 cm^{-1} beobachtet werden. Die entsprechenden IR-Banden befinden sich für $\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in einem Bereich von 1697–1471 cm^{-1} ; für $\text{Cs}[7\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ist dieser Bereich zu höheren Wellenzahlen

ausgeweitet (1724–1471 cm^{-1}). In Abbildung 3.1.3.9 sind die IR- und Ramanspektren der isomerenreinen Cäsiumsalze sowie der isomerenreinen Verbindung $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ und dem 7/12-Isomergemisch abgebildet.

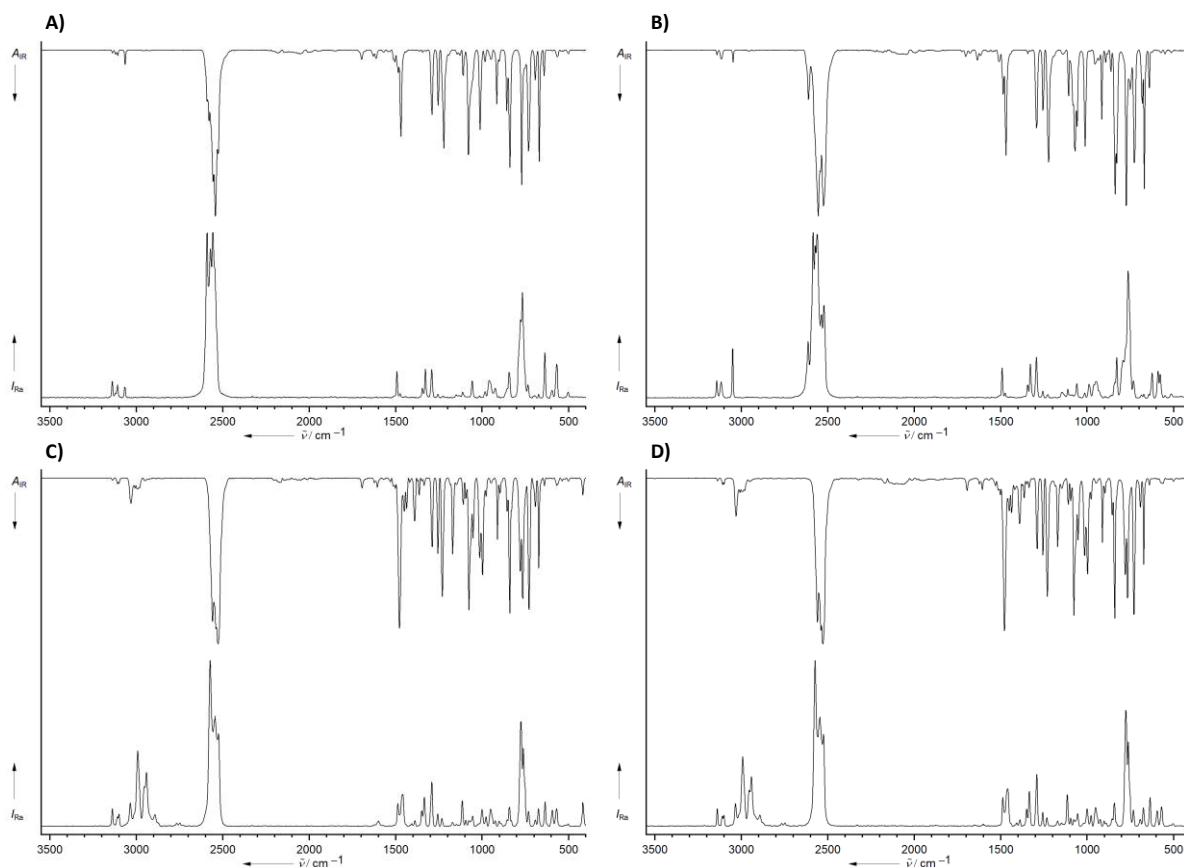


Abb. 3.1.3.9: IR- und Raman-Spektren von $\text{Cs}[X\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($X = 7$ (**Spektrum B**), $X = 12$ (**Spektrum A**)) sowie $[\text{NEt}_4][X\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($X = 7/12$ (**Spektrum C**), $X = 12$ (**Spektrum D**)).

Für 1-Borylimidazol^[149], 2-Imidazolyl-1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran^[150] und 9-(4-Methylimidazolyl)-1,7-dicarba-*closo*-dodecaboran^[151] sind in den Publikationen keine schwingungsspektroskopischen Daten angegeben worden. 1-*H*-Imidazol und 1-Methylimidazol besitzen ausgeprägte C=C- und C=N-Streckschwingungen bei 1680 cm^{-1} , 1517 cm^{-1} und 1473 cm^{-1} (1-Methylimidazol)^[154] sowie 1833 cm^{-1} , 1669 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} , 1544 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} und 1449 cm^{-1} (1-*H*-Imidazol)^[155]. Besonders zu erwähnen ist, dass bei den Verbindungen $\text{Cs}[X\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($X = 7$ (**Spektrum B**), $X = 12$ (**Spektrum A**)) die C=C- und C=N-Streckschwingungen wesentlich schwächer ausgeprägt sind. Die gleiche Besonderheit kann im aromatischen Bereich beobachtet werden.

3.1.4 Kristallstrukturanalyse

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $[\text{NEt}_4][\text{X-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($\text{X} = 7,12; \text{X} = 12$) in Aceton konnten Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Beide Male kristallisierte $[\text{NEt}_4][\text{X-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen des Anions $[\text{X-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ sind $d(\text{B12-N})$ von $1.510(2) \text{ \AA}$, $d(\text{N1-C2})$ von $1.357(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{N1-C5})$ von $1.380(2) \text{ \AA}$ und der Winkel $\text{C}(5)\text{-N}(1)\text{-C}(2)$ beträgt $105.2(1)^\circ$. Der Imidazolyl-Rest ist in einem Winkel $(\text{B}(12)\text{-N}(1)\text{-C}(2))$ von $126.5(1)^\circ$ an den Borcluster gebunden. Die Bindungslängen des *closo*-Borclustergerüsts sind mit literaturbekannten Bindungslängen des aminsubstituierten Anions $\{closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}^-$ Anions vergleichbar.^[138] In Abbildung 3.1.4.1 ist die Struktur dargestellt und in Tabelle 3.1.4.1 sind ausgewählte Bindungsparameter gezeigt. Geeignete Einkristalle von $[\text{NMe}_4][7/12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ wurden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung in Aceton erhalten. In Abbildung 3.1.4.1 ist auch die Struktur des $[\text{NMe}_4]^+$ -Salzes gezeigt, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. In Tabelle 3.1.4.1 sind die Bindungsparameter dargestellt. Beim Vergleich der Bindungslängen zwischen den beiden $[\text{NR}_4]^+$ -Salzen ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) können keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden.

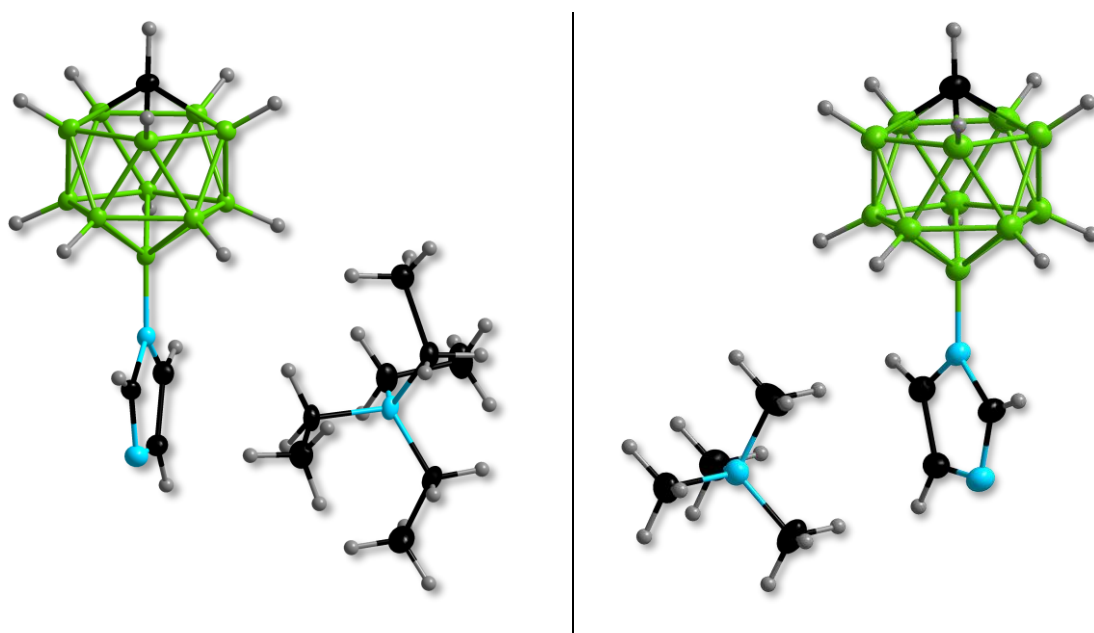


Abb. 3.1.4.1: Molekülstruktur von $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (links) und $[\text{NMe}_4][12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (rechts).

Geeignete Kristalle für die isomerenreinen Verbindungen Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] wurden durch Abdampfen einer gesättigten Aceton-Lösung erhalten. Beide Verbindungen kristallisierten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle aus. In Abbildung 3.1.4.2 sind Ausschnitte aus den Kristallgittern gezeigt. Auffallend ist, dass bei beiden Verbindungen das Cäsiumkation in ähnlicher Weise durch zwei Imidazolyl-Ringe Sandwich-artig koordiniert wird. An der Spitze koordiniert das Cäsiumkation mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms N3 eines weiteren Imidazolyl-Restes. In entfernter Position wird das Cäsiumatom zusätzlich von zwei weiteren Clustereinheiten umgeben. In der Seitenansicht von Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ist zu erkennen, dass sich Cäsium und der Imidazolyl-Substituent auf einer Linie befinden. Die Bindungsparameter der Cäsiumsalze sind ebenfalls in Tabelle 3.1.4.1 aufgeführt.

Tab. 3.1.4.1: Bindungslängen^[b] für [NR₄][X-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (R = Et, Me), Cs[X-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (X = 7, 12) sowie berechnete^[a] Bindungslängen^[b] der Anionen [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ und [7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻.

$\tilde{\nu}$	[7/12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻		[X-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻		7-Isomer ^[d]	12-Isomer ^[e]
	[NEt ₄] ⁺	[NMe ₄] ⁺	X=12 Cs ⁺	X=7 Cs ⁺	ber. ^{[a][d]}	ber. ^{[a][d]}
<i>d</i> (B–N)	1.510(2)	1.514(2)	1.513(4)	1.518(3)	1.517	1.518
<i>d</i> (B12–B(7–11))	1.782(3) ^[c]	1.781(2) ^[c]	1.782(4) ^[c]	1.787(3) ^[c]	1.786	1.787
<i>d</i> (B–Bunterer Borring)	1.789(3) ^[c]	1.789(2) ^[c]	1.793(4) ^[c]	1.785(3) ^[c]	1.789	1.791
<i>d</i> (B–Booberer Borring)	1.778(3) ^[c]	1.775(2) ^[c]	1.782(4) ^[c]	1.778(3) ^[c]	1.780	1.781
<i>d</i> (C1–B(2–6))	1.707(3) ^[c]	1.710(2) ^[c]	1.709(4) ^[c]	1.708(3) ^[c]	1.705	1.706
<i>d</i> (N1–C2)	1.357(2)	1.360(2)	1.369(3)	1.360(3)	1.381	1.366
<i>d</i> (C2=N3)	1.319(2)	1.325(2)	1.323(4)	1.330(3)	1.373	1.321
<i>d</i> (N3–C4)	1.377(2)	1.381(2)	1.382(3)	1.381(3)	1.377	1.377
<i>d</i> (C4=C5)	1.359(2)	1.365(2)	1.360(4)	1.367(3)	1.321	1.373
<i>d</i> (C5–N1)	1.380(2)	1.377(2)	1.382(3)	1.381(3)	1.366	1.380
\sphericalangle (B12–N1–C2)	126.5(1)	128.6(1)	127.8(2)	128.0(2)	127.0	127.2
\sphericalangle (B12–N1–C5)	128.3(1)	126.0(1)	126.5(2)	126.1(2)	127.7	127.6
<i>d</i> (N _{kation} –C) ^[c]	1.518(2)	1.495(2)	-	-	-	1.531 ^[e] /1.508 ^[f]
<i>d</i> (N3–Cs) ^[c]	-	-	3.221(2)	3.211(2)	-	-

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]. [c] Durchschnittswerte. [d] DFT Rechnungen der Anionen und Kationen wurde separat durchgeführt. [e] [NEt₄]⁺. [f] [NMe₄]⁺.

Bei den Bindungslängen *d*(C1–B(2–6)) kann zwischen den beiden Isomeren kein nennenswerter Unterschied festgestellt werden. Die Bindungslängen B–B der beiden Borringe für das 7-Isomer weisen im Gegensatz zum Imidazolyl-funktionalisierten 12-Isomer etwas geringere Abstände auf, befinden sich aber im Bereich der Standardabweichung. Ebenso kann für Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] eine um 0.005 Å längere Bindungslänge *d*(B–N) beobachtet werden (*d*(B–N) = 1.518(3) Å (7-Isomer)). Die Abstände *d*(N3–Cs) sind für das 7-Isomer mit einer Differenz von nur 0.001 Å nicht zu unterscheiden (*d*(N3–Cs) = 3.211(2) Å (7-Isomer)). Insgesamt befinden sich alle Bindungslängen in einem ähnlichen Bereich.

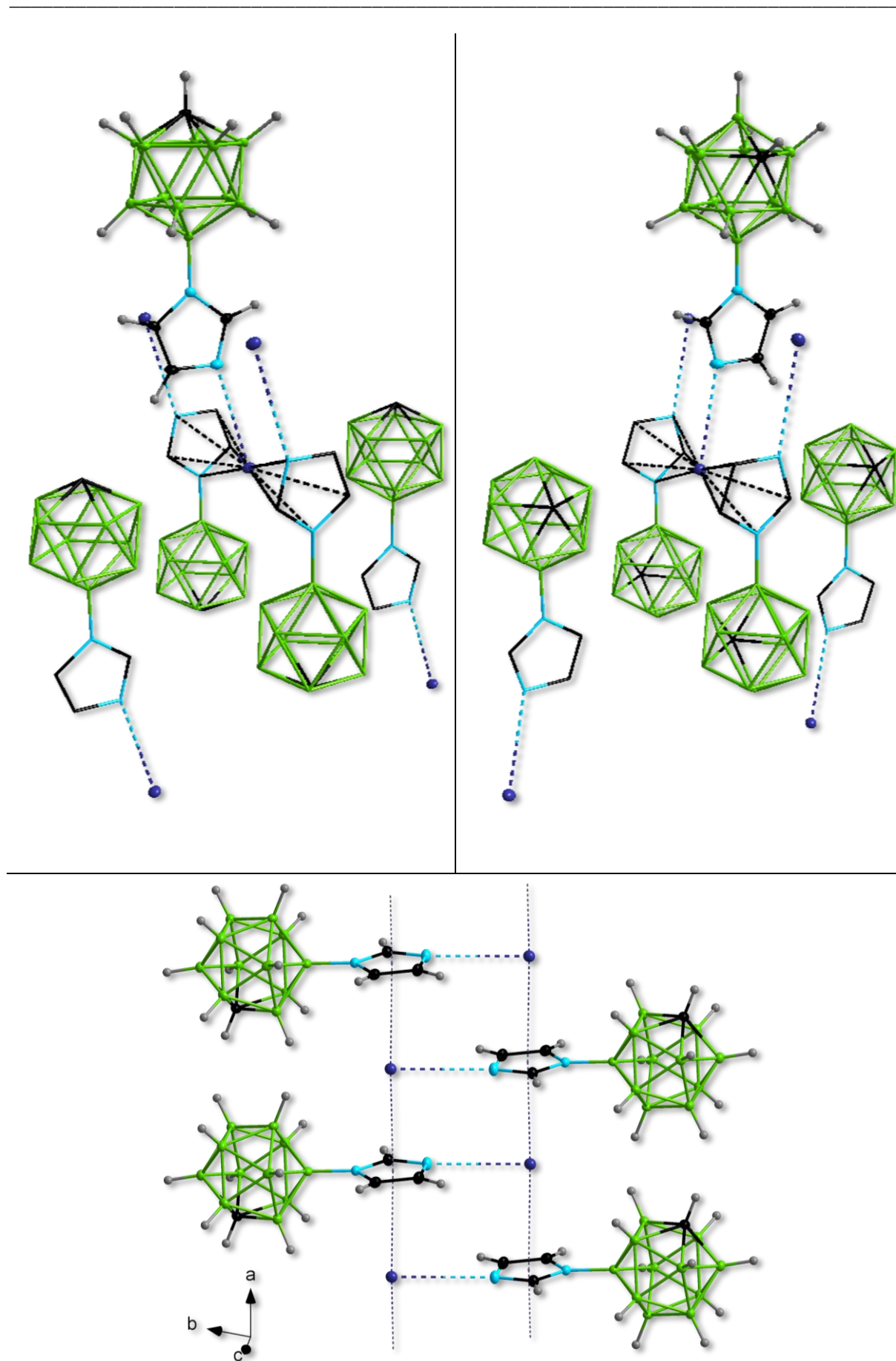


Abb. 3.1.4.2: Ausschnitt aus dem Kristallgitter von Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (links) und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (rechts) sowie Seitenansicht von Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (unten).

Sowohl für das 12-Isomer als auch für das 7-Isomer ist der Bindungsabstand $d(\text{N1-C2})$ länger als der Bindungsabstand $d(\text{C2-N3})$: $d_{12\text{-Isomer}}(\text{N1-C2}) = 1.369(3) \text{ \AA}$ und $d_{12\text{-Isomer}}(\text{C2-N3}) = 1.323(4) \text{ \AA}$; $d_{7\text{-Isomer}}(\text{N1-C2}) = 1.360(3) \text{ \AA}$ und $d_{7\text{-Isomer}}(\text{C2-N3}) = 1.330(3) \text{ \AA}$. Auch bei 1-*H*-Imidazol kann eine unsymmetrische Bindungssituation beobachtet werden, darüber hinaus sind die Bindungslängen grundsätzlich etwas kleiner als bei Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]: $d_{\text{Im}}(\text{N1-C2}) = 1.329(1) \text{ \AA}$ und $d_{\text{Im}}(\text{C2-N3}) = 1.320(2) \text{ \AA}$.^[156]

Für Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] konnte auch von der Vorstufe 12-(3-*H*-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ eine Kristallstruktur erhalten werden. Zur Kristallisation wurde in eine gesättigte Acetonlösung langsam Pentan diffundiert. Die Verbindung kristallisiert als 12-(3-*H*-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·Aceton in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus. Die Elementarzelle wird aus zwei Moleküleinheiten gebildet. In Abbildung 3.1.4.3 ist die Kristallstruktur sowie die Elementarzelle abgebildet. In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküleinheiten alternierend und versetzt zueinander ausgerichtet, die verbleibenden Positionen werden durch je ein Acetonmolekül besetzt. Über die Elementarzelle hinaus koordiniert das an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatom über eine Wasserstoffbrückenbindung an das Sauerstoffatom von Aceton. Der Abstand $d(\text{N}_3\text{H} \cdots \text{O}_{\text{Aceton}})$ beträgt $1.907(15) \text{ \AA}$ und liegt damit nahe an dem für Wasser auftretenden Wert für eine typische Wasserstoffbrückenbindung (ca. 1.80 \AA ^[157]). Die berechneten und theoretischen Bindungsparameter von 12-(3-*H*-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·Aceton können der Tabelle 3.1.4.2 entnommen werden.

Tab. 3.1.4.2: Bindungslängen^[b] für 12-(3-*H*-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·Aceton.

12-(3- <i>H</i> -Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ ·Aceton					
	expt.	ber. ^[a]		expt.	ber. ^[a]
$d(\text{B-N})$	1.531(1)	1.544	$d(\text{N}_3\text{-C}_4)$	1.370(2)	1.380
$d(\text{B}_{12}\text{-B}(7\text{-}11))$ ^[c]	1.774(2)	1.770	$d(\text{C}_4\text{=C}_5)$	1.347(2)	1.363
$d(\text{B}\text{-B}_{\text{unterer Borring}})$ ^[c]	1.797(2)	1.796	$d(\text{C}_5\text{-N}_1)$	1.385(1)	1.383
$d(\text{B}\text{-B}_{\text{oberer Borring}})$ ^[c]	1.783(2)	1.784	$\angle(\text{B}_{12}\text{-N}_1\text{-C}_2)$	126.5(1)	125.5
$d(\text{C}_1\text{-B}(2\text{-}6))$ ^[c]	1.710(2)	1.706	$\angle(\text{B}_{12}\text{-N}_1\text{-C}_5)$	126.1(1)	126.5
$d(\text{N}_1\text{-C}_2)$	1.330(1)	1.330	$d(\text{N}_3\text{-H})$	0.880(-)	1.024
$d(\text{C}_2\text{=N}_3)$	1.326(2)	1.340			

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]. [c] Durchschnittswerte.

Die experimentell ermittelte Bindungslänge $d(\text{N}_3\text{-H})$ wird kürzer angegeben, da der Anteil der Elektronendichte, der über die Wasserstoffbrückenbindung vom Sauerstoffatom an das Wasserstoffatom übertragen wird, durch die DFT-Rechnung nicht ausreichend genug

berücksichtigt wird. Die kürzere Bindungslänge in den experimentellen Daten bestätigen darüber hinaus das Vorhandensein der Wasserstoffbrückenbindung.

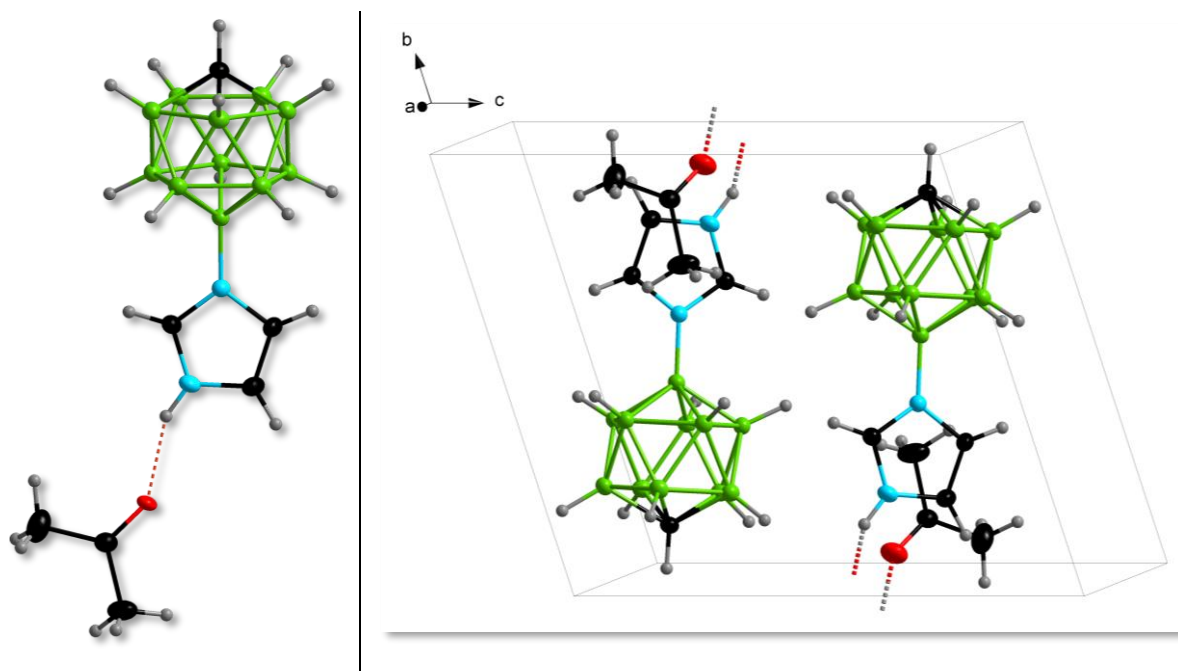


Abb. 3.1.4.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁-Aceton (links) und die Elementarzelle (rechts).

Die Bindungsabstände $d(\text{N1-C2}) = 1.330(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{C2-N3}) = 1.326(2) \text{ \AA}$ sind bei dem {*closo*-1-CB₁₁} -Cluster-funktionalisierten 1-*H*-Imidazolium-Derivat erneut etwas größer als in der literaturbekannten Verbindung [1,3-*H*₂-Imidazolium][BPh₄]-Acetonitril^[158] ($d_{\text{HIm}}(\text{N1-C2}) = 1.319(3) \text{ \AA}$ und $d_{\text{HIm}}(\text{C2-N3}) = 1.305(3) \text{ \AA}$).

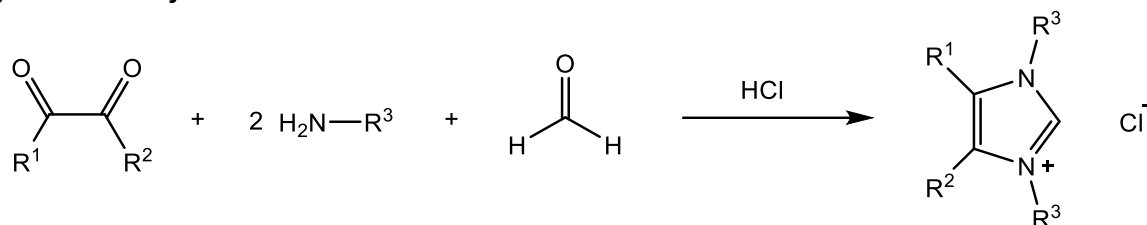
Auch bei [1-Methyl-3-*H*-imidazol][BPh₄]-Acetonitril^[158] kann eine unsymmetrische Bindungssituation beobachtet werden: $d_{\text{MeIm}}(\text{N1-C2}) = 1.319(6) \text{ \AA}$ und $d_{\text{MeIm}}(\text{C2-N3}) = 1.314(7) \text{ \AA}$. Gegenüber [1,3-*H*-Imidazolium][BPh₄]-Acetonitril^[158] werden bei [1-Methyl-3-*H*-imidazol][BPh₄]-Acetonitril^[158] ebenfalls größere Bindungsabstände beobachtet, sind allerdings immer noch kleiner als bei 12-(3-*H*-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁. Die Bindungslängen $d(\text{N-H})$ betragen 0.880 \AA und sind damit identisch zu 12-(3-*H*-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁-Aceton.

3.2 Aryl- und alkylimidazolyl-funktionalisierte Borcluster

3.2.1 Einleitung

Üblicherweise können NHC-Vorstufen (Imidazoliumsalze) entweder durch Funktionalisierung von einfach substituierten 1-R-Imidazol oder in Anlehnung an einer modifizierten Radiszewski-Reaktion^[159] zur Synthese von Imidazolderivaten durch Reaktion von α,β -Diketonen oder Glyoxal ($R^1 = H, R^2 = H$) mit *p*-Formaldehyd in Gegenwart von primären Aminen synthetisiert werden. Ein allgemeines Reaktionsschema für die Synthese von 4- R^1 -5- R^2 -*N,N*- R^3 -Imidazoliumchlorid sowie die Synthese von 1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid^[160] ist in Abbildung 3.2.1.1 dargestellt.

Synthese von symmetrischen *N*-substituierten Imidazoliumsalzen



Synthese von unsymmetrischen *N*-substituierten Imidazoliumsalzen

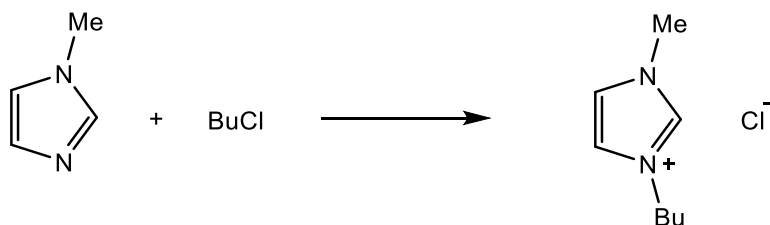


Abb. 3.2.1.1: Synthese von Imidazoliumsalzen in Anlehnung an die Imidazolsynthese nach Radiszewski^[159] sowie die Synthese von *N,N*-Dimethylimidazoliumchlorid^[160] durch Reaktion von 1-Methylimidazol mit Butylchlorid.

Die einfachste Variante der Funktionalisierung von 1-R-Imidazol ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) mit Methylodid zur Methylierung des zweiten Stickstoffatoms ist in der Literatur bereits in vielen Fällen beschrieben worden und läuft bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden ab,^[161-162] aber auch andere primäre Alkylhalogeniden wie Butylchlorid können als Alkylierungsreagenzien eingesetzt werden. Für unsymmetrische Imidazoliumsalze mit benzylichen Resten kann beispielsweise Benzylbromid als Alkylierungsreagenz verwendet werden. Diese Reaktion läuft im Gegensatz zur Methylierung mit Methylodid ähnlich wie andere Alkylhalogenide bei höheren Temperaturen (60 °C) und einer Reaktionszeit von bis zu

22 Stunden ab.^[163-164] Zur Synthese von Imidazoliumsalzen mit aromatischen Substituenten müssen Metallkatalysatoren verwendet werden. Eine bereits in Kap. 3.1.1 diskutierte Variante stellt die Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion^[133] dar, bei welcher zwischen einem Amin und einem iodierten Aromaten (beispielsweise Mesityliodid) Palladium-katalysiert eine C–N-Bindung geknüpft wird. Nachteil dieser Reaktion ist allerdings, dass das Amin im großen Überschuss eingesetzt werden muss. Insbesondere bei den im Gegensatz zu primären und sekundären Aminen weniger reaktiven tertiären Aminen, wie beispielsweise einem bereits *N*-funktionalisiertem Imidazolderivat, stellt dies ein großes Problem dar, vor allem wenn das Imidazol-Derivat kein billiges kommerziell erwerbbares Produkt ist, sondern eigens in mehreren Stufen hergestellt werden muss. Eine bessere Alternative für bereits mit Imidazol funktionalisierte *{closo-1-CB₁₁}*-Cluster ist die mit Kupfer(II)-triflat katalysierte Reaktion von 1-R-Imidazol mit Bismesityliodoniumtriflat.^[165] Das allgemeine Reaktionsschema ist in Abbildung 3.2.1.2 dargestellt.

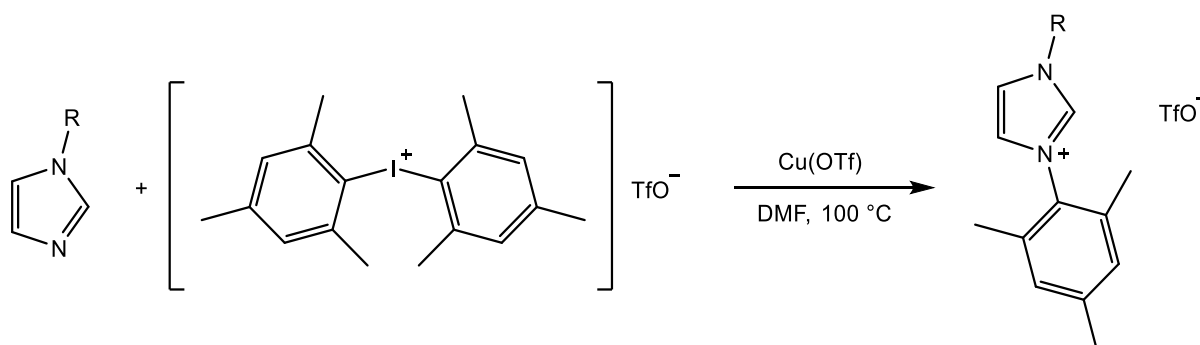


Abb. 3.2.1.2: Synthese von [1-R-3-Mesitylimidazolium][OTf] in einer kupferkatalysierten Reaktion von Bismesityliodoniumtriflat mit Kupfer(II)-triflat.^[165]

1-R-Imidazol wird mit Bismesityliodoniumtriflat und circa 5mol% Kupfer(II)-triflat bei 100 °C in DMF für 16 Stunden refluxiert. Der Vorteil bei der Verwendung von Bismesityliodoniumtriflat gegenüber Mesityliodid ist eine bessere Abgangsgruppe (Mesityliodid) aufgrund der positiven Ladung am Iodatom und dadurch deutlich erhöhte Reaktivität gegenüber 1-R-Imidazol, sodass das Amin für eine erfolgreiche Umsetzung nicht mehr im Überschuss, sondern sogar in äquimolarer Menge eingesetzt werden kann. Üblicherweise wird Bismesityliodoniumtriflat im Überschuss eingesetzt, um eine vollständige Funktionalisierung des 1-R-Imidazol zu erreichen. Nachteil dieser Variante ist allerdings der hohe Preis von Bismesityliodoniumtriflat mit über 200€ pro Gramm.

3.2.2 Untersuchung und Optimierung verschiedener Syntheserouten zu methylimidazolyl-funktionalisierten Borclustern

3.2.2.1 Synthese von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Ausgehend von Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (siehe Kapitel 3.1.2.2) wurde durch Methylierung des Stickstoffatoms mit Methyljodid 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ hergestellt. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.2.2.1 dargestellt (Route 3). Für die Umsetzung wird Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] in wenig Acetonitril gelöst, Methyljodid im Überschuss zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Anhand von ¹¹B-NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte das Ende der Reaktion nach 3–4 Stunden beobachtet werden. Der Anteil an 7-Isomer und 12-Isomer im Edukt Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] beträgt etwa 5–15% (7-Isomer) und 95–85% (12-Isomer), abhängig vom Isomerenverhältnis aus der Ausgangsverbindung Cs[7/12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]. Anstelle von Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] kann auch [NEt₄][7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] eingesetzt werden.^[143] 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kann aus Aceton mit Wasser gefällt werden, da das Produkt als inneres Salz in Wasser unlöslich ist. Alternativ konnte 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ausgehend von den isomerenreinen Verbindungen 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ durch Umsetzung mit 1-Methylimidazol als Lösemittel analog zur in Kapitel 3.1.2.3 beschriebenen Umsetzung mit 1-(Me₃Si)-Imidazol synthetisiert werden (siehe Abbildung 3.2.2.1; Route 3). Der Fortschritt der Reaktion wurde kontinuierlich über ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt. Im Falle der Reaktion von 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit Methylimidazol wurde ein vollständiger Umsatz nach 3–4 Tagen detektiert. An Nebenprodukt entsteht ca. 2–5% [12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻. Nach Entfernen des Methylimidazols und Trocknen im Feinvakuum konnte das Produkt durch Fällung aus Aceton mit Kaliumhydroxid-Lösung vom Nebenprodukt abgetrennt werden. Bei 7-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ war die Reaktion bereits nach 42 Stunden abgeschlossen. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁. In Abbildung 3.2.2.2 sind die ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren der Umsetzungen von 7- und 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit Methylimidazol sowie das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum der isolierten Produkte dargestellt. Bei der Reaktionskontrolle zu 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kann in der Reaktionskontrolle kein Nebenprodukt beobachtet werden.

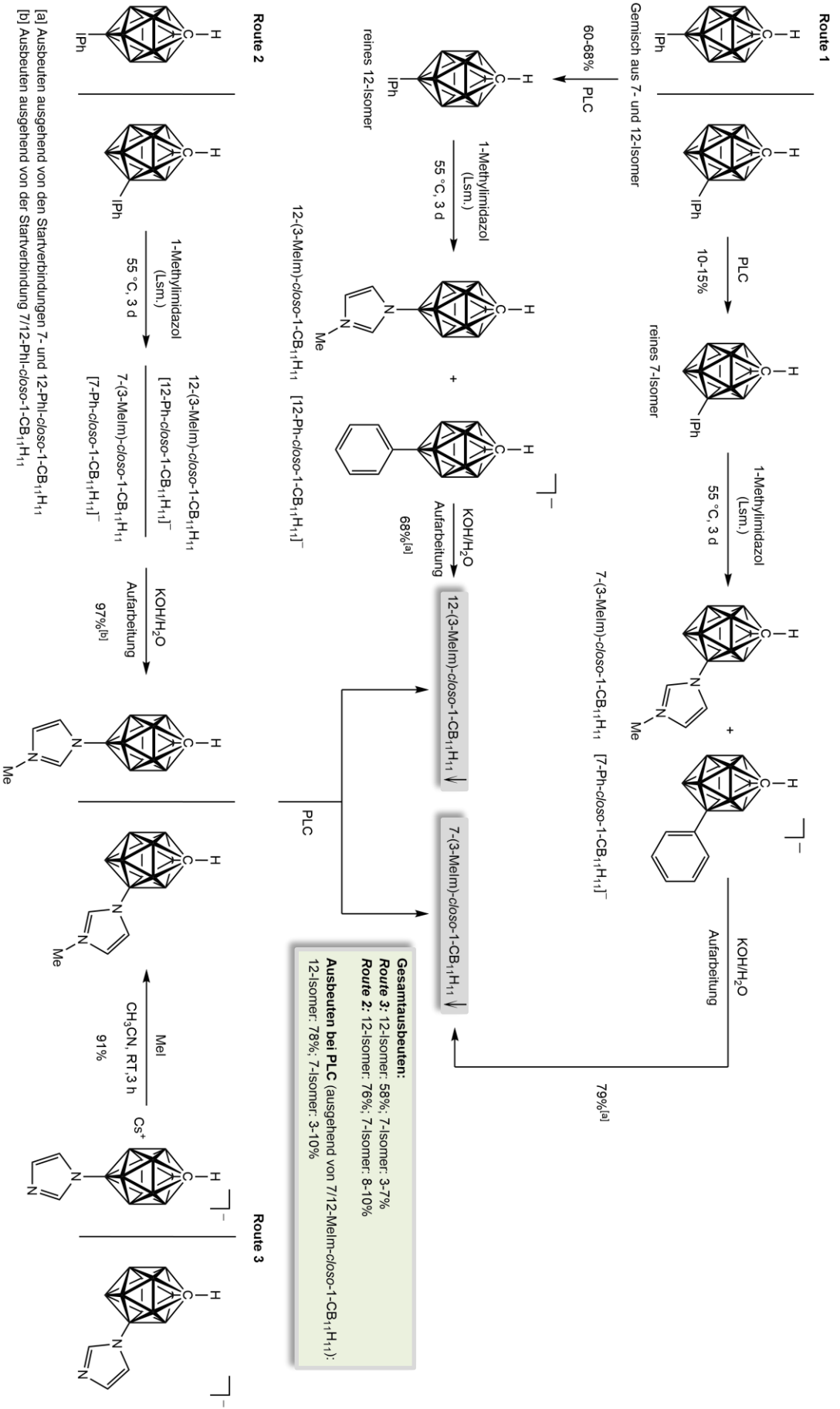


Abb. 3.2.2.1: Synthese von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ ausgehend von den isomerenreinen Vorstufen 7- und 12-Phenylidodonium-closo-1-CB₁₁H₁₁ (**Route 1**), Synthese des Isomerenmischens 7/12-(3-Methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ ausgehend von 7/12-Phenylidodonium-closo-1-CB₁₁H₁₁ durch Umsetzung mit Methylimidazol als Lösemittel und Edukt (**Route 2**) oder ausgehend von Cs[7/12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] durch Umsetzung mit Methylimidazol (**Route 3**) und anschließender Trennung von 7/12-(3-Methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ via Säulenchromatographie.

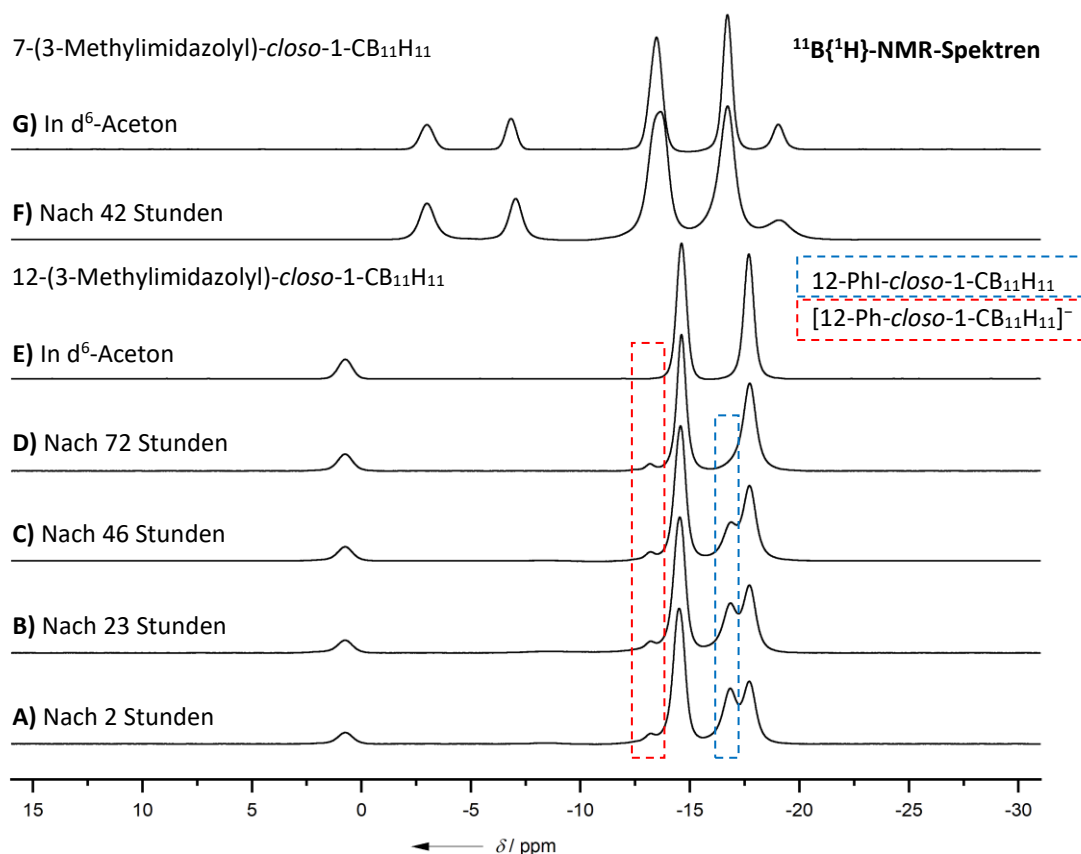


Abb. 3.2.2.2: Reaktionskontrolle ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren) von 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit Methylimidazol nach 2 Stunden (A), 23 Stunden (B), 46 Stunden (C) und 72 Stunden (D) sowie $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des isolierten Produktes (E); Reaktionskontrolle ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren) von 7-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit Methylimidazol nach 42 Stunden (F) sowie $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 7-(3-Methylimidazol)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (G).

In Abbildung 3.2.2.2 kann deutlich die Abnahme des Eduktes 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ beobachtet werden (blaue Markierung). Im Vergleich zur Reaktion von Methylimidazol mit 7-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ist nach 46 Stunden noch ein deutlicher Eduktanteil bei -16.8 ppm zu beobachten. Das beim 12-Isomer aufgetretene Nebenprodukt [12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ konnte durch Fällung des Produktes aus Aceton mit Kaliumhydroxid-Lösung vollständig entfernt werden (rote Markierung). Eine alternative Route stellt die direkte Umsetzung von 7/12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit Methylimidazol dar. Das Isomerengemisch aus 7- und 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde in der Literatur^[142] mit einem Laufmittelgemisch bestehend aus 20% Dichlormethan und 80% Hexan säulenchromatographisch getrennt. Dabei zersetzt sich allerdings langsam das Produkt; insbesondere das {12-Phl-*closo*-1-CB₁₁}-Derivat weist eine gewisse Instabilität in Lösung auf (siehe Kapitel 3.1.1.1). Das Gemisch aus 7/12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kann zunächst mit Ausbeuten von bis zu 98% erhalten werden. Nach Umsetzung des Isomerengemisches mit Methylimidazol und Isolierung wurde eine Rohausbeute von 97%

erhalten. 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ können anschließend über Flashchromatographie mit einem Laufmittelgemisch bestehend aus 45% Dichlormethan und 55% Hexan getrennt werden. Die Ausbeuten betragen bei der Flashchromatographie ausgehend von 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ bis zu 78% für das 12-Isomer und bis zu 10% für das 7-Isomer. In der nachfolgenden Übersicht sind die umgerechneten Ausbeuten von 12- und 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ jeweils bezogen auf 7- und 12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ vor säulenchromatographischer Trennung aufgeführt (siehe Tab. 3.2.2.1).

Tab. 3.2.2.1: Übersicht der Ausbeuten von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ausgehend von 7- und 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁. Die Ausbeuten beziehen sich dabei auf das Rohprodukt von 7/12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Reaktion	Ausbeute	Reaktion	Ausbeute
12-PhI- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ mit 1-Methylimidazol (Route 1) ^[a]	46% ^[b]	12-PhI- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ mit 1-Methylimidazol (Route 2) ^[a]	76% ^[b]
7-PhI- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ mit 1-Methylimidazol (Route 1) ^[a]	8–10% ^[b]	7-PhI- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ mit 1-Methylimidazol (Route 2) ^[a]	8–10% ^[b]

[a] siehe Abbildung 3.2.2.1. [b] Effektivausbeute ausgehend von den Iodoniumderivaten vor säulenchromatographischer Trennung; 7/12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ konnte zunächst mit einer Ausbeute von 98% erhalten werden.

Anhand der in Tabelle 3.2.2.1 aufgeführten Werte für die Effektivausbeuten der isomerenreinen Methylimidazoliumsalze wird deutlich, dass die Direktumsetzung von 7/12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit 1-Methylimidazol vor säulenchromatographischer Trennung (Route 2) vor allem für das 12-Isomer bessere Ausbeuten liefert (Route 1: Ausbeute nach FC: 68%; Ausbeute Rohprodukt: 68%; Effektivausbeute: 46%. Route 2: Ausbeute Rohprodukt: 97%; Ausbeute nach FC: 78%; Effektivausbeute: 76%). Beim 7-Isomer sind die Effektivausbeuten nahezu identisch. Grundsätzlich ist die Route 2 auch gegenüber Route 3 (s. Abb. 3.2.2.1) zu bevorzugen: Die Ausbeute von 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ betrug vor säulenchromatographischer Trennung bei Umsetzung von Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit Methyljodid 91%. Unter Berücksichtigung der Ausbeuten ausgehend von der Startverbindung Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₂] bis Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] sind über die Iodierung, Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung und Umsalzung zum Cäsiumsalz drei Synthesestufen (Ausbeuten: 1. Stufe = 66%, 2. Stufe = 91%, 3. Stufe = 89%) notwendig. Die Effektivausbeute für 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ beträgt damit 49%. Für die Darstellung über Route 2 sind dem gegenübergestellt – ausgehend von Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₂] – nur 2 Synthesestufen mit Ausbeuten von 98% und 97% notwendig, um zu 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ zu gelangen (Effektivausbeute: 95%).

3.2.2.2 Synthese von [1-NMe₃-7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁺

Cs[1-H₂N-12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ wurde analog zur Synthese von 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ nach bekannter Vorschrift^[143] mit Methyljodid umgesetzt. Dabei betrug die Reaktionszeit 24 Stunden. Das Ende der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch detektiert. [1-NMe₃-7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁺ konnte durch Fällung aus Aceton mit Wasser erhalten werden. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.2.2.3 dargestellt.

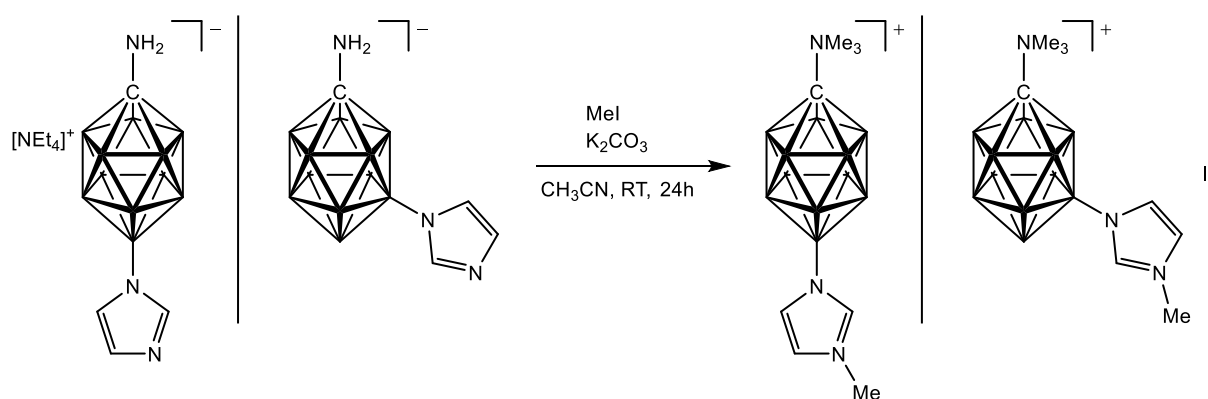


Abb. 3.2.2.3: Umsetzung von Cs[1-H₂N-12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ mit Methyljodid.

3.2.3 Untersuchung verschiedener Syntheserouten zu aryl- sowie weiteren alkylimidazolyl-funktionalisierten Borclustern

3.2.3.1 Synthese von 7- und 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Analog zur Umsetzung von 7- und 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit Methylimidazol wurde auch bei der Synthese von 7- und 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ verfahren. Als Edukt und Lösemittel diente 1-Phenylimidazol; die Reaktion ist bei 80 °C durchgeführt worden. Im Gegensatz zur Umsetzung von 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit 1-Methylimidazol ist bei der Umsetzung mit 1-Phenylimidazol 17–20% des Nebenprodukts [12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ entstanden. Um das Nebenprodukt zu entfernen wurde zunächst das gesamte Nebenprodukt durch Umsetzung mit Salzsäure zum H⁺-Salz umgesalzen und anschließend das Produkt mit Kaliumhydroxid-Lösung aus Aceton gefällt. Das Nebenprodukt konnte so vollständig entfernt werden. Ein direktes Ausfällen ohne vorherige Umsalzung des

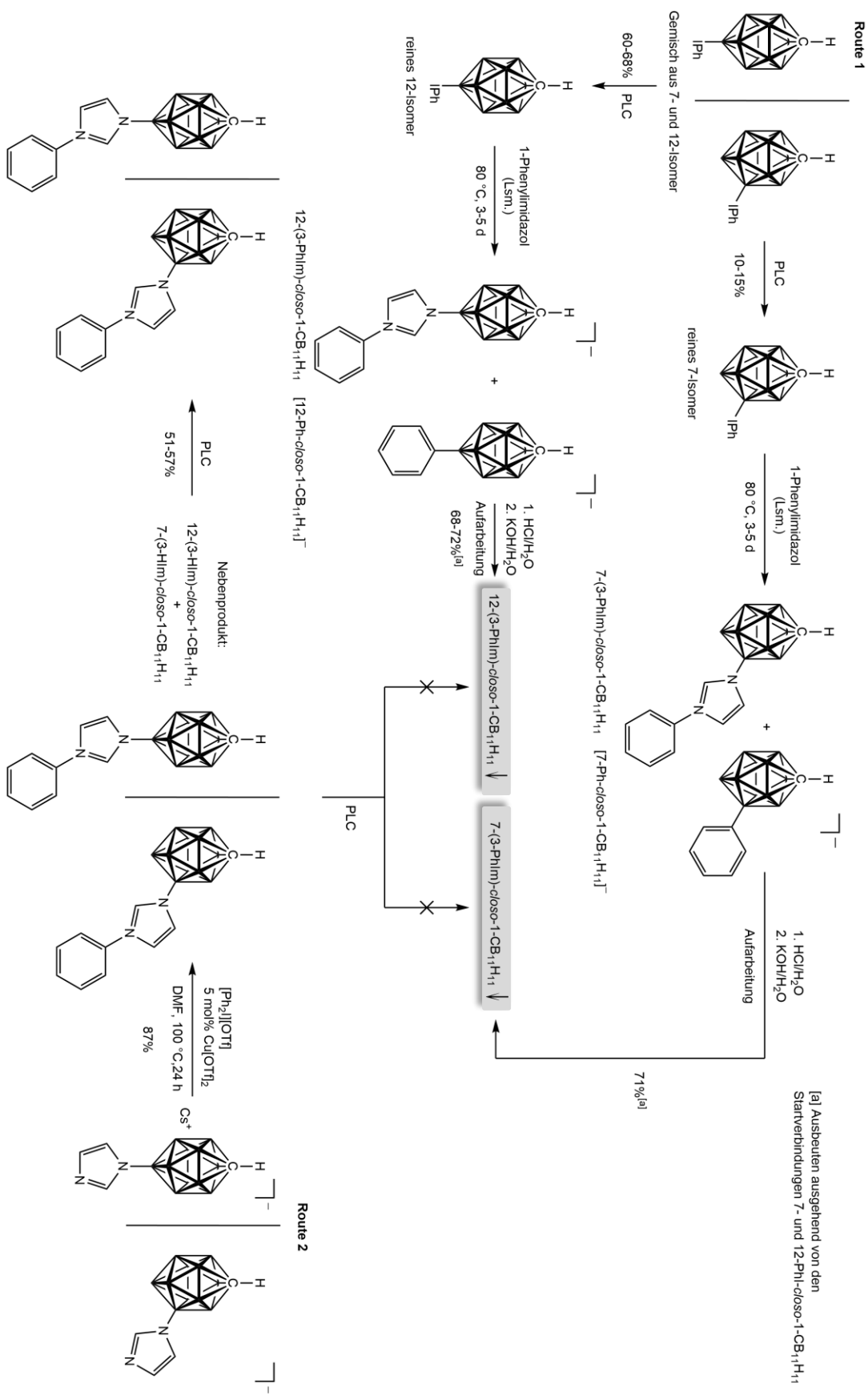


Abb. 3.2.3.1: Synthese von 7- und 12-(3-Phenylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ ausgehend von den isomerenreinen Vorstufen 7- und 12-Phenylidodonium-closo-1-CB₁₁H₁₁ und Phenylimidazol als Lösemittel bei 55 °C (**Route 1**), Synthese des isomerenreinen 7/12-Phenylimidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁ ausgehend von Cs[7/12-Imidazolyl]-closo-1-CB₁₁H₁₁] durch Umsetzung mit [Ph₂][OTf] und Cu[OTf]₂ in DMF bei 100 °C (**Route 3**) und anschließender Aufreinigung von 7/12-(Methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ via Säulenchromatographie.

Nebenprodukts führte dazu, dass etwa 6% des Nebenprodukts mit dem Produkt ausgefallen sind. In Abbildung 3.2.3.1 ist das Reaktionsschema dargestellt (Route 1). In Abbildung 3.2.3.2 sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionskontrolle sowie der Aufarbeitungen durch Fällung mit Kaliumhydroxid-Lösung ohne vorherige Umsetzung mit Salzsäure, durch Fällung nach Umsetzung mit Salzsäure sowie die erste Fällung aus Aceton mit Hexan dargestellt.

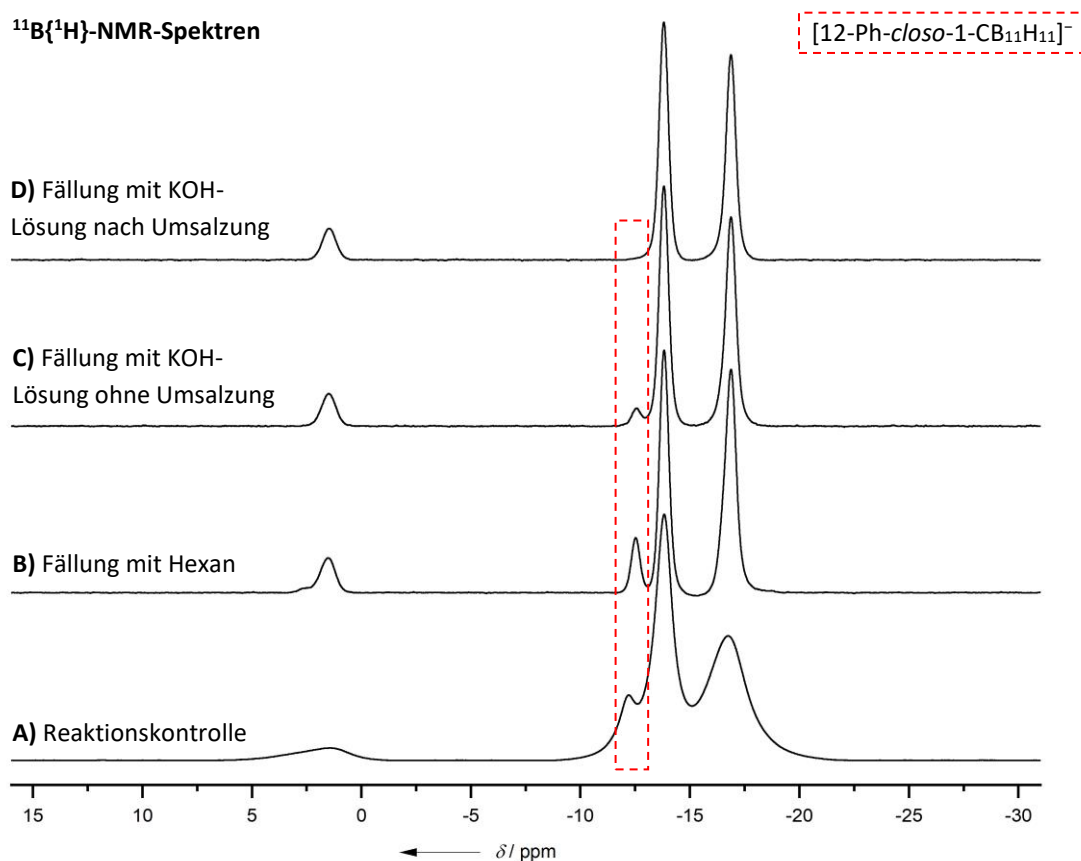


Abb. 3.2.3.2: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit Phenylimidazol (A), Isolierung durch Fällung aus Aceton mit Hexan (B) sowie durch Fällung aus Aceton mit Kaliumhydroxid-Lösung ohne und mit Umsalzung durch Umsetzung mit Salzsäure (C–D).

Bei der Reaktion von 7-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit Phenylimidazol zur Synthese von 7-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ist in gleicher Weise verfahren worden. Das Reaktionsschema ist ebenfalls in Abbildung 3.2.3.1 in Route 1 abgebildet. Eine alternative Syntheseroute ist über die in Kapitel 3.2.1 vorgestellte kupferkatalysierte Reaktion mit aromatischen Iodonium-Salzen und einfach *N*-funktionalisierten Imidazol-Derivaten durchgeführt worden. In Route 2 (Abbildung 3.2.3.1) ist die Reaktion von Bisphenylidoniumtriflat und Kupfer(II)-triflat mit Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]

dargestellt. Während der Reaktion entsteht als Nebenprodukt 7/12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁. Das Nebenprodukt kann über Säulenchromatographie vollständig abgetrennt werden, eine Trennung der beiden Isomere 7- und 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ war allerdings über diese Route nicht möglich.

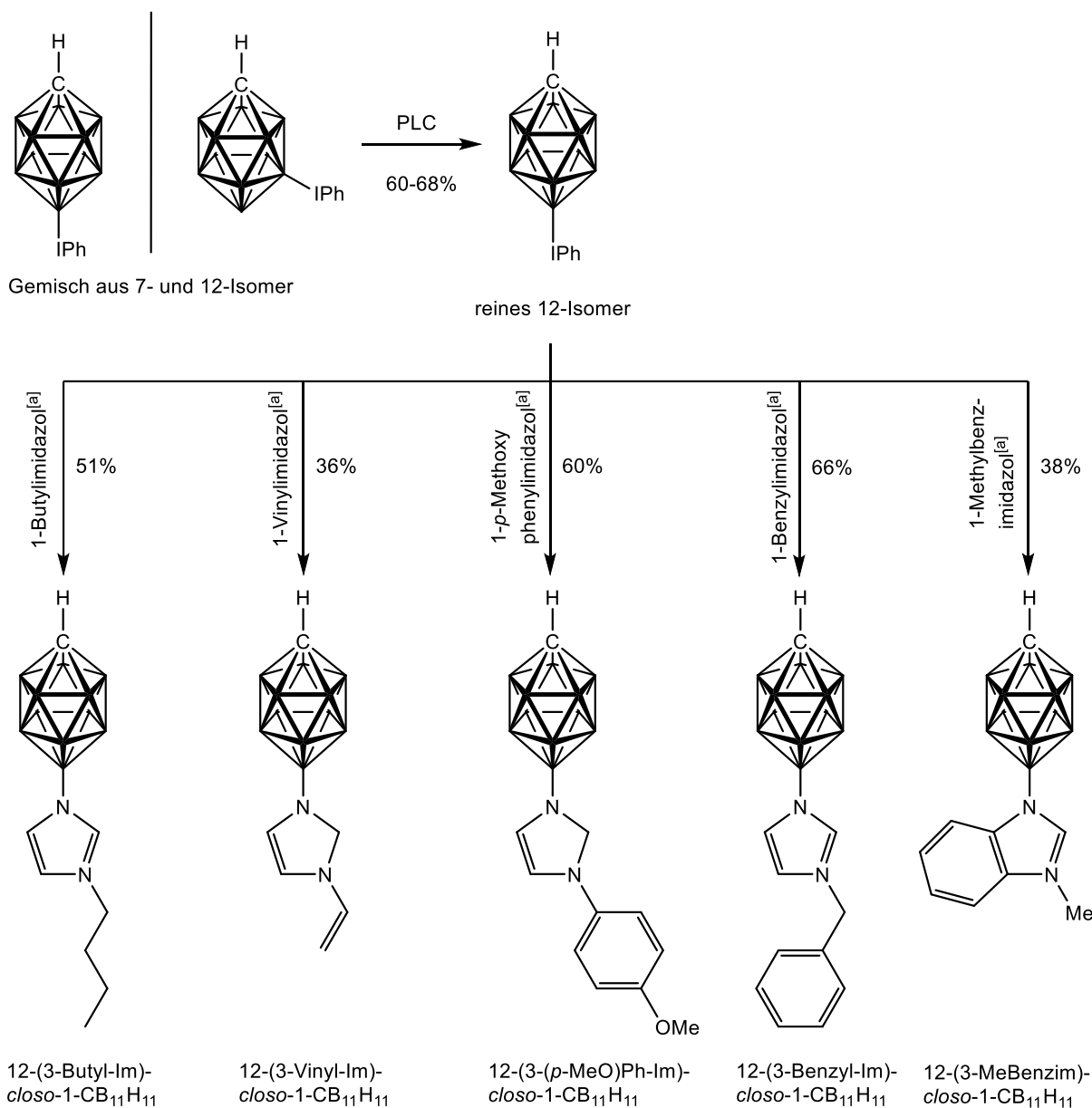
3.2.3.2 Synthesen mit 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Auf analoge Weise zur Synthese von isomerenreinem 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden jeweils 1-Butylimidazol, 1-Vinylimidazol, 1-(*p*-Methoxyphenyl)imidazol, 1-Benzylimidazol und 1-Methylbenzimidazol mit 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ umgesetzt. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.2.3.3 dargestellt. 1-(*p*-Methoxyphenyl)imidazol, 1-Benzylimidazol und 1-Methylbenzimidazol sind bei Raumtemperatur Feststoffe und wurden während der Reaktion über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, sodass diese ebenso wie 1-Phenylimidazol als Lösemittel und Edukt gleichzeitig fungieren konnten. In Tabelle 3.2.3.1 sind die Literaturwerte der Schmelz- und Siedepunkte der 1-R-Imidazole tabelliert. Zur Vergleichbarkeit sind alle Siedepunkte anhand des interaktiven Nomographen von Sigma Aldrich^[166-169] einheitlich für einen Druck von 12 mBar umgerechnet worden, da die Destillation unter vermindertem Druck durchgeführt worden ist. Die Literaturwerte sowie entsprechende Werte bei 1 atm sind unter der Tabelle aufgeführt.

Tab. 3.2.3.1: Schmelz- und Siedepunkte (Quelle: Sigma Aldrich Sicherheitsdatenblätter) von *N*-funktionalisierten Imidazol-Derivaten.

Imidazol-Derivat	mp ^[a]	bp ^[b]	Imidazol-Derivat	mp ^[a]	bp ^[b]
1-Butylimidazol	.. ^[c]	114– 116 °C ^[d]	<i>p</i> -(Methoxyphenyl)- imidazol	59–67 °C	167 °C ^[g]
1-Vinylimidazol	.. ^[c]	68– 70 °C ^[e]	1-Benzylimidazol	69–72 °C	163 °C ^[h]
1-Phenylimidazol	13 °C	138 °C ^[f]	1-Methylbenzimidazol	55–62 °C	154 °C ^[i]

[a] melting point – Schmelzpunkt, bei 1 atm. [b] boiling point – Siedepunkt bei 12 mBar. [c] flüssig bei RT. [d] Lit. bei 12 mBar, ca. 252 °C bei 1 atm. [e] bei 12 mBar, Lit. bei 1 atm = 192–194 °C. [f] bei 12 mBar, Lit. bei 15 mBar = 142 °C, ca. 279 °C bei 1 atm. [g] bei 12 mBar, Lit. bei 0.01 mBar = 120 °C, ca. 315 °C bei 1 atm. [h] bei 12 mBar, Lit. bei 1 atm = 310 °C, circa 163 °C. [i] Lit. bei 12 mBar, ca. 299 °C bei 1 atm.



[a] Aufarbeitung und Abtrennung Nebenprodukt: 1. HCl/H₂O / 2. KOH/H₂O

Abb. 3.2.3.3: Umsetzung von 1-R-Imidazol (R = Butyl-, Vinyl-, *p*-Methoxyphenyl-, Benzyl-) sowie 1-Methylbenzimidazol mit 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Zur Isolierung wurden zunächst die 1-R-Imidazolderivate im Feinvakuum entfernt. Für 1-Vinylimidazol reichte hierbei eine Heizbadtemperatur von 80–100 °C, 1-Butylimidazol und 1-Phenylimidazol sind bei einer Temperatur von 100–120 °C entfernt worden. Für *p*-(Methoxyphenyl)-imidazol, 1-Benzylimidazol und 1-Methylbenzimidazol musste bis auf 160 °C erhitzt werden und der Dampfraum mit der Heatgun bei 250–300 °C beheizt werden.

Anschließend wurde der Rückstand in Salzsäure suspendiert und mit Diethylether extrahiert (= HCl-Route). Im Gegensatz zu 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ musste die Aufreinigung über die HCl-Route und anschließender Fällung mit Kaliumhydroxid zweimal durchgeführt werden, da beim ersten Mal NMR-spektroskopisch noch Verunreinigungen in Form von M[12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (M⁺ = H⁺, K⁺) beobachtet werden konnten. Bei 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ erfolgte die Aufreinigung beim zweiten Mal direkt über Flashchromatographie mit einem Laufmittelgemisch von 40% Dichlormethan und 60% Hexan. Je nach Imidazol-Derivat entsteht das anionische Nebenprodukt [12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ in unterschiedlicher Menge. In der Tabelle 3.2.3.2 sind die Umsetzungen mit Produkt- und Nebenproduktanteilen dargestellt. 1-Butylimidazol, 1-Phenylimidazol und 1-Benzylimidazol zeigen mit 11–20% den geringsten Anteil an Nebenprodukt, den höchsten Anteil weist 1-Vinylimidazol mit 24–39% auf.

Tab. 3.2.3.2: Anteil an Hauptprodukt bei den Umsetzungen von 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit den verschiedenen Imidazolderivaten sowie Anteil an Nebenprodukt ([12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻).

Imidazolderivat	HP ^[a]	NP ^[b]	Imidazol-Derivat	HP ^[a]	NP ^[b]
1-Butylimidazol	81–89%	11–19%	1-Phenylimidazol	80–81%	19–20%
1-Vinylimidazol	61–76%	24–39%	1-Benzylimidazol	83–85	15–17% []]
<i>p</i> -(Methoxyphenyl)-imidazol	70–79%	21–30%	1-Methylbenzimidazol	79%	21%

[a] Anteil des Hauptprodukts. [b] Anteil des Nebenprodukts.

3.2.3.2 Synthesen mit Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]

Eine alternative Synthese von 7/12-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ist in Abbildung 3.2.3.4 dargestellt. Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] wurde in Tetrahydrofuran bei 80 °C mit Benzylbromid umgesetzt und das Ende der Reaktion wurde nach 18 Stunden ¹¹B-NMR-spektroskopisch detektiert. Zur Isolierung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Produkt aus Aceton mit Wasser gefällt. Weitere Synthesen von 7/12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7/12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden erfolgreich über die bereits beschriebene kupferkatalysierte Imidazol-Funktionalisierung durchgeführt. Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] wurde jeweils mit

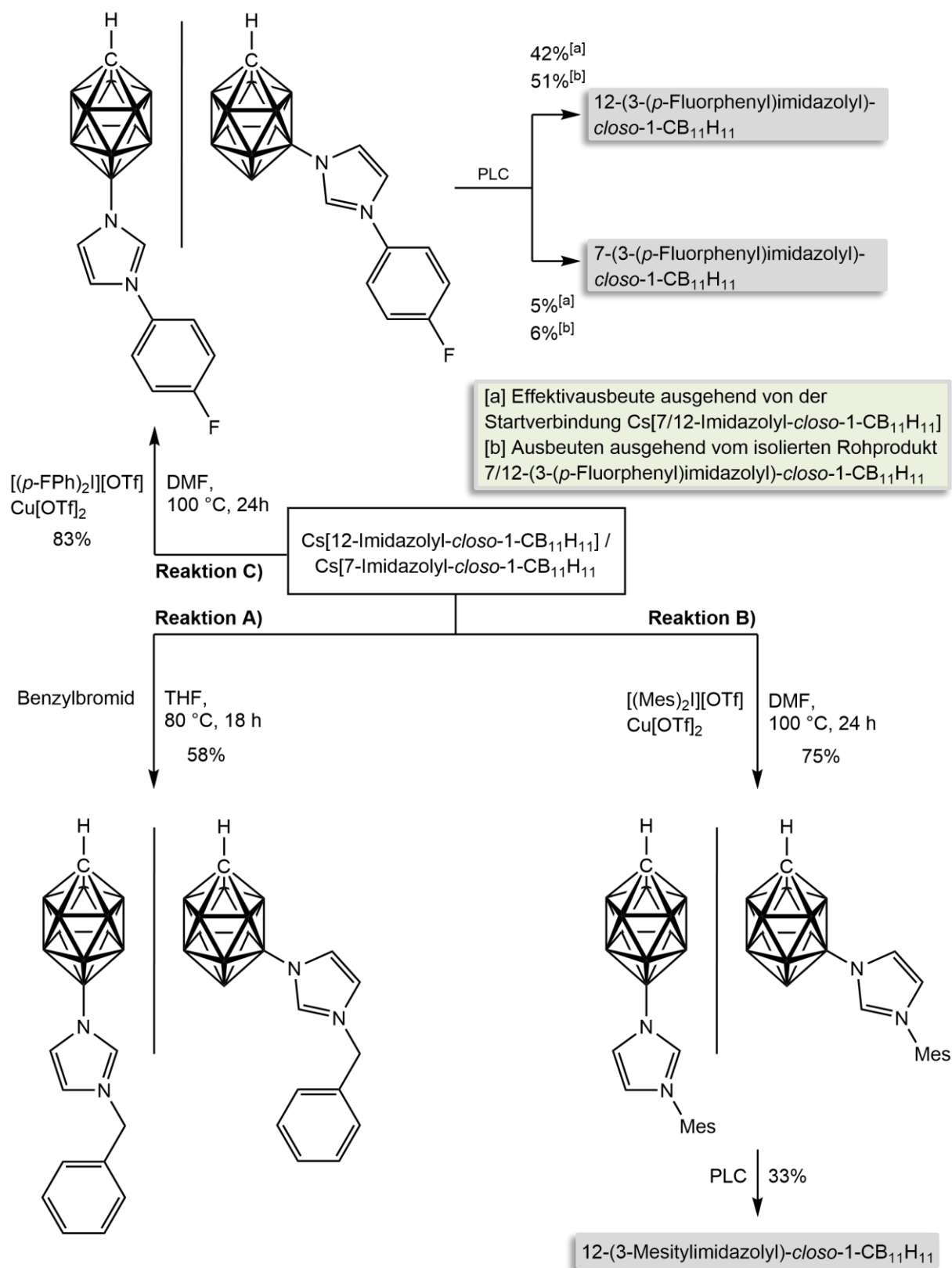


Abb. 3.2.3.4: Synthese von 7/12-(3-Benzylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ durch Umsetzung von Cs[7/12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] mit Benzylbromid (**Reaktion A**); Synthese von 12-(3-Mesitylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ durch Umsetzung von Cs[7/12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] mit [(Mes)₂][OTf] und Cu[OTf]₂ und anschließender Abtrennung des 12-Isomers über Säulenchromatographie (**Reaktion B**); Synthese von 12-(3-(p-Fluorphenyl)imidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ durch Umsetzung von Cs[7/12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] mit [(p-Fluorphenyl)₂][OTf] und Cu[OTf]₂ und anschließender Trennung der Isomere über Säulenchromatographie (**Reaktion C**).

Bismesityliodoniumtriflat und Bis(*para*-Fluorphenyliodonium)triflat bei 100 °C in DMF umgesetzt. Anschließend wurde zunächst das entstehende Nebenprodukt 7/12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ zu Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] umgesalzen und durch Fällung entfernt. Dazu wurde das Lösemittel entfernt, der Rückstand in verdünnter Salzsäure suspendiert, mit Diethylether extrahiert und anschließend mit Cäsiumchlorid und Cäsiumcarbonat das Cäsiumsalz generiert. Das Rohprodukt wurde anschließend aus Aceton mit Kaliumhydroxidlösung gefällt. 7/12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ enthielt die Isomere ausgehend vom Isomerengemisch Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] im Verhältnis 9:1 und konnte anschließend mit einem Laufmittel von 31% Dichlormethan und 69% Hexan über Säulenchromatographie in die beiden Isomere aufgetrennt werden. Bei 7/12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ betrug das Verhältnis der beiden Isomere 96:4, sodass mit Hilfe der Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch DCM : Hexan = 40:60) nur das 12-Isomer erhalten werden konnte.

3.2.4 Spektroskopische Untersuchung der Imidazolium-Derivate

3.2.4.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Alle {*closo*-1-CB₁₁}Imidazolium-Derivate wurden ¹H-, ¹¹B, ¹³C, ¹⁵N und gegebenenfalls ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Für die chemischen Verschiebungen der Boratome ergeben sich keine nennenswerten Unterschiede. Abweichungen sind lediglich im Bereich von ± 0.2 ppm zu identifizieren. In Abbildung 3.2.4.1 sind beispielhaft die ¹¹B{¹H}- sowie ¹¹B-NMR-Spektren von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie der nicht-funktionalisierten Imidazol-Derivate Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] dargestellt. Die Zuordnung der Boratome zu den entsprechenden chemischen Verschiebungen im ¹¹B-NMR-Spektrum erfolgte wieder über ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY-NMR-Spektroskopie. Erwartungsgemäß kann im ¹¹B-NMR-Spektrum von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ für das funktionalisierte B12-Atom ein Singulett und für die Boratome B7–11 und B2–6 ein Dublett durch die Kopplung der Boratomkerne zum entsprechenden Wasserstoffatomkern beobachtet werden. Aufgrund der Symmetrie (C₅-Drehachse durch C1–B12) können wie bei Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] auch bei

12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ drei Signale im Verhältnis 1:5:5 beobachtet werden. Der chemische Verschiebungsbereich wird insgesamt beim Übergang von Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] zur methylierten Spezies kleiner. Das B12-Atom wird durch die Methylierung stärker abgeschirmt und somit das entsprechende Signal um 1.5 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben ($\delta(B12) = 1.5$ ppm). Das Signal für die Boratome B2–6 (oberer Borring) wird aufgrund der Entschirmung der Boratomkerne um 0.5 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ($\delta(B2-6) = -17.0$ ppm). Die Boratomkerne des unteren Borrings B7–11 werden hingegen minimal abgeschirmt und das entsprechende Signal um 0.3 ppm ebenfalls wie B12 zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Der Tieffeldshift ist für den am weitesten von B12 entfernten oberen Borring tendenziell höher als der Hochfeldshift des unteren Borrings. Ein ähnlicher Trend kann auch für 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ beobachtet werden. Die chemische Verschiebung für das B7-Boratom wird von -1.7 ppm nach -3.0 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben, das am weitesten zu

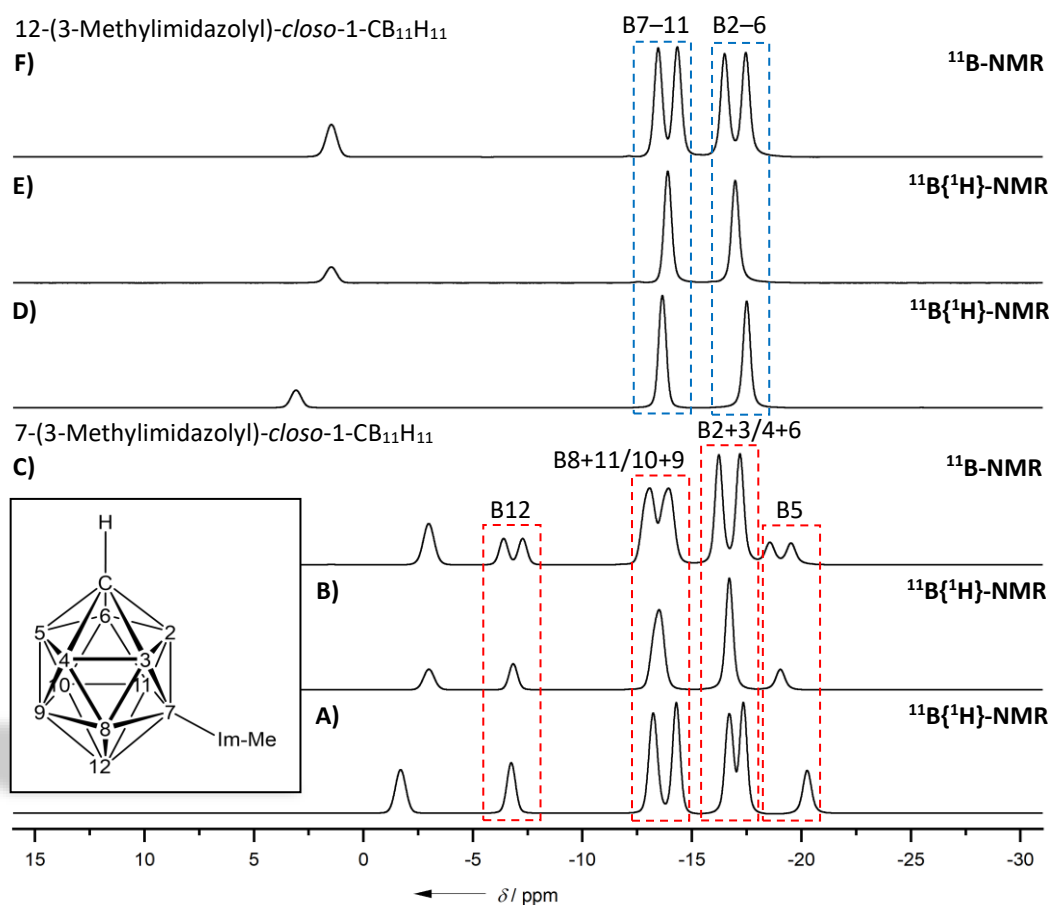


Abb. 3.2.4.1: ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren von Cs[X-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (X = 7 (**A**), X = 12 (**D**)) sowie ¹¹B{¹H}- und ¹¹B-NMR-Spektren von X-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (X = 7 (**B–C**), X = 12 (**E–F**)).

niedrigeren Resonanzfrequenzen verschobene Signal des Boratomkerns B5 wird von -20.3 ppm zu -19.0 ppm verschoben. Bei den vom Methylimidazolyl-funktionalisierten B7-Boratom entfernteren Boratomen B4+6 und B10+9 setzt sich der Entschirmungstrend fort ($\delta(B4+6)$: -17.3 ppm \rightarrow -17.0 ppm; $\delta(B10+9)$: -14.3 ppm \rightarrow -13.7 ppm). Bei den näher an B7 lokalisierten Boratomen B2+3 wird entsprechend ein Abschirmungstrend beobachtet ($\delta(B2+3)$: -16.7 ppm \rightarrow -17.0 ppm), für die Boratome B8+11 bleiben die Signale unverändert ($\delta(B8+11)$: -13.2 ppm \rightarrow -13.2 ppm). Die gegenläufigen Effekte der Signale des oberen Borrings führen dazu, dass die Signale für die Boratomkerne B2+3 und B4+6 zu einem Signal überlagern. Bei den Signalen für die Boratome des unteren Borrings kommt es auch zu einer Überschneidung der Signale, aber nicht zu einer vollständigen Überlagerung. Die Signale für die Boratome B8+11 und B10+9 konnten zwar im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht getrennt aufgelöst werden, jedoch war es möglich die chemischen Verschiebungen aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrum zu ermitteln. Literaturbekannte Verbindungen wie 12- $\text{H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ und 12- $\text{Cl-7-H}_3\text{N-closo-1-C}_{11}\text{H}_{11}$ besitzen ähnliche Tendenzen in den chemischen Verschiebungen der Borwasserstoffatomkerne.^[138] Die an das Stickstoffatom des Ammoniumsubstituenten gebundenen Boratome B12 und B7 werden allerdings erneut, wie bereits beispielsweise beim Vergleich von $[\text{NEt}_4][12\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit $\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ aufgezeigt, stärker entschirmt, sodass die Signale bei $\delta(B12) = -1.8$ ppm und bei $\delta(B7) = -7.7$ ppm beobachtet werden.^[138] Dies kann abermals durch die geringere Elektronendichte des Imidazoliumsubstituenten erklärt werden. Abweichungen werden auch bei 12- $\text{Cl-7-H}_3\text{N-closo-1-C}_{11}\text{H}_{11}$ für das B12-Atom aufgrund des gebundenen Chlorsubstituenten beobachtet. Der Hochfeldshift von 12- $\text{H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ und 12- $\text{Cl-7-H}_3\text{N-closo-1-C}_{11}\text{H}_{11}$ gegenüber den Salzen $[\text{NEt}_4][12\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ und $[\text{NEt}_4][12\text{-Cl-7-H}_3\text{N-closo-1-C}_{11}\text{H}_{11}]$ ist mit $\Delta\delta_{12\text{-Isomer}} = -6.4$ ppm und $\Delta\delta_{7\text{-Isomer}} = -7.3$ ppm allerdings um einiges größer als bei den Derivaten 12-(3-R-Imidazolyl)- $\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ und 7-(3-R-Imidazolyl)- $\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ gegenüber $\text{Cs}[X\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($X = 7,12$) ($\Delta\delta_{12\text{-Isomer}} = -1.5$ ppm; $\Delta\delta_{7\text{-Isomer}} = -1.3$ ppm). Das liegt insbesondere daran, dass die Elektronendichte bei Protonierung der Aminogruppe von $[\text{NEt}_4][12\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ und $[\text{NEt}_4][12\text{-Cl-7-H}_3\text{N-closo-1-C}_{11}\text{H}_{11}]$ wesentlich stärker reduziert wird als im Imidazolring nach Alkylierung, Protonierung bzw. Arylierung. In Tabelle 3.2.4.1 sind ausgewählte gemessene und berechnete chemischen Verschiebungen aller $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Imidazolium-Derivate sowie der Verbindungen 12- $\text{H}_3\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ und 12- $\text{Cl-7-H}_3\text{N-closo-1-C}_{11}\text{H}_{11}$ aufgelistet.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3.2.4.1: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] chemische Verschiebungen von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, Phenyl, Butyl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl, *p*-Fluorphenyl, Benzyl, Mesityl), 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Phenyl, *p*-Fluorphenyl, Methyl)^[b,c] sowie die literaturbekannten Verbindungen 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 12-Cl-7-H₃N-*closo*-1-C₁₁H₁₁^[b,d].

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}(^1\text{H})$		$\delta^1\text{H}(^{11}\text{B})$			$\delta(^{11}\text{B})$			
	C _m 2	HC _m 2	B12	B2+3	B4+6	B5	B7	B8+11	B9+10
12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	138.2	8.39	1.48	-16.97	-16.97	-16.97	-13.89	-13.89	-13.89
	140.3	8.00	-2.36	-18.81	-18.81	-18.81	-16.45	-16.45	-16.45
12-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	-	-	-1.8	-17.8	-17.8	-17.8	-15.0	-15.0	-15.0
12-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	136.2	8.84	1.48	-16.87	-16.87	-16.87	-13.80	-13.80	-13.80
	139.6	8.16	-2.27	-18.80	-18.80	-18.80	-16.33	-16.33	-16.33
12-(3-Butylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	137.5	8.45	1.48	-16.96	-16.96	-16.96	-13.88	-13.88	-13.88
	140.1	7.89	-2.31	-18.88	-18.88	-18.88	-16.43	-16.43	-16.43
12-(3-Vinylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	136.2	8.70	1.31	-16.89	-16.86	-16.86	-13.89	-13.89	-13.89
	139.7	8.12	-2.58	-18.72	-18.72	-18.72	-16.43	-16.43	-16.43
12-(3-Benzylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	137.6	8.61	1.45	-16.92	-16.92	-16.92	-13.86	-13.86	-13.86
	140.1	8.14	-2.30	-19.46	-19.46	-19.46	-16.39	-16.39	-16.39
12-(3-(<i>p</i> -Methoxyphenyl)-imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	136.1	8.74	1.50	-16.88	-16.88	-16.88	-13.80	-13.80	-13.80
	139.4	8.17	-2.18	-18.84	-18.84	-18.84	-16.35	-16.35	-16.35
12-(3-Mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	138.5	8.63	1.52	-16.86	-16.86	-16.86	-13.75	-13.75	-13.75
	141.6	7.82	-2.17	-18.84	-18.84	-18.84	-16.34	-16.34	-16.34
12-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	136.5	8.83	1.46	-16.87	-16.87	-16.87	-13.81	-13.81	-13.81
	139.8	8.12	-2.34	-18.76	-18.76	-18.76	-16.37	-16.37	-16.37
12-(3-Methylbenzimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	144.4	8.99	1.34	-16.89	-16.89	-16.89	-13.78	-13.78	-13.78
	145.9	8.65	-2.30	-18.86	-18.86	-18.86	-16.32	-16.32	-16.32
7-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	138.9	8.59	-6.83	-16.70	-16.70	-19.03	-2.98	-13.11	-13.63
	142.0	8.09	-9.88	-19.36	-19.36	-19.57	-7.22	-14.34	-14.48
12-Cl-7-H ₃ N- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	-	-	1.6	-18.8	-19.6	-20.6	-7.7	-14.4	-14.4
7-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	136.9	9.05	-6.73	-16.59	-16.59	-18.80	-2.91	-12.95	-13.47
	140.4	8.49	-10.54	-19.25	-19.25	-19.43	-7.11	-13.93	-14.59
7-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)-imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	137.2	9.05	-6.75	-16.60	-16.60	-18.80	-2.94	-12.96	-13.54
	140.6	8.43	-10.56	-19.24	-19.24	-19.38	-7.27	-13.84	-14.55

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] gemessen in d₆-Aceton. [d] gemessen in CD₃CN.

Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Werte für die chemischen Verschiebungen der ¹¹B-NMR-Spektren auf zwei Nachkommastellen angegeben. Bei den in Tabelle 3.2.4.1 tabellierten chemischen Verschiebungen des antipodalen Boratom von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ lässt sich feststellen, dass fast alle Werte im zuvor bei 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ diskutierten Bereich von 1.45–1.52 ppm lokalisiert sind. Zwei Ausnahmen können allerdings bei 12-(3-Vinylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit einer chemischen Verschiebung bei 1.31 ppm sowie bei 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ($\delta(\text{B12}) = 1.34$ ppm) beobachtet werden. DFT-Rechnungen bestätigen diesen Trend zumindest bei 12-(3-Vinylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁. Bei 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden ebenso die in d₆-Aceton gemessenen Werte der chemischen Verschiebungen herangezogen, jedoch war die Verdünnung aufgrund der schlechten Löslichkeit gegenüber den übrigen Messungen wesentlich höher. In einer Messung in d₆-DMSO mit normaler Konzentration ist

ein Wert für die entsprechende chemische Verschiebung von $\delta(B12) = 1.46$ ppm erhalten worden. In einem Vergleichsspektrum von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁) in d₆-DMSO konnte eine chemische Verschiebung bei $\delta(B12) = 1.64$ ppm (vgl. $\delta(B12_{d_6-Aceton}) = 1.48$ ppm) beobachtet werden, wodurch der Trend bestätigt werden kann, dass das Signal für das B12 von 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ bei niedrigeren Resonanzfrequenzen lokalisiert ist. Die Trends der Signale für die Boratome B2–6 und B7–11 stehen mit den bei 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ diskutierten chemischen Verschiebungen im Einklang ($\delta(B7-11) = 13.75-13.89$); ($\delta(B2-6) = 16.86-16.97$). Gegenüber 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ werden die Signale der Boratomkerne im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum bei 7-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ($\Delta\delta = 0.04-0.23$ ppm). Bei 7-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ können die Signale ebenfalls bei höheren Resonanzfrequenzen beobachtet werden, allerdings nur knapp hinter der fluorierten Spezies. Allen drei Verbindungen gleich ist das integrale Signalverhältnis von 1:1:2:2:2:2:1, welches durch die Symmetrierniedrigung des 7-Isomers (Spiegelebene durch die C1–B7–B12-Ebene) gegenüber dem 12-Isomer zustande kommt, wobei zweimal 2 Signalpaare mit einem Integral von zwei zu je einem Signal mit einem Integral vier überlappen. Bei den entsprechenden drei Verbindungen 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, Phenyl und *p*-Fluorphenyl) können die Signale für die Boratome der methylierten Spezies gegenüber des Phenyl- und *p*-Fluorphenyl-Derivats bei sehr ähnlichen Resonanzfrequenzen beobachtet werden. Der Hochfeldshift ist für die 12-Isomere weitaus weniger stark ausgeprägt ($\Delta\delta = 0.00-0.10$ ppm). Die chemischen Verschiebungen für die Boratomkerne B2–12 von 12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sind identisch zu den chemischen Verschiebungen von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, während die Signale für die Boratomkerne der Borringe von 12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ die beste Übereinstimmung zu den chemischen Verschiebungen von 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ aufweisen. Einzig das Signal für das antipodale Boratom wird minimal zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ($\delta(B12) = 1.50$ ppm). Auf die chemischen Verschiebungen der Protonen im ¹H{¹¹B}-NMR haben die an Imidazol gebundenen Reste einen größeren Einfluss. In Abbildung 3.2.4.2 sind die ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren von 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, Phenyl und *p*-Fluorphenyl) abgebildet. Ein wesentlicher Unterschied wird bei den chemischen Verschiebungen für den HC_{im2}-Wasserstoffatomkern deutlich.

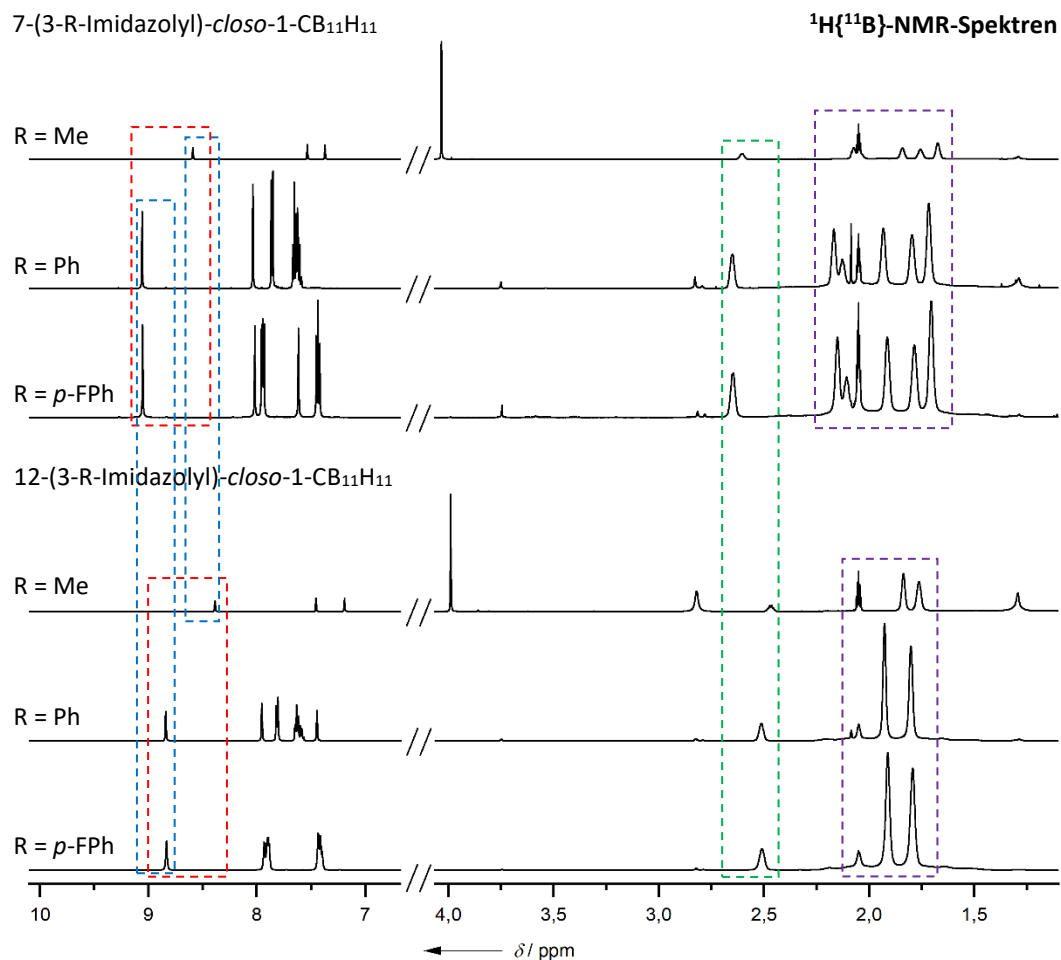


Abb. 3.2.4.2: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, Phenyl und *p*-Fluorphenyl).

Im Vergleich zu den Imidazolium-Derivaten 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ist das entsprechende Signal für die Verbindung 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ um 0.45 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Der gleiche Trend kann für 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ im Vergleich zu den entsprechenden 7-Isomeren beobachtet werden ($\Delta\delta = -0.46$ ppm) (siehe Abbildung 3.2.4.2; rote Markierungen). Aber auch die Position, über die der {*closo*-1-CB₁₁} Cluster an den Imidazolyl-Rest gebunden ist, trägt zu einer unterschiedlichen elektronischen Umgebung bei. Für 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kann das Signal für den HC_{im2}-Wasserstoffatomkern bei 8.59 ppm beobachtet werden, während das entsprechende Signal für 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ bei 8.39 ppm detektiert wird und damit das Signal durch den in B7-Position funktionalisierten {*closo*-1-CB₁₁} Cluster zu höheren Frequenzen

verschoben wird ($\Delta\delta = 0.20$ ppm) (siehe Abbildung 3.2.4.2; blaue Markierung). Der gleiche Trend findet sich auch bei den verschiedenen Isomeren mit einem Phenyl- und einem *p*-Fluorphenylrest ($\Delta\delta = 0.21\text{--}0.22$ ppm). Analog zur höheren Entschirmung des $\text{HC}_{\text{Im}2}$ -Wasserstoffatomkerns durch die aromatischen Systeme werden auch die Boratomgebundenen Wasserstoffatomkerne entschirmt, sowohl für die 12-Isomere als auch für die 7-Isomere (siehe Abb. 3.2.4.2; violette Markierung). Das Signal für die Wasserstoffatome $\text{HC}_{\text{Cluster}}$ sowie HB2-11 für 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kann in einem Bereich von 2.51–1.80/1.79 ppm beobachtet werden. Die entsprechenden Signale für 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ werden zu niedrigeren Resonanzfrequenzen ($(\delta_{\text{HC}_{\text{Cluster}}/\text{HB}2-11}) = 2.47\text{--}1.76$ ppm verschoben; $\Delta\delta$ bleibt dabei unverändert). Für die 7-Isomere 7-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Phenyl, *p*-Fluorphenyl) werden die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 2.65–1.72/1.71 ppm beobachtet und die Signale des {Methylimidazolyl-*closo*-1-CB₁₁} Derivats werden in einem chemischen Verschiebungsbereich von 2.60–1.67 ppm detektiert. Auch innerhalb der 7-Isomere ändert sich $\Delta\delta$ nicht. Im Vergleich zu den 12-Isomeren werden die Signale der Wasserstoffatome der 7-Isomer-{*closo*-1-CB₁₁}-Cluster allerdings in einem größerer Verschiebungsbereich ($\Delta\delta = 0.93$) gefunden. Für alle drei 12-Isomer-Derivate werden Signale für die Clusterwasserstoffatome in einem Intensitätsverhältnis von circa 1:5:5 detektiert, wobei durch die ¹¹B-Entkopplung lediglich die Signale der ¹¹B-Isotope mit der Isotopenwahrscheinlichkeit von 80% scharf dargestellt werden. Für die drei 7-Isomere können Signale mit einem Intensitätsverhältnis von circa 1:2:1:2:2:2:1 gefunden werden, wobei beim Signal mit der niedrigsten Resonanzfrequenz die Signale der Wasserstoffatome an den Boratomen B5 und B9+10 zu einem Signal überlagern. In Tabelle 3.2.4.2 sind die experimentellen und berechneten Daten der Signale für die Clusterwasserstoffatome tabelliert. In Abbildung 3.2.4.3 sind die ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren der Verbindungen 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Butyl, Benzyl, Mesityl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl) sowie 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ dargestellt. Innerhalb der Reihe nimmt die Entschirmung des $\text{HC}_{\text{Im}2}$ -Wasserstoffatomkerns von Butyl- über Benzyl, Mesityl und Vinyl nach *p*-Methoxyphenyl hin zu, sodass das Signal zu höheren Frequenzen verschoben wird. Während das Signal $\text{HC}_{\text{Im}2}$ für Butyl bei 8.45 ppm lokalisiert ist, kann das Signal für das *p*-Methoxyphenyl-Imidazoliumderivat bei 8.74 ppm beobachtet werden. Das Signal für den $\text{HC}_{\text{Benzim}2}$ -Wasserstoffkern von 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ist bei 8.99 ppm

lokalisiert und weist die höchste Resonanzverschiebung auf (siehe Abbildung 3.2.4.3; rote Markierung).

Tab. 3.2.4.2: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] chemische Verschiebungen von 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, Phenyl, *p*-Fluorphenyl).^[b,c]

Verbindung	$\Delta\delta$		$\delta(^1\text{H})$						
	H _{Cluster}	HC _{cluster}	H _{B12}	H _{B2+3}	H _{B4+6}	H _{B5}	H _{B7}	H _{B8+11}	H _{B9+10}
12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	0.71	2.47	-	1.76	1.76	1.76	1.84	1.84	1.84
	-	2.25	-	2.18	2.18	2.18	2.11	2.11	2.11
12-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	0.71	2.51	-	1.80	1.80	1.80	1.93	1.93	1.93
	-	2.27	-	2.21	2.21	2.21	2.18	2.18	2.18
12-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	0.72	2.51	-	1.79	1.79	1.79	1.91	1.91	1.91
	-	2.27	-	2.20	2.20	2.20	2.17	2.17	2.17
7-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	0.93	2.60	2.03	2.07 / 1.76	-	1.67	-	1.84	1.67
	-	2.32	2.37	2.33	2.12	2.12	-	2.05	2.16
7-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	0.93	2.65	2.13	2.17 / 1.80	-	1.72	-	1.93	1.72
	-	2.41	2.46	2.38	2.20	2.15	-	2.19	2.12
7-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	0.94	2.65	2.11	2.15 / 1.78	-	1.71	-	1.91	1.71
	-	2.36	2.45	2.39	2.20	2.15	-	2.11	2.19

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] gemessen in d₆-Aceton.

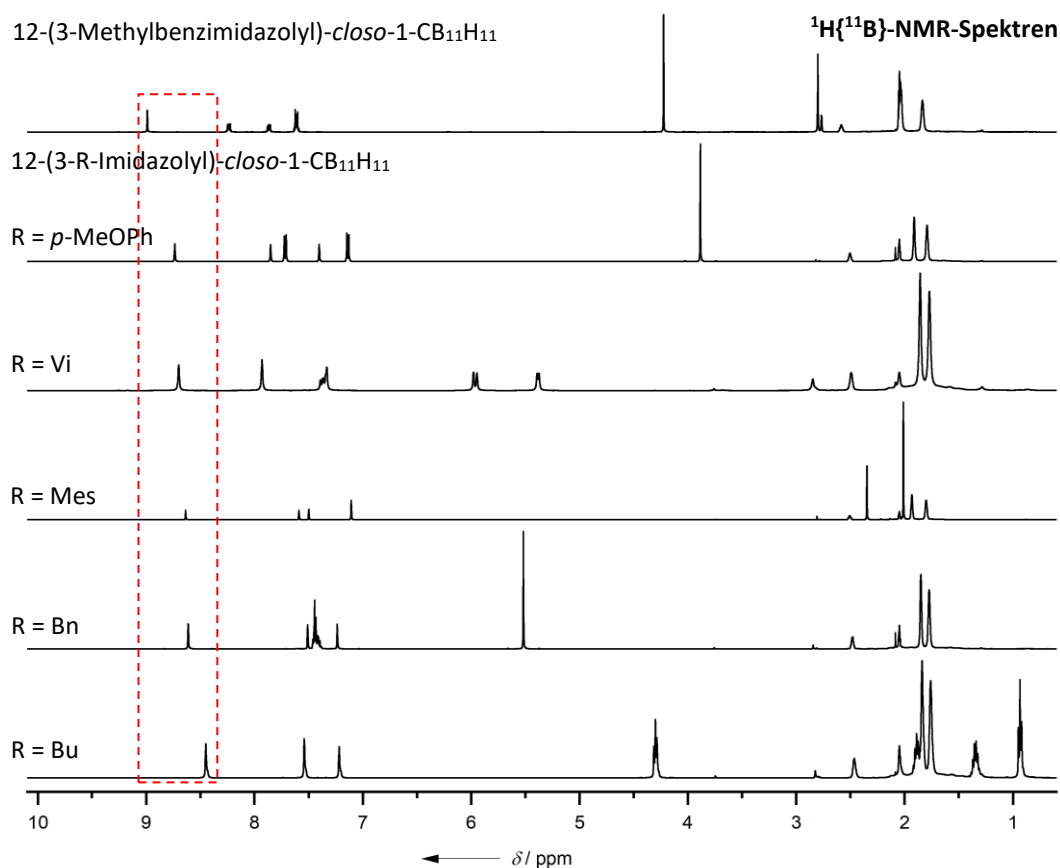


Abb. 3.2.4.3: ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Butyl, Benzyl, Mesityl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl) und 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Die bereits diskutierten Imidazoliumderivate 12-Phenyl- und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-CB₁₁H₁₁ können zwischen 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-CB₁₁H₁₁ eingeordnet werden, 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ hingegen ist vor 12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ einzuordnen. In Abbildung 3.2.4.4 sind die chemischen Verschiebungen für die Wasserstoffatomkerne von HC_{Im2} bzw. HC_{Benzim2} für die 12-Isomere graphisch dargestellt.

Gegenüber den literaturbekannten Verbindungen 1,3-Dimethylimidazoliumiodid und 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid bewirkt der {*closo*-1-CB₁₁} Cluster für die chemische Verschiebung des Wasserstoffatomkerns HC_{Im2} eine Verschiebung des Signals zu niedrigeren Frequenzen. Im Vergleich zu 1,3-Dimethylimidazoliumiodid werden die aromatischen Protonen von 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid bei höheren Resonanzfrequenzen beobachtet, was auf den –I-Effekt des Mesitylsubstituenten zurückzuführen ist. Die Methylsubstituenten besitzen hingegen einen +I-Effekt und verstärken so die Verschiebung des Signals zu niedrigeren Resonanzfrequenzen. Da der {*closo*-1-CB₁₁} Cluster in Richtung C1-B12 einen stärkeren +I-Effekt aufweist, werden die Signale folglich bei Austausch eines Methyl- oder Mesitylsubstituenten durch den {*closo*-1-CB₁₁} Cluster zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, ist der +I-Effekt des {*closo*-1-CB₁₁} Cluster bei Funktionalisierung in B7-Position weniger stark ausgeprägt, weswegen die aromatischen Signale der 7-Isomere gegenüber den 12-Isomeren grundsätzlich bei höheren Resonanzfrequenzen beobachtet werden können. In Tabelle 3.2.4.3 sind ausgewählte chemische Verschiebungen von 1,3-Dimethylimidazoliumiodid, 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid sowie von den Verbindungen X-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (X = 12: R = Methyl, Mesityl; X = 7: R = Methyl) zusammengestellt (alle Messungen erfolgten hier in d₆-DMSO).

Tab. 3.2.4.3: Vergleich der chemischen Verschiebungen von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit 1,3-Dimethylimidazoliumiodid sowie 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid.^[b]

Imidazol-Derivat	HC _{Im} ^[a]	C _{Im2} ^[a]	Imidazol-Derivat	HC _{Im} ^[a]	C _{Im2} ^[a]
1,3-Dimethylimidazoliumiodid	9.01	136.9	12- und 7-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	8.58	137.4
				8.79	138.1
1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid	9.73	138.6	12-(3-Mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	8.91	138.1

[a] gemessen in d₆-DMSO. [b] chemische Verschiebungen in ppm.

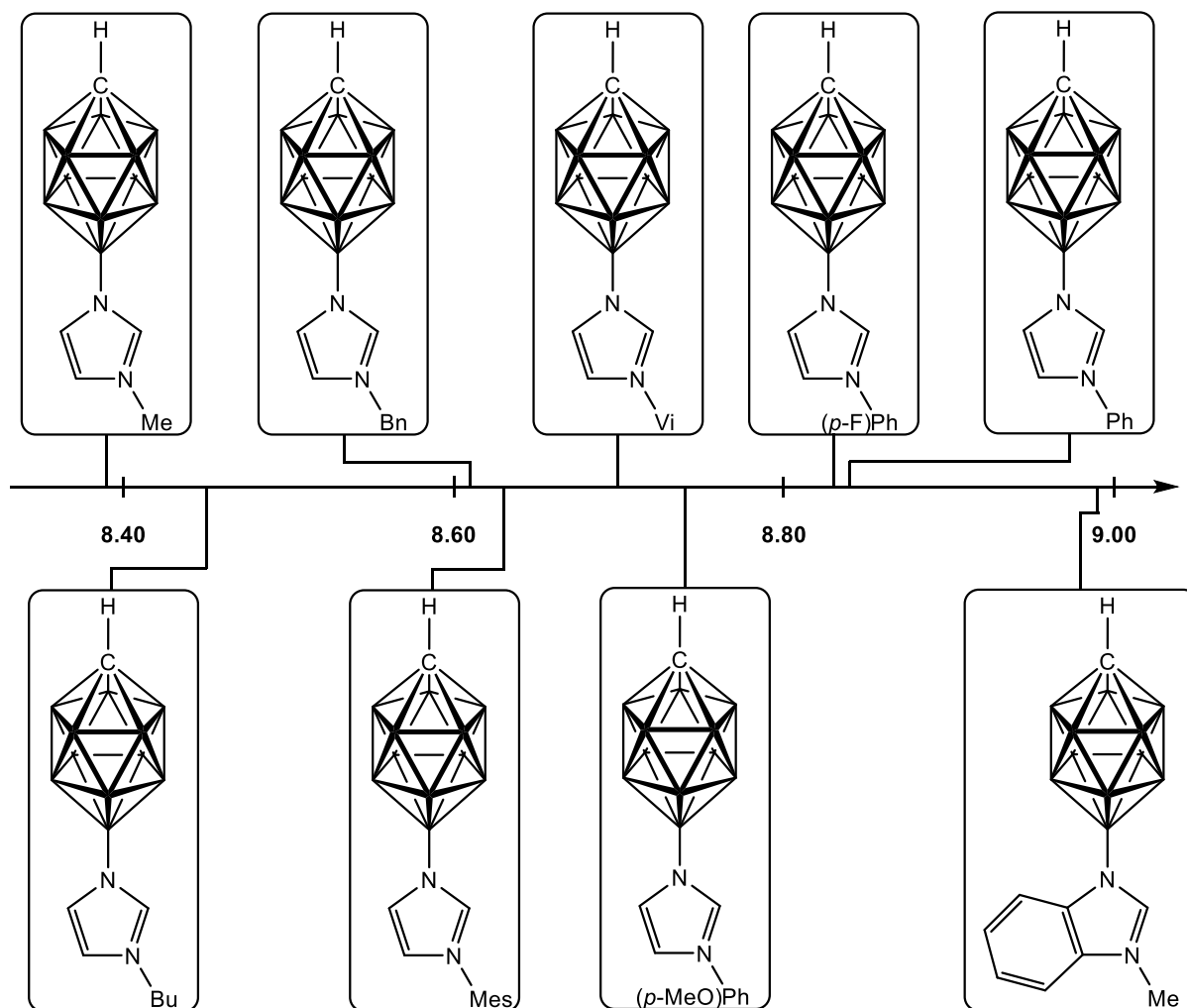


Abb. 3.2.4.4: Chemische Verschiebung für HC_{Im2} bzw. HC_{Benzim2} für die 12-Isomere 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, Phenyl, Butyl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl, *p*-Fluorophenyl, Benzyl, Mesityl) und 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Lavallo und Mitarbeiter haben das zu 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ analoge Isomer 1-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ synthetisiert.^[170] Bei 1-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ konnte eine chemische Verschiebung von HC_{Im2} bei 8.76 ppm ermittelt werden und wird gegenüber 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ($\delta(\text{HC}_{\text{Im}2}) = 8.65$ ppm) etwas zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben (Lösungsmittel hier: d₃-Acetonitril), der Unterschied ist allerdings im Gegensatz zu 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid nicht so groß, was darauf zurückzuführen ist, dass der -I-Effekt des über das Kohlenstoffatom gebundenen {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters geringer ist als beim Mesitylsubstituenten. Wird der {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster von 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ durch das Boran BPh₃ ersetzt, wird die chemische Verschiebung für HC_{Im2} nicht nennenswert beeinflusst ($\delta(\text{HC}_{\text{Im}2}) = 8.8$ ppm).^[158] Für die

Zuordnung der ^{13}C -Atome der Imidazolium-Derivate zu den entsprechenden Signalen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR wurden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC- und HMBC-NMR-Spektren sowie ggfs. DEPT-135 Spektren gemessen. In Abbildung 3.2.4.5 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (R = Phenyl, Methyl, *p*-Fluorphenyl) dargestellt. In gleicher Weise zum im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum diskutierten Trend sind die chemischen Verschiebungen für die $\text{C}_{\text{Im}2}$ -Kohlenstoffatomkerne bei den 7-Isomeren gegenüber den 12-Isomeren zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Die Differenz beträgt jeweils 0.7 ppm. Ein wesentlicher Trendunterschied zu den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Signalen ist, dass das Signal für die $\text{C}_{\text{Im}2}$ -Kohlenstoffatomkerne von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ gegenüber 12-(3-Phenyl)- und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren um bis zu

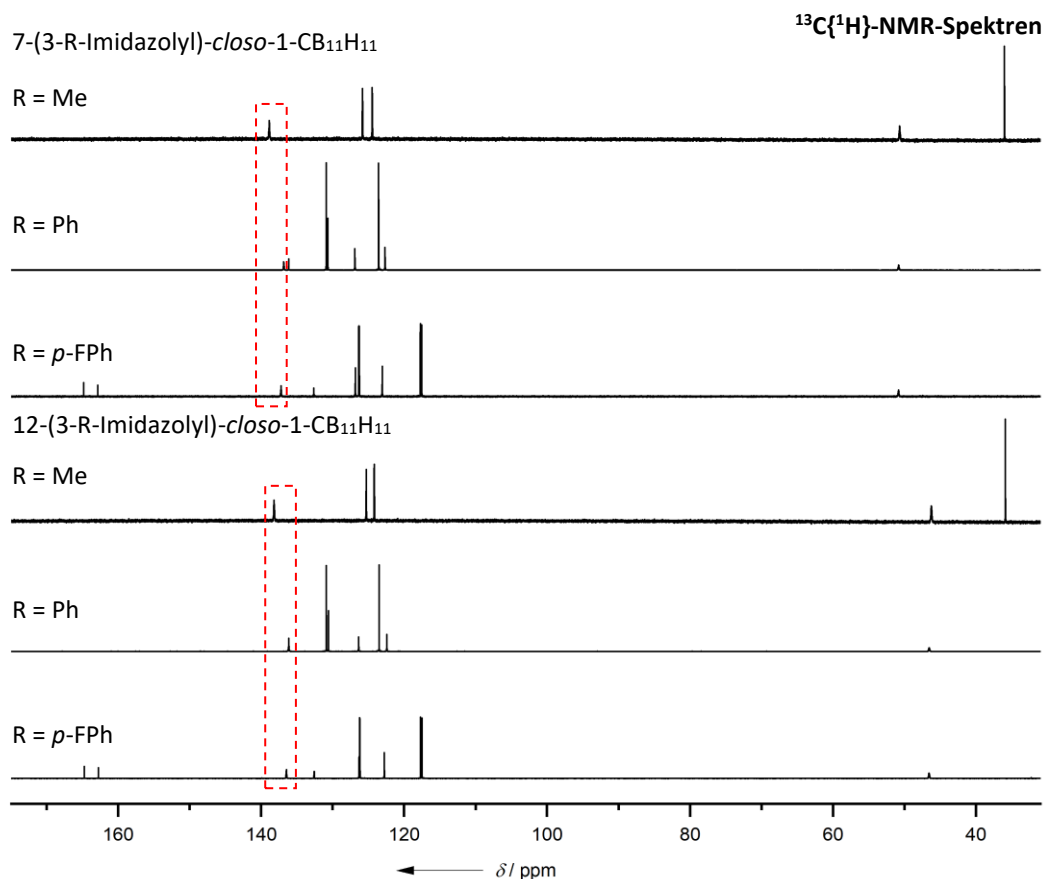


Abb. 3.2.4.5: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (R = Methyl, Phenyl und *p*-Fluorphenyl).

2 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist (siehe Abb. 3.2.4.5; rote Markierung). Für die funktionalisierten Methylimidazolium-Derivate können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

erwartungsgemäß durch die ^1H -Breitbandentkopplung Singulett beobachtet werden. Bei den fluorierten Verbindungen 7- und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ können im aromatischen Bereich drei Dubletts beobachtet werden, welchen verschiedene $^nJ\{^{19}\text{F},^{13}\text{C}\}$ -Kopplungen ($n = 1, 2$ und 3) der Kohlenstoffatomkerne mit dem Fluoratomkern zugrunde liegen (siehe Abb. 3.2.4.6). Den Signalen bei 163.8 ppm (Spektrum A) und 163.9 ppm (Spektrum B) sind die direkt an den Fluoratomen gebundenen Kohlenstoffatome zuzuordnen. Die Kopplungskonstanten $^1J\{^{19}\text{F},^{13}\text{C}\}$ betragen jeweils 248.1 Hz. Die kleineren Kopplungskonstanten $^2J\{^{19}\text{F},^{13}\text{C}\} = 9.1$ Hz) bei jeweils circa 126 ppm sind den direkt benachbarten C-Atomen $\text{C}_{\text{Ph}3}$ und $\text{C}_{\text{Ph}5}$ zuzuordnen. Das Dublett mit mittlerer Kopplungsstärke ($^3J\{^{19}\text{F},^{13}\text{C}\} = 23.6$ Hz) bei 117.6 bzw. 117.7 ppm kann den Kohlenstoffatomen $\text{C}_{\text{Ph}2}$ und $\text{C}_{\text{Ph}6}$ zugeordnet werden.

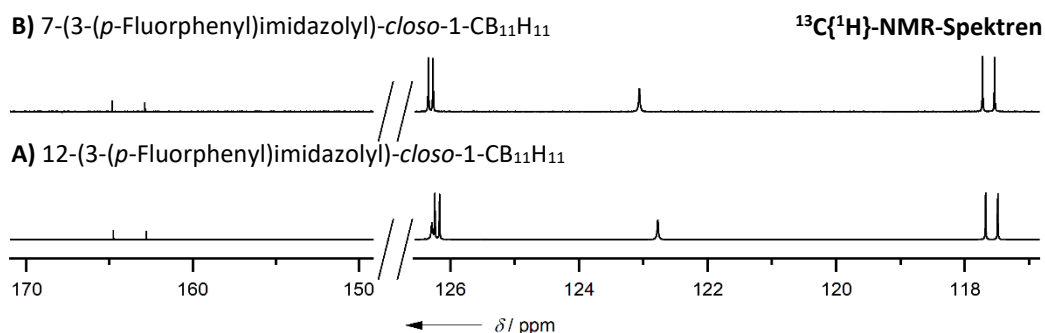


Abb. 3.2.4.6: Ausschnitt aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 7- und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$.

In den ^{19}F -NMR-Spektren (siehe Abbildung 3.2.4.7) kann jeweils ein Signal bei -112.9 ppm mit einem Aufspaltungsmuster Tripletts von Tripletts beobachtet werden. Für 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ beträgt die Kopplungskonstante $^3J\{^{19}\text{F},^1\text{H}\}$ 8.28 Hz; die $^4J\{^{19}\text{F},^1\text{H}\}$ kann mit 4.29 Hz beobachtet werden. Für das 7-Isomer sind die entsprechenden Kopplungskonstanten $^3J\{^{19}\text{F},^1\text{H}\} = 8.30$ Hz sowie $^4J\{^{19}\text{F},^1\text{H}\} = 4.52$ Hz. In Abbildung 3.2.4.8 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (R = Butyl, Benzyl, Mesityl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl) dargestellt. Innerhalb der Reihe nimmt die Entschirmung des $\text{C}_{\text{Im}2}$ -Kohlenstoffatomkerns von *p*-Methoxyphenyl über Vinyl, Butyl und Benzyl nach Mesityl hin zu; die entsprechenden Signale werden zu höheren Frequenzen verschoben. Während im ^1H -NMR-Spektrum das Signal $\text{HC}_{\text{Im}2}$ für Butyl in der Reihe bei den niedrigeren Frequenzen lokalisiert ist und für *p*-Methoxyphenyl die höchste chemische

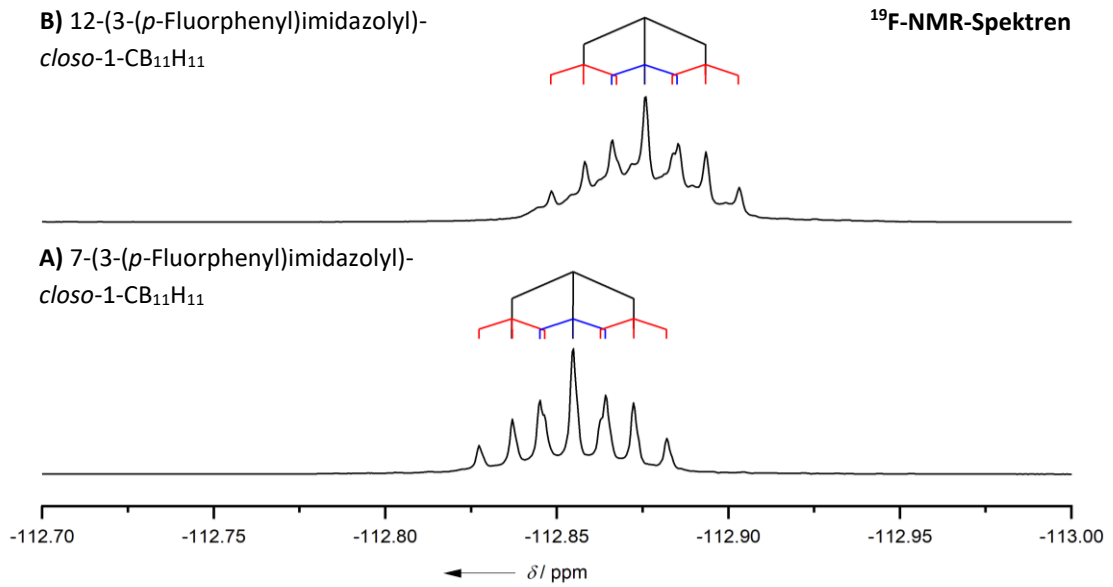


Abb. 3.2.4.7: ¹⁹F-NMR-Spektren von 12-(3-(*p*-Phenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (Spektrum B) und 7-(3-(*p*-Phenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (Spektrum A).

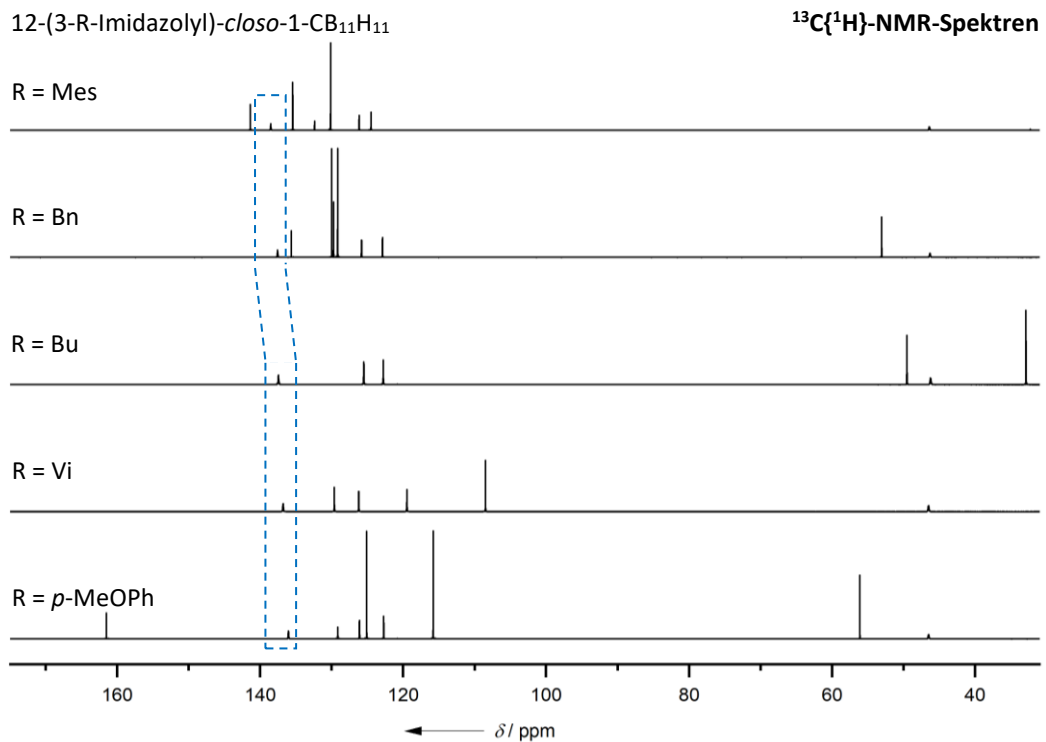


Abb. 3.2.4.8: ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = *p*-Methoxyphenyl, Vinyl, Butyl, Benzyl und Mesityl).

Verschiebung beobachtet werden konnte, ist im ^{13}C -NMR-Spektrum das Signal von *p*-Methoxyphenyl bei 136.1 ppm, das Signal von Butyl im mittleren Bereich bei 137.5 ppm und das zu höheren Resonanzfrequenzen verschobene Signal von Mesityl bei 138.5 ppm detektierbar. Die übrigen Signale weisen keine Besonderheiten auf und konnten über $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC- und HMBC-NMR-Spektroskopie sowie DEPT-135 Spektren den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

Eine Sonde für den σ -Hinbindungscharakter nach Ganter *et al.*^[171] (siehe dazu Diskussion und Auswertung in Kapitel 3.3.4) stellt die Kopplungskonstante $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{Im}2}, ^1\text{H}\}$ dar, welche für sämtliche Verbindungen anhand von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC-Korrelationsspektren ermittelt werden konnte. Je kleiner die Kopplungskonstante ist, desto größer ist der σ -Hinbindungscharakter. Die experimentell bestimmten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 3.2.4.4 dargestellt.

Tab. 3.2.4.4: Experimentelle Kopplungskonstanten^[a] der Verbindungen 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, *p*-Fluorphenyl, Phenyl, *p*-Methoxyphenyl, Butyl, Mesityl, Benzyl und Vinyl), 7-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, Phenyl, *p*-Fluorphenyl) sowie 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Imidazol-Derivat	$^1J\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}^{[a]}$	Imidazol-Derivat	$^1J\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}^{[a]}$
12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	218.8	7-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	219.4
12-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	220.6	7-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	222.6
12-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	220.5	7-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	222.6
7-(3-(<i>p</i> -Methoxyphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	218.4	12-(3-Mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	220.7
12-(3-Butylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	218.0	12-(3-Benzylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	219.8
12-(3-Methylbenzimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	218.8	12-(3-Vinylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	222.4

[a] *J* in Hz, gemessen in *d*₆-Aceton.

Den geringsten Wert für $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{Im}2}, ^1\text{H}\}$ kann bei 12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit 218.0 Hz beobachtet werden. Die höchsten Werte weisen 7-(*p*-Fluorphenyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit 222.6 Hz auf. Alle 7-Isomere (R = Methyl, Phenyl, *p*-Fluorphenyl) haben gegenüber den entsprechenden 12-Isomeren eine minimal höhere Kopplungskonstante.

3.2.4.2 Schwingungsspektroskopie 3-R-imidazolyl-funktionalisierter {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster

Die Imidazolium-funktionalisierten {*closo*-1-CB₁₁}-Derivate wurden neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowohl IR- als auch Raman-spektroskopisch vermessen. In Tabelle 3.2.4.5 sind die unterschiedlichen experimentellen IR- und Raman-Schwingungsbanden sowie die experimentellen Schwingungsbanden von 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Phenyl, Methyl, *para*-Fluorphenyl) gegenübergestellt. Im Vergleich zu den Vorstufen Cs[X-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (X = 7, 12) kann die H-C_{cluster}-Streckschwingung bei um 30 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschobenen Werten beobachtet werden.

Tab. 3.2.4.5: Experimentelle sowie berechnete^[a] IR- und Raman^[c]-Schwingungsbanden^[b] der Verbindungen 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, *p*-Fluorphenyl, Phenyl), 7-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methyl, Phenyl, *p*-Fluorphenyl).

$\tilde{\nu}$	12-(3-R-Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁						7-(3-R-Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁					
	Methyl		Phenyl		<i>p</i> -FPh		Methyl		Phenyl		<i>p</i> -FPh	
	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]
C _{cluster} -H	3060 3062	3206	3058 3060	3206	3069 3059	3206	3061 3056	3203	3058 3061	3203	3059 3062	3203
C _{arom.} -H	3174, 3143, 3094, 3075	3297, 3282,	3172, 3151, 3084	3299, 3293, 3281, 3201,	3177, 3154, 3084	3299, 3290, 3281, 3210,	3149, 3114– 3096	3296, 3283, 3284,	3196, 3149, 3081	3300, 3288, 3282, 3202,	3175, 3158, 3140, 3083 3178, 3178, 3162,	3299, 3286, 3281, 3210, 3209, 3191
C _{aliph.} -H	2955, 2923	3151, 3126, 3056	-	-	-	-	2951, 2853, 2823, 2814,	3152, 3127, 3057	-	-	-	-
B-H	2585, 2567, 2537	2685, 2676, 2668, 2635, 2630, 2625, 2620	2566– 2535	2685, 2676, 2668, 2667, 2637,	2560, 2541, 2529	2686, 2677, 2676, 2669, 2668, 2582, 2638, 2569, 2634, 2559, 2618, 2549, 2533	2563, 2538, 2514	2682, 2673, 2669, 2655, 2645	2542, 2504, 2565, 2549	2682, 2673, 2669, 2654, 2652, 2646,	2568, 2545, 2531, 2509	2683, 2674, 2670, 2655, 2653, 2647, 2645, 2627, 2626, 2590
C=C/C=N	1695, 1659, 1593, 1561, 1544	1585, 1582,	1711, 1650, 1598, 1552, 1536, 1494, 1462	1762, 1713, 1653, 1640, 1634, 1583, 1525, 1490, 1402	1647, 1640, 1583, 1558, 1538, 1552, 1553, 1545, 1511, 1386	1599, 1562, 1546, 1464	1586, 1582	1709, 1596, 1551, 1538, 1493, 1461	1639, 1634, 1580, 1557, 1526, 1599, 1553, 1542, 1495	1700, 1639, 1593, 1543, 1507, 1433	1647, 1640, 1583, 1558, 1538, 1608, 1546, 1543, 1511, 1434	

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹. [c] Raman-Schwingungsbanden kursiv.

Die aromatischen H–C-Schwingungsbanden können für die 12-Isomere in den IR-Spektren in einem Bereich von 3177–3075 cm⁻¹ und in den Raman-Spektren von 3177–3014 cm⁻¹ beobachtet werden. Für die 7-Isomere können die entsprechenden Signale bei 3196–3081 cm⁻¹ (IR) sowie 3178–3014 cm⁻¹ (Raman) beobachtet werden. Für die 12-Isomere können die Schwingungsbanden einem Bereich von 2585–2529 cm⁻¹ (IR) sowie 2590–2539 cm⁻¹ (Raman) den B–H-Schwingungen der {*c*loso-1-CB₁₁} Cluster zugeordnet werden. Bei den entsprechenden 7-Isomeren treten die entsprechenden Schwingungsbanden in einem Bereich von 2563–2504 cm⁻¹ (IR) sowie 2591–2522 cm⁻¹ (Raman) auf.

Tab. 3.2.4.6: Experimentelle sowie berechnete^[a] IR- und Raman^[c]-Schwingungsbanden^[b] der Verbindungen 12-(3-R-Imidazolyl)-*c*loso-1-CB₁₁H₁₁ (R = Butyl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl, Mesityl, Benzyl) sowie 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*c*loso-1-CB₁₁H₁₁.

$\tilde{\nu}$	12-(3-R-Imidazolyl)- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₁										12-(3-Methylbenzimidazolyl)- <i>c</i> loso-1-CB ₁₁ H ₁₁	
	Butyl		Vinyl		<i>p</i> -MeO-Phenyl		Mesityl		Benzyl		expt.	ber. ^[a]
	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]		
C _{cluster} -H	3061		3066		3069		3060		3078		3064	
	3062	3206	3068	3196	3072	3206,	3071	3206	3059	3206	3067	3206
C _{arom.} -H			3175,		3174,	3300,	3162,		3152,	3297,	3131,	
	3170,		3148,		3008	3290,	3139		3136,	3285,	3112,	
	3150		3016			3281,			3136,	3279,	3077,	
		3296,		3280,		3215,		3297,		3194,	3064,	3271,
		3286,		3258,		3215,		3289,		3194,	2999	3240,
		3276	3177,	3233,		3215,		3278,	3162,	3184,	3135,	3191,
			3154,		3176,	3203,	3165,	3164,	3139,	3174,	3113,	3179
			3123,		3156,	3185	3144,	3162	3080,	3162,	3085,	
			3020		3011		3029		3045,	3158,	3026,	
									3000		3001	
C _{aliph.} -H		3106,	2961,		2972,		2951,		2962,		2948,	
	2956,	3096,	2923,		2941,		2922,	3118,	2930,		2930,	
	2927,	3088,	2891,		2918,		2853	3109,	2925		2872	
	2870	3062,	2851	3192,	2844	3145,		3084,		3103,	3147,	
		3058,		3149		3077,		3083,		3060,	3115,	
	2970,	3032,			2976,	3077		3082,			3049	
	2950,		<i>n. b.</i>		2944,		2970,	3082,	2965,		2971,	
	2928,	3027,			2921,		2925,	3034,	2920,		2952,	
	2906,	3023,			2847		2860	3026	2879		2915,	
	2870	3008									2823	
B-H		2684,	2562,	2662,	2565–	2684,	2565–	2684,	2560–	2684,	2572,	2685,
	2542	2675,	2537	2647,	2530	2675,	2539	2675,	2534	2675,	2540,	2676,
		2667,		2639,		2674,		2667,		2667,	2525	2675,
		2666,		2636,		2667		2666,		2667,	2675,	2668,
		2637,	2598,	2628,		2636,		2636,		2637,	2595,	2641,
		2593–	2634,	2627,	2588–	2631,		2633,	2588–	2632,	2573,	2635,
	2557	2618,	2564,	2624	2527	2623,	2576	2617,	2549	2619,	2548,	2630,
		2616,	2542,	2608,		2620,		2616,		2617,	2532	2628
		2608	2527	2601		2606		2609		2606		
					1710,							
C=C/C=N		1709,			1607,				1710,	1665,	1728,	1655,
		1592,	1582,	1708,	1595,				1608,	1627,	1741,	1634,
		1542,	1573,	1593,	1557,	1655,	1733–	1642,	1540,	1582,	1707,	1582,
		1467,	1435,	1550,	1541,	1623,	1680,	1624,	1495,	1568,	1695–	1525,
		1458	1404,	1538	1455,	1509,	1608	1579,	1457,	1528,	1458	1514,
				1424,	1464,	1543,		1554,	1446	1496,		1498,
				1369	1446	1451,		1521,		1496,		1485,
					1412	1412		1503		1484,		1559,
		1709–		1658,		1612–			1608–	1431	1473,	1415
	1458		1653,		1449		1610		1448		1605–	
		1542								1444		

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹. [c] Raman Schwingungsbanden kursiv.

Insbesondere in den IR-Spektren können die Schwingungsbanden für die 7-Isomere bei etwas niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden. Die übrigen Signale für die funktionellen Gruppen der C=C- und C=N-Doppelbindung sowie der aromatischen und aliphatischen H-C-Streckschwingungen können der Tabelle 3.2.4.5 entnommen werden. Ein wesentlicher Unterschied stellt die geringere Anzahl an Schwingungsbanden in den jeweiligen Raman-Spektren dar, die darüber hinaus gegenüber den IR-Schwingungsbanden bei niedrigeren Wellenzahlen lokalisiert sind. Die experimentellen IR- und Raman-Schwingungsdaten sowie die berechneten Schwingungsbanden weiterer 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Butyl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl, Benzyl) sowie 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ können der Tabelle 3.2.4.6 entnommen werden. Die IR- und Raman Spektren befinden sich im Anhang in Kapitel 9.15. Ähnlich zu den bereits diskutierten Derivaten Cs[X-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (X = 7,12) sind die C=C- und C=N-Streckschwingungen für die {*closo*-1-CB₁₁}-clusterfunktionalisierten Imidazoliumderivate wesentlich schwächer ausgeprägt als beispielsweise bei 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumchlorid mit Schwingungsbanden bei 1688 cm⁻¹, 1632 cm⁻¹, 1573 cm⁻¹, 1465 cm⁻¹, 1463 cm⁻¹ und 1430 cm⁻¹ wobei alle Banden mit mittlerer oder starker Intensität auftreten.^[172] Bei 1-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde nur die B-H-Streckschwingung mit 2550 cm⁻¹ angegeben^[170] und unterscheidet sich kaum von den in diesem Kapitel behandelten Imidazolium-Derivaten.

3.2.4.3 Thermische Stabilität 3-R-imidazolyl-funktionalisierter {*closo*-1-CB₁₁} -Cluster

In Tabelle 3.2.4.7 sind die Schmelz- und Zersetzungspunkte von 3-R-imidazolyl-funktionalisierten {*closo*-1-CB₁₁} -Cluster übersichtlich zusammengestellt. Der höchste Schmelzpunkt von {*closo*-1-CB₁₁} -Imidazolderivaten kann für die Verbindung 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ beobachtet werden (mp = 275.9 °C). Der niedrigste Schmelzbereich lässt sich für 12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ finden (mp = 128.4 °C). Aufgrund der π - π -Wechselwirkungen liegen die Schmelzbereiche für aromatisch substituierte Imidazolderivate gegenüber den aliphatisch substituierten Vertretern höher. Durch die Symmetrierniedrigung können die Schmelzbereiche der 7-Isomere gegenüber den 12-Isomeren erwartungsgemäß bei niedrigeren Temperaturen gefunden werden. 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ besitzt aufgrund des Phenylrückgrats am Imidazolring gegenüber den {*closo*-1-CB₁₁} -Imidazolderivaten eine höhere Fähigkeit zur Bildung von π - π -Wechselwirkungen und weist

daher den Schmelzbereich mit den höchsten Temperaturen auf. Bei 1-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde ein Schmelzpunkt von 286.8 °C ermittelt^[170] und liegt damit um circa 63 °C höher als 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (m.p. = 219.0 °C).

Tab. 3.2.4.7: Schmelz- und Zersetzungspunkte von *X*-(3-*R*-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (für *X* = 12: *R* = Methyl, *p*-Fluorphenyl, Phenyl, *p*-Methoxyphenyl, Butyl, Mesityl, Benzyl, Vinyl; für *X* = 7: *R* = Methyl, *p*-Fluorphenyl, Phenyl) und 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

<i>X</i> -(3- <i>R</i> -Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	Schmelzpunkt ^[a,b]	Zersetzungspunkt ^[a,b]
12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	191.9	354.8
12-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	212.6	≈ 449
12-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	275.9	≈ 348
7-(3-(<i>p</i> -Methoxyphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	235.2	396.0
12-(3-Butylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	128.4	≈ 475
12-(3-Methylbenzimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	338.0	≈ 483
12-(3-Mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	219.0	≈ 460
12-(3-Benzylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	211.5	394.6
12-(3-Vinylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	180.6	241.9
7-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	162.8	363.3
7-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	180.5	≈ 491
7-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	207.5	n. b.

[a] [T] in °C. [b] DSC-onset.

3.2.5 Kristallstrukturanalyse

Die in diesem Kapitel 3.2 diskutierten Verbindungen konnten alle mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Zur Kristallisation von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden jeweils Kristalle durch Eindampfen von Pentan in eine gesättigte Acetonlösung erhalten. 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde im Rahmen dieser Arbeit sowohl isomerenrein als auch als Gemisch von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ hergestellt. Aus der Lösung von isomerenreinem 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kristallisierte die Verbindung triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen je Zelle (siehe Abbildung 3.2.5.1b). Aus dem Isomergemisch kristallisierte die Verbindung durch Abdampfen triklin in der gleichen Raumgruppe, allerdings mit 4 Moleküleinheiten je Zelle und anderer Anordnung, wobei nur das 12-Isomer dargestellt wird (siehe Abbildung 3.2.5.1a).

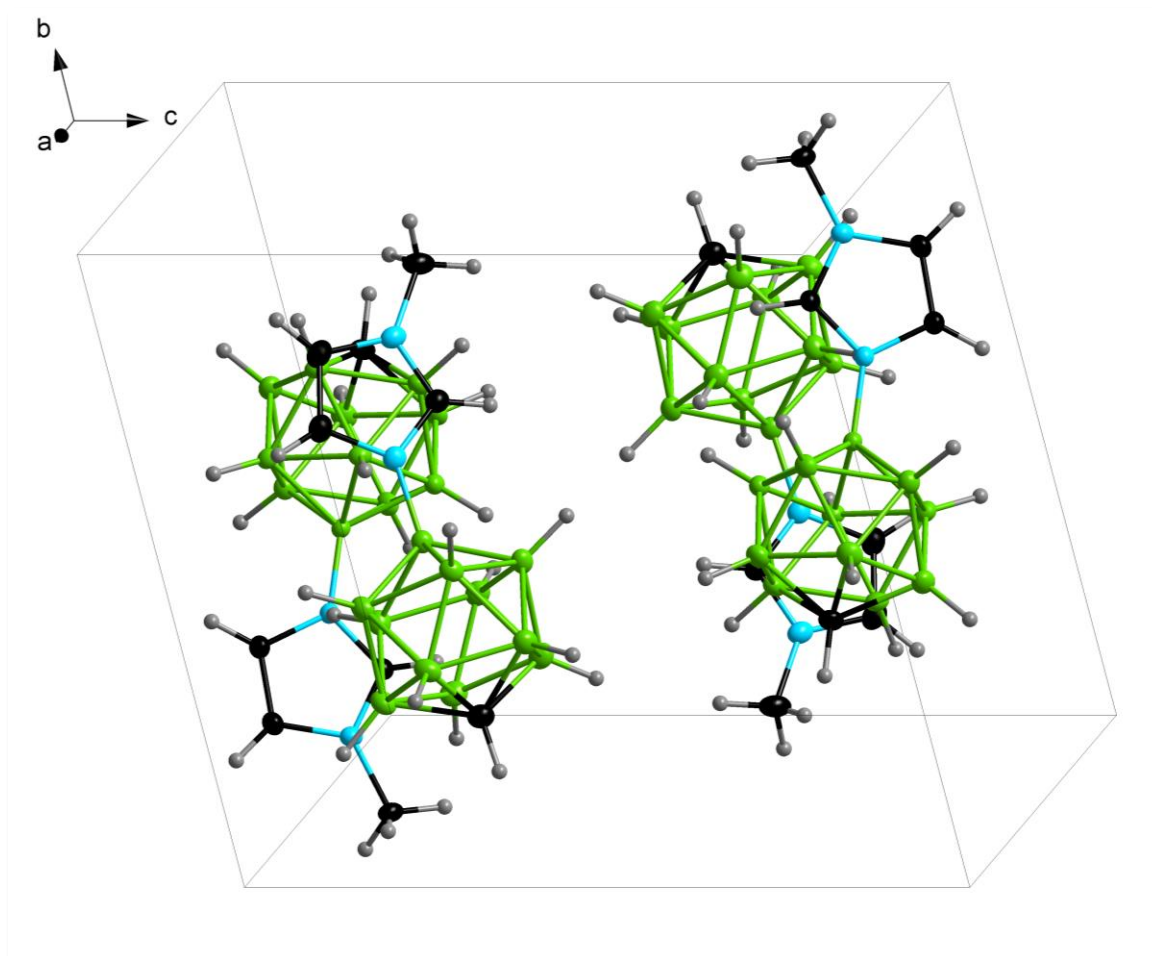


Abb. 3.2.5.1a: Elementarzelle aus der Einkristallstrukturanalyse von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ für die Kristallisation aus dem Isomergemisch durch Abdampfen – es wird nur das 12-Isomer dargestellt.

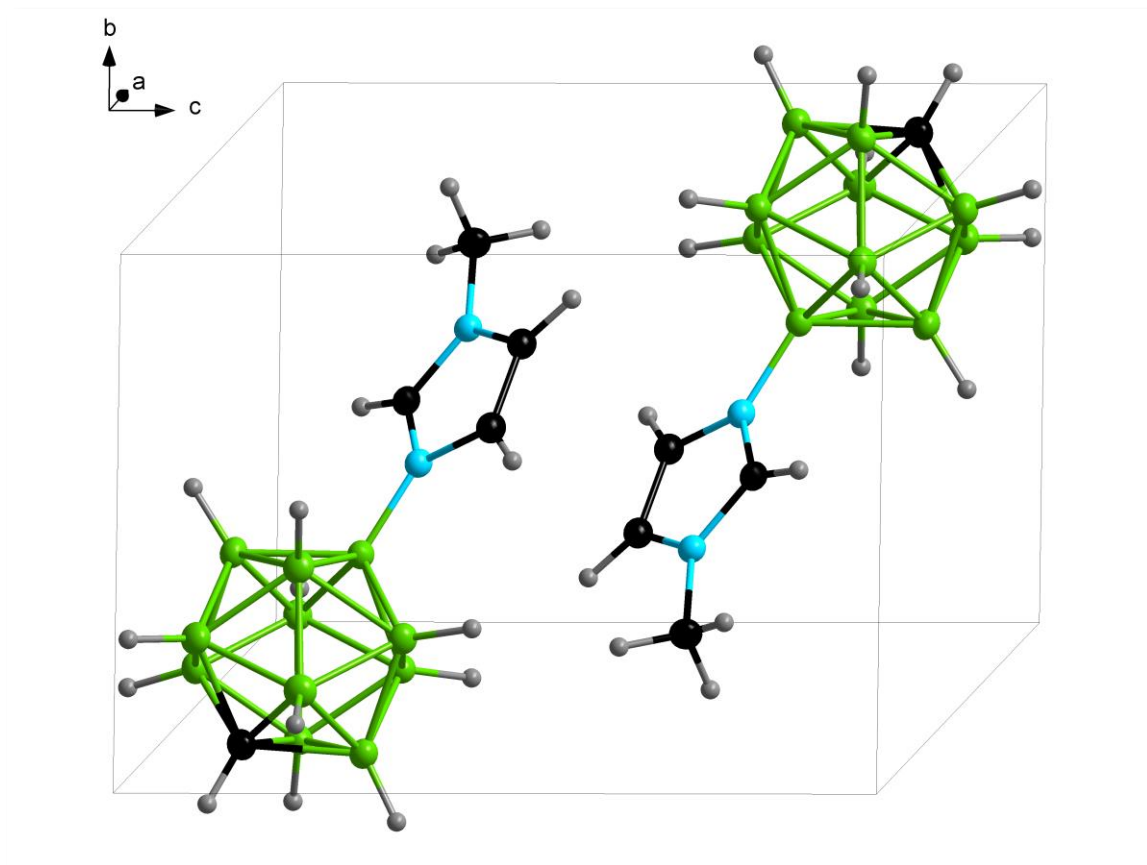


Abb. 3.2.5.1b: Elementarzelle aus der Einkristallstrukturanalyse von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ für die Kristallisation aus der isomerenreinen Verbindung durch Eindiffundieren von Pentan in Aceton.

Während für die Kristallisation der isomerenreinen Verbindung durch Eindampfen von Pentan in Aceton die Moleküle innerhalb der Elementarzelle alternierend und versetzt angeordnet sind, sodass zwischen den Imidazoliumringen eine π - π -Wechselwirkung wirken kann, sind die Borcluster bei der Kristallisation durch Abdampfen „alternierend / nicht versetzt“ angeordnet, wobei die Imidazoliumringe zu den {*closo*-1-CB₁₁} Clustern ausgerichtet sind. Im Unterschied dazu kristallisierte 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Moleküleinheiten in einer Elementarzelle. Geeignete Einkristalle für [1-Me₃N-12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] wurden durch Abdampfen einer gesättigten Acetonlösung erhalten. Die Verbindung kristallisierte triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Moleküleinheiten je Elementarzelle aus. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.2.5.2 dargestellt. In Tabelle 3.2.5.1 sind die experimentellen und berechneten Bindungslängen von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie [1-Me₃N-12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] aufgeführt. Die Bindungslänge B12–N beträgt für 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ 1.521(1)–1.529(1) Å, für [1-Me₃N-12-(3-Methylimid-

azolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]I wurde eine Bindungslänge von 1.545(17) Å ermittelt. Im Vergleich zu den unfunktionalisierten Imidazolyl-Derivaten Cs[X-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (X = 7, 12) wird eine um ca. 0.01 Å größere Bindungslänge beobachtet. In der Literatur^[138] wird die Bindungslänge bei 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit $d(\text{B12-N}) = 1.549(4)$ Å angegeben und ist damit etwas länger als bei den Methylfunktionalisierten {*closo*-1-CB₁₁}Clustern. Für die literaturbekannte Verbindung 12-Me₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ beträgt der Bindungsabstand $d(\text{B12-N}) = 1.587(3)$ Å.^[138]

Tab. 3.2.5.1: Bindungslängen^[b] für 12-, 7/12- und 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie [1-Me₃N-12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]I.

$\tilde{\nu}$	X-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁			7-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		[1-Me ₃ N-12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]I	
	X = 7/12 expt.	X = 12 expt.	X = 12 ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]
$d(\text{B-N})$	1.528(2)	1.529(1)	1.546	1.522(1)	1.544	1.545(17)	1.536
$d(\text{B12-B(7-11)})$	1.773(3)	1.778(2)	1.768	1.782(2)	1.782	1.758(20)	1.772
$d(\text{B-Bunterer Borring})^{[c]}$	1.793(3)	1.793(2)	1.797	1.780(2)	1.782	1.784(19)	1.793
$d(\text{B-Boberer Borring})^{[c]}$	1.777(3)	1.785(2)	1.785	1.778(2)	1.782	1.790(20)	1.791
$d(\text{C1-B(2-6)})$	1.708(3)	1.725(2)	1.706	1.704(2)	1.706	1.723(20)	1.731
$d(\text{N1-C2})$	1.329(2)	1.335(1)	1.329	1.331(1)	1.330	1.339(17)	1.335
$d(\text{C2-N3})$	1.331(2)	1.335(1)	1.343	1.334(1)	1.343	1.328(17)	1.339
$d(\text{N3-C4})$	1.374(2)	1.378(1)	1.384	1.376(1)	1.384	1.360(17)	1.383
$d(\text{C4=C5})$	1.347(2)	1.350(1)	1.362	1.353(2)	1.362	1.344(18)	1.361
$d(\text{C5-N1})$	1.377(2)	1.382(1)	1.380	1.381(1)	1.380	1.391(16)	1.384
$d(\text{N3-C}_{\text{Methyl}})$	1.463(2)	1.463(1)	1.461	1.464(1)	1.461	1.455(16)	1.466
$\sphericalangle(\text{B-N1-C2})$	125.8(1)	127.1(1)	125.6	125.6(8)	124.8	126.8(11)	126.1
$\sphericalangle(\text{B-N1-C5})$	127.1(1)	125.5(1)	126.7	127.0(8)	127.5	126.3(10)	126.5

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]. [c] Durchschnittswerte.

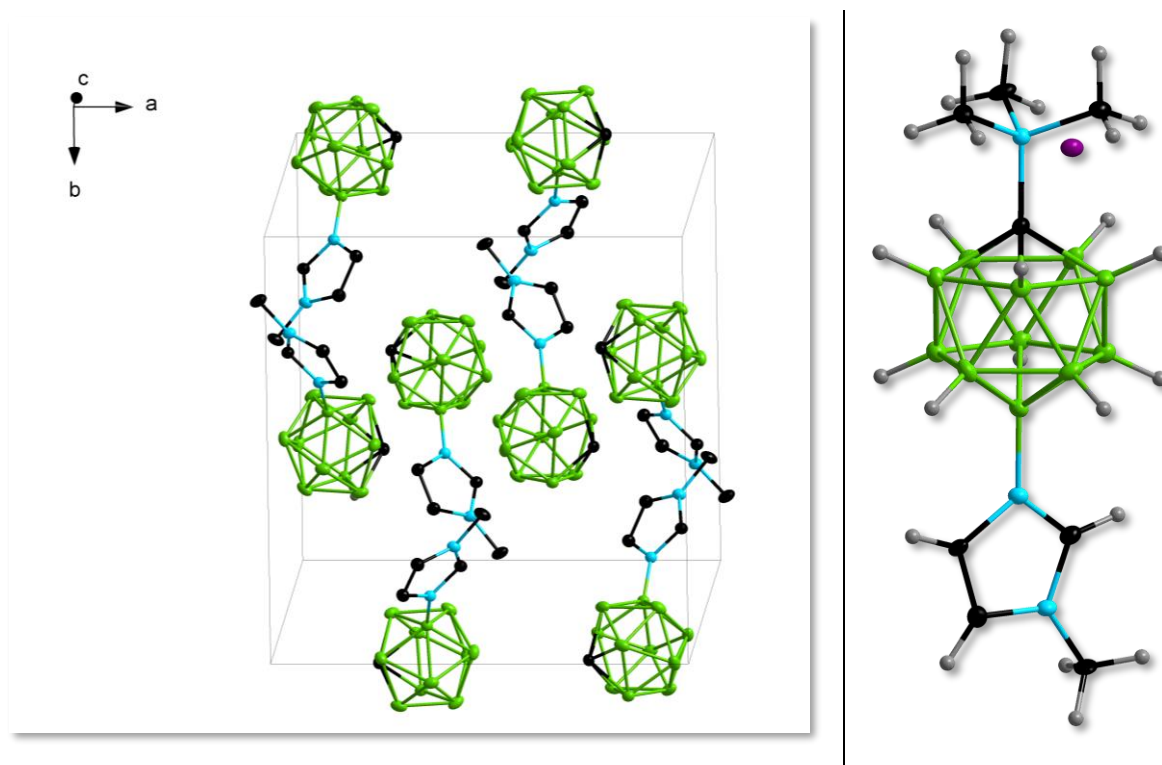


Abb. 3.2.5.2: Elementarzelle aus der Einkristallstrukturanalyse von 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie Molekülstruktur von [1-Me₃N-12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]I.

Die Verbindungen 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Methoxyphenyl, Mesityl) wurden ebenfalls durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Acetonlösung erhalten. Für R = Butyl (**A**), Vinyl (**B**) und Benzyl (**D**) wurden die Kristalle durch Abdampfen einer Acetonlösung erhalten. 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**F**) wurde aus einem Gemisch aus Aceton und Acetonitril durch Abdampfen erhalten. 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit R = Butyl (**A**), Benzyl (**D**) und *p*-Methoxyphenyl (**E**) kristallisierten triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus. Für das Butyl- (**A**) und das Benzyl-Derivat (**D**) besteht die Elementarzelle aus zwei Moleküleinheiten. Für 12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**E**) wird die Elementarzelle aus vier Moleküleinheiten gebildet. Von 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**C**) wurden Kristalle im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$ erhalten, wobei ebenfalls vier Moleküleinheiten eine Elementarzelle bilden. Von 12-(3-Vinylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**B**) und 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**F**) konnten Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit je vier Moleküleinheiten pro Elementarzelle erhalten werden. In Abbildung 3.5.6.3 sind ausgewählte Ausschnitte aus den jeweiligen Elementarzellen abgebildet. Bei 12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**E**) sind zwei Moleküle jeweils so angeordnet, dass zwischen der Methoxygruppe von einer Moleküleinheit und dem Imidazoliumring einer gegenüberliegenden Moleküleinheit eine schwache Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 2.409(30) Å bzw. 2.630(30) Å vorliegt. In der Elementarzelle von 12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**A**) und 12-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**D**) liegen die Moleküleinheiten alternierend zueinander angeordnet. Bei 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**F**) sind die Moleküle so ausgerichtet, dass zwischen den Benzimidazol-Substituenten π - π -Wechselwirkungen wirken können. Geeignete Kristalle für die isomerenreinen Verbindungen 7- und 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie 7- und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden ebenfalls durch langsames Abdampfen einer Acetonlösung erhalten. In Abbildung 3.2.5.4 sind Ausschnitte aus der Kristallstruktur abgebildet. 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**G**) und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**H**) kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Moleküleinheiten je Elementarzelle für R = Phenyl und 8 Moleküleinheiten sowie 4 Aceton-Molekülen für R = *p*-Fluorphenyl. 7-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**J**) kristallisierte ebenfalls monoklin, allerdings in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Moleküleinheiten je Elementarzelle. In Abbildung 3.2.5.4 sind Ausschnitte der experimentell bestimmten Strukturen dargestellt.

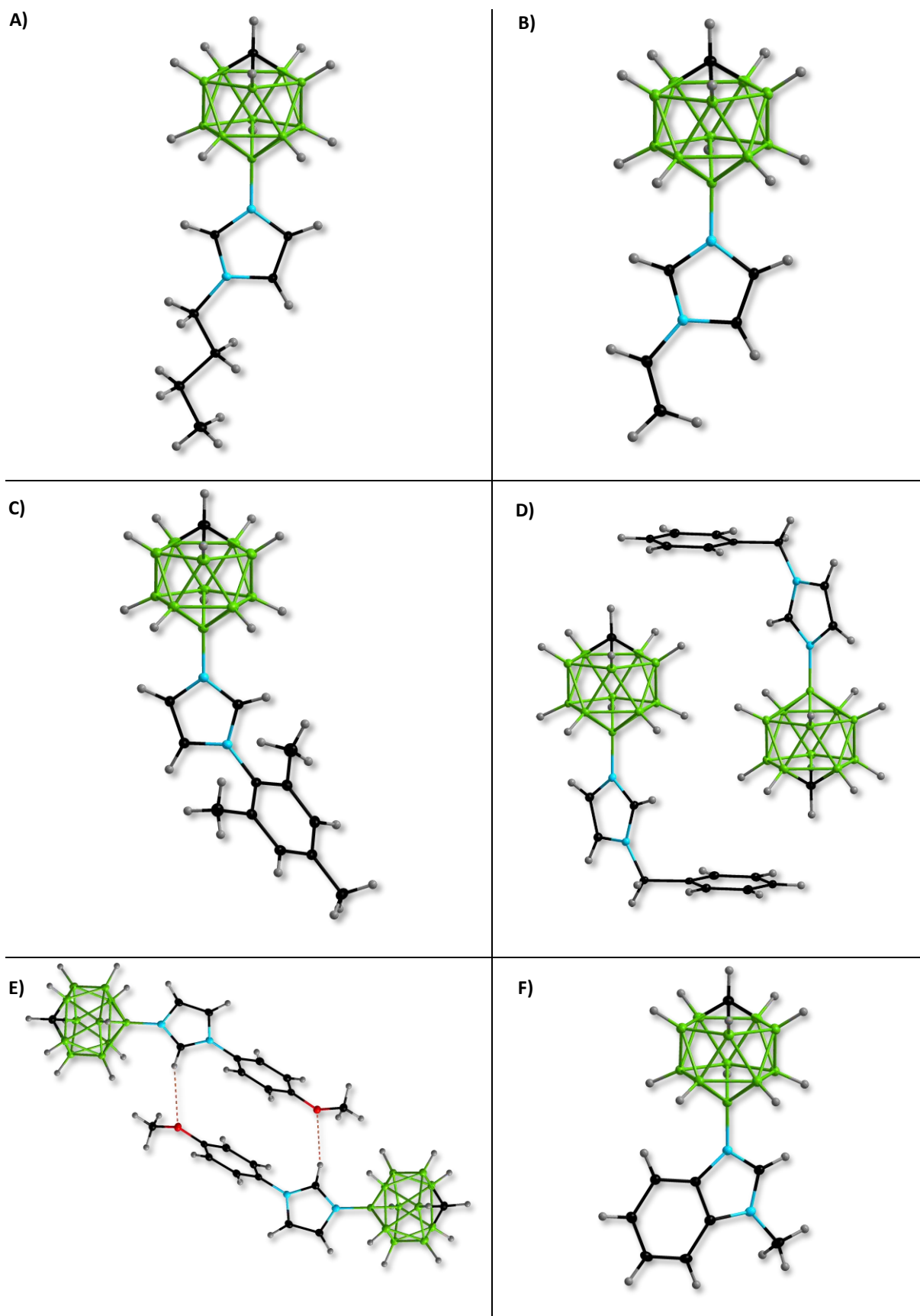


Abb. 3.2.5.3: Ausschnitte aus der Einkristallstrukturanalyse von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ für R = Butyl (A, Ausschnitt aus Elementarzelle), Vinyl (B, Ausschnitt aus Elementarzelle), Mesityl (C, Ausschnitt aus der Elementarzelle) und Benzyl (D, Elementarzelle) und *p*-Methoxyphenyl (E, Ausschnitt aus der Elementarzelle) sowie 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (F, Ausschnitt aus der Elementarzelle).

Für 7-(3-(*para*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**K**) konnte eine Kristallstruktur in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten werden.

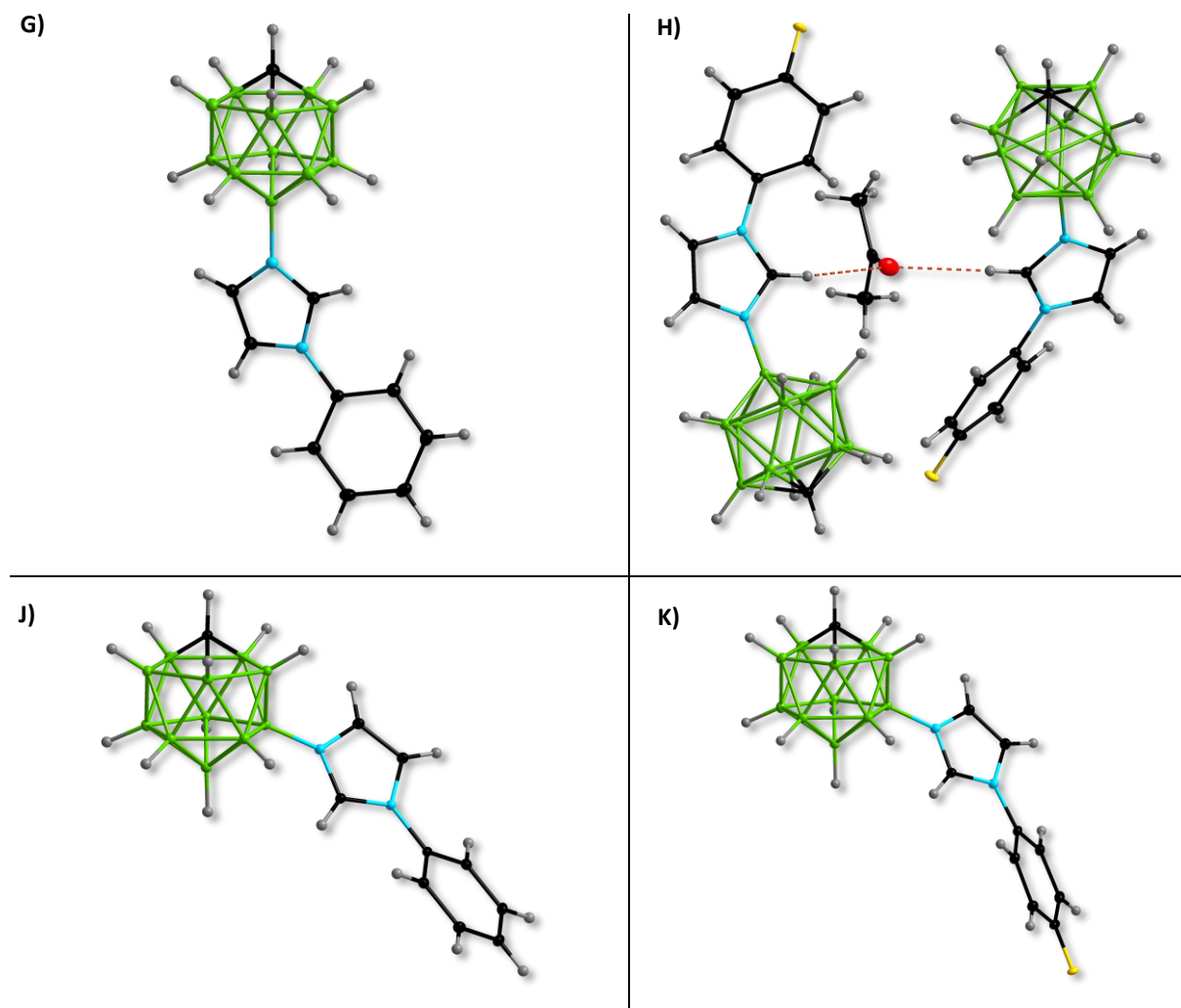


Abb. 3.2.5.4: Molekülstrukturen aus der Einkristallstrukturanalyse von 7 und 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**G, J**) sowie 7 und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (**H, K**).

In Tabelle 3.2.5.2 sind die experimentellen und berechneten Bindungsparameter aller in Abbildung 3.2.5.3 dargestellten Verbindungen der Form 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (mit R = Butyl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl, Mesityl, Benzyl) und 12-(3-Methylbenzimidazolyl) aufgelistet. In Tabelle 3.2.5.3 sind ausgewählte experimentelle und theoretische Bindungsparameter für 7- und 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7- und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ aufgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3.2.5.2: Bindungslängen^[b] von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (mit R = Butyl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl, Mesityl, Benzyl) und 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

$\tilde{\nu}$	12-(3-Butylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		12-(3-Vinylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		12-(3-(<i>p</i> -Methoxyphenyl)-imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	
	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]
<i>d</i> (B–N)	1.530(2)	1.545	1.529(2)	1.526	1.528(2)	1.545
<i>d</i> (B12–B(7–11))	1.775(2)	1.768	1.775(2)	1.787	1.775(3)	1.768
<i>d</i> (B–B _{unterer Borring})	1.794(2)	1.797	1.795(2)	1.792	1.798(3)	1.797
<i>d</i> (B–B _{oberer Borring})	1.782(3)	1.784	1.783(2)	1.780	1.782(3)	1.785
<i>d</i> (C1–B(2–6))	1.708(2)	1.707	1.707(2)	1.706	1.706(3)	1.706
<i>d</i> (N1–C2)	1.332(2)	1.345	1.328(1)	1.362	1.332(2)	1.329
<i>d</i> (C2–N3)	1.330(2)	1.330	1.338(1)	1.392	1.335(2)	1.348
<i>d</i> (N3–C4)	1.376(2)	1.343	1.384(1)	1.398	1.381(2)	1.388
<i>d</i> (C4=C5)	1.357(2)	1.384	1.350(2)	1.351	1.349(2)	1.361
<i>d</i> (C5–N1)	1.376(2)	1.362	1.387(1)	1.396	1.380(2)	1.381
<i>d</i> (N3–C _{Methyl})	1.484(2)	1.380	1.427(1)	1.393	1.434(2)	1.434
\sphericalangle (B12–N1–C2)	126.0(1)	125.2	126.0(1)	125.4	125.9(1)	125.6
\sphericalangle (B12–N1–C5)	126.8(1)	129.2	126.7(1)	123.0	126.4(1)	126.7

$\tilde{\nu}$	12-(3-Mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		12-(3-Benzylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		12-(3-Methylbenzimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	
	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]
<i>d</i> (B–N)	1.528(2)	1.545	1.531(2)	1.546	1.533(2)	1.551
<i>d</i> (B12–B(7–11))	1.769(2)	1.768	1.775(2)	1.768	1.704(2)	1.773
<i>d</i> (B–B _{unterer Borring})	1.794(2)	1.797	1.794(2)	1.797	1.778(2)	1.796
<i>d</i> (B–B _{oberer Borring})	1.782(2)	1.784	1.781(2)	1.784	1.795(2)	1.783
<i>d</i> (C1–B(2–6))	1.708(2)	1.707	1.707(2)	1.706	1.777(2)	1.706
<i>d</i> (N1–C2)	1.330(2)	1.329	1.327(2)	1.328	1.333(2)	1.326
<i>d</i> (C2=N3)	1.336(2)	1.346	1.342(2)	1.349	1.331(2)	1.344
<i>d</i> (N3–C4)	1.380(2)	1.387	1.383(2)	1.388	1.389(2)	1.392
<i>d</i> (C4=C5)	1.351(2)	1.361	1.350(2)	1.361	1.395(2)	1.406
<i>d</i> (C5–N1)	1.378(2)	1.382	1.381(2)	1.382	1.401(2)	1.400
<i>d</i> (N3–C _{Alkyl/Aryl})	1.447(1)	1.446	1.482(2)	1.434	1.462(2)	1.457
\sphericalangle (B12–N1–C2)	125.6(1)	125.3	126.5(1)	125.4	124.4(1)	123.3
\sphericalangle (B12–N1–C5)	126.7(1)	127.0	126.1(1)	127.1	129.0(1)	129.9

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]. [c] Durchschnittswerte.

Tab. 3.2.5.3: Bindungslängen^[b] von 7- und 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Phenyl, *p*-Fluorphenyl).

$\tilde{\nu}$	12-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)-imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		7-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)-imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		12-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁		7-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	
	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]
<i>d</i> (B–N)	1.531(1)	1.546	1.528(2)	1.544	1.533(2)	1.546	1.528(2)	1.544
<i>d</i> (B12–B(7–11))	1.772(2)	1.768	1.784(2)	1.782	1.774(2)	1.768	1.787(2)	1.776
<i>d</i> (B–B _{unterer Borring})	1.797(2)	1.797	1.781(2)	1.782	1.798(2)	1.797	1.783(2)	1.782
<i>d</i> (B–B _{oberer Borring})	1.781(2)	1.785	1.782(2)	1.782	1.781(2)	1.784	1.781(2)	1.782
<i>d</i> (C1–B(2–6))	1.706(2)	1.707	1.708(2)	1.706	1.707(2)	1.707	1.708(2)	1.706
<i>d</i> (N1–C2)	1.329(1)	1.327	1.328(2)	1.328	1.327(2)	1.328	1.330(2)	1.328
<i>d</i> (C2–N3)	1.342(1)	1.349	1.339(2)	1.348	1.342(2)	1.349	1.344(2)	1.348
<i>d</i> (N3–C4)	1.383(1)	1.389	1.385(2)	1.388	1.383(2)	1.388	1.384(2)	1.388
<i>d</i> (C4=C5)	1.351(1)	1.361	1.351(2)	1.361	1.350(2)	1.361	1.354(2)	1.361
<i>d</i> (C5–N1)	1.383(1)	1.381	1.384(2)	1.382	1.381(2)	1.382	1.382(2)	1.382
<i>d</i> (N3–C _{Aryl})	1.437(1)	1.433	1.436(1)	1.434	1.439(2)	1.434	1.439(2)	1.434
\sphericalangle (B12–N1–C2)	125.8(1)	125.2	123.4(1)	125.0	126.0(1)	125.2	124.8(1)	125.1
\sphericalangle (B12–N1–C5)	126.3(1)	126.9	129.1(1)	127.2	126.2(1)	127.1	127.3(1)	127.2

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]. [c] Durchschnittswerte.

Die Bindungsabstände $d(\text{N1}-\text{C2}) = 1.335(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{C2}-\text{N3}) = 1.335(1) \text{ \AA}$ von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sind vergleichbar mit den Bindungsabständen der übrigen Derivate 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (mit R = Butyl, Vinyl, *p*-Methoxyphenyl, Mesityl, Benzyl, Phenyl, *p*-Fluorphenyl) und weisen keine nennenswerten Unterschiede auf ($d(\text{N1}-\text{C2}) = 1.328(1)-1.333(2) \text{ \AA}$; $d(\text{C2}-\text{N3}) = 1.330(2)-1.342(1) \text{ \AA}$). Die Bindungsabstände sind auch bei diesen Imidazoliumderivaten etwas größer als in den literaturbekannten Verbindung [1,3-*H*₂-Imidazolium][BPh₄]-Acetonitril^[158] ($d_{\text{Hlm}}(\text{N1}-\text{C2}) = 1.305(3) \text{ \AA}$ und $d_{\text{Hlm}}(\text{C2}-\text{N3}) = 1.319(3) \text{ \AA}$) und [1-*H*-3-Methyl-imidazol][BPh₄]-Acetonitril^[158] ($d_{\text{Melm}}(\text{N1}-\text{C2}) = 1.314(7) \text{ \AA}$ und $d_{\text{Melm}}(\text{C2}-\text{N3}) = 1.319(6) \text{ \AA}$). Vergleichbare Tendenzen werden auch bei den 7-Isomeren 7-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (mit R = Methyl, *p*-Fluorphenyl, Phenyl) beobachtet. Die übrigen Bindungsabstände im Imidazolring carboranyl-funktionalisierter Imidazoliumsalze haben Werte zwischen $d(\text{N3}-\text{C4}) = 1.376(2)-1.385(2) \text{ \AA}$ (Ausnahme für 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁: $1.389(2) \text{ \AA}$), $d(\text{C4}-\text{C5}) = 1.349(2)-1.357(2) \text{ \AA}$ (Ausnahme für 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁: $1.395(2) \text{ \AA}$) und $d(\text{C5}-\text{N1}) = 1.376(2)-1.387(1) \text{ \AA}$ (Ausnahme für 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁: $1.401(2) \text{ \AA}$). Bei [1-*H*-3-Methyl-imidazol][BPh₄]-Acetonitril^[158] wurden Bindungsabstände von $d_{\text{Melm}}(\text{N3}-\text{C4}) = 1.350(6) \text{ \AA}$, $d_{\text{Melm}}(\text{C4}-\text{C5}) = 1.306(7) \text{ \AA}$ und $d_{\text{Melm}}(\text{C5}-\text{N1}) = 1.375(7) \text{ \AA}$ bestimmt. Insbesondere $d_{\text{Melm}}(\text{N3}-\text{C4})$ und $d_{\text{Melm}}(\text{C4}-\text{C5})$ sind dabei merklich kleiner als bei den in dieser Arbeit synthetisierten Imidazoliumderivate. Die übrigen aromatischen Bindungsabstände von [1,3-*H*₂-Imidazolium][BPh₄]-Acetonitril^[158] haben die Werte $d_{\text{Hlm}}(\text{N3}-\text{C4}) = 1.354(3) \text{ \AA}$, $d_{\text{Hlm}}(\text{C4}-\text{C5}) = 1.315(3) \text{ \AA}$ und $d_{\text{Hlm}}(\text{C5}-\text{N1}) = 1.361(3) \text{ \AA}$. Die durch einen Phenylsubstituenten am Stickstoffatom N3 und durch einen BPh₃-Substituenten am Stickstoffatom N1 funktionalisierte Imidazoliumverbindung 1-Ph₃B-12-Phenylimidazolium^[158] besitzt gegenüber 7- und 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ähnliche Bindungsparameter ($d_{\text{PhlmBPh4}}(\text{N1}-\text{C2}) = 1.326(2) \text{ \AA}$, $d_{\text{PhlmBPh4}}(\text{C2}-\text{N3}) = 1.345(2) \text{ \AA}$, $d_{\text{PhlmBPh4}}(\text{N3}-\text{C4}) = 1.381(2) \text{ \AA}$, $d_{\text{PhlmBPh4}}(\text{C4}-\text{C5}) = 1.342(3) \text{ \AA}$ und $d_{\text{PhlmBPh4}}(\text{C5}-\text{N1}) = 1.378(2) \text{ \AA}$), was insbesondere auf den Substituenten BPh₃ zurückzuführen ist, da dieser, wenn BPh₃ am Imidazol gebunden ist, eine negative Ladung aufweist und so die elektronische Umgebung ähnlich beeinflusst wie der {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster.

3.3 Unsymmetrische carboranyl-substituierte NHC-Liganden

3.3.1 Einleitung

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, werden NHCs üblicherweise durch Verwendung von starken Basen wie eine Kombination aus Natriumhydrid / Kalium-*tert*-butanolat, Natriumhydrid/Dimethylsulfoxid oder Kaliumhydrid ausgehend von Imidazoliumsalzen erhalten.^[104-106] Aber auch Basen wie Lithiumhexamethyldisilazid, Lithiumdiisopropylamid oder *n*-Butyllithium eignen sich zur Synthese von Carbenen.^[128] Grundsätzlich können die durch Deprotonierung von 1,3-Dialkyl/arylimidazoliumchloriden entstehenden Alkalihalogenidsalze durch Filtration entfernt werden. Da die meisten Carbene in unpolaren Lösemitteln gut löslich sind, ist eine Umkristallisation zur Aufreinigung nicht immer erste Wahl, funktioniert aber beispielsweise für IDipp.^[173] Aufgrund des ungeladenen Zustandes kann für typische Carbene in der Form 1,3-Dialkyl/arylimidazol-2-yliden auch die Sublimationstechnik zur Aufreinigung angewandt werden. Beispielsweise wird 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IME) bei 10^{-2} mBar und 150 °C destilliert und so von den Salzen abgetrennt.^[174] Im Falle von geladenen *N*-heterocyclischen Carbenen kann nicht mehr auf die Destillations- oder Sublimationsmethoden zurückgegriffen werden, jedoch ändert sich hier auch das Löslichkeitsverhalten. Lavallo *et al.* deprotonierten $[\text{HNMe}_3][1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-1-yl})\text{-imidazol}]$ mit Lithiumhexamethyldisilazid zum zweifach-negativ geladenen $[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-1-yl})\text{imidazol-2-yliden}]^{2-}$.^[128] Zur Aufreinigung wurden zunächst alle flüchtigen Bestandteile entfernt und anschließend die übrig gebliebenen organischen Reste mit Benzol ausgewaschen, während das dianionische Carben in Benzol unlöslich ist.^[128] Neutrale Carbenstufen führen bei Deprotonierung zu einfach geladenen Carbenen. Ein Beispiel hierfür ist das 1-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, welches durch Deprotonierung mit Lithiumhexamethyldisilazid zum monoanionischen Lithium-Carben $\text{Li}[1\text{-}(3\text{-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ reagiert. Auch hier wurde zunächst das Lösemittel (Tetrahydrofuran) im Feinvakuum entfernt und die verbliebenen organischen Bestandteile mit Diethylether ausgewaschen.^[170] Die in Kapitel 3.2 diskutierten Imidazolium-Salze sind ebenso zwitterionisch mit einer positiven Ladung im Imidazolring und einer negativen Ladung im Borcluster.

Im folgenden Kapitel werden die Synthesen von monoanionischen Carbenen ausgehend von ausgewählten Imidazolium-Salzen der Form X -(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ diskutiert ($X = 7$ und $R = \text{Me}$; $X = 12$ und $R = \text{Me, Ph, Bn, Mes, } p\text{-MeOPh}$).

3.3.2 Synthesen

Es wurden 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ($R = \text{Methyl, Mesityl, Phenyl, Benzyl}$ und p -Methoxyphenyl) sowie 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ zu N -heterocyclischen Carbenen umgesetzt. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.3.2.1 abgebildet.

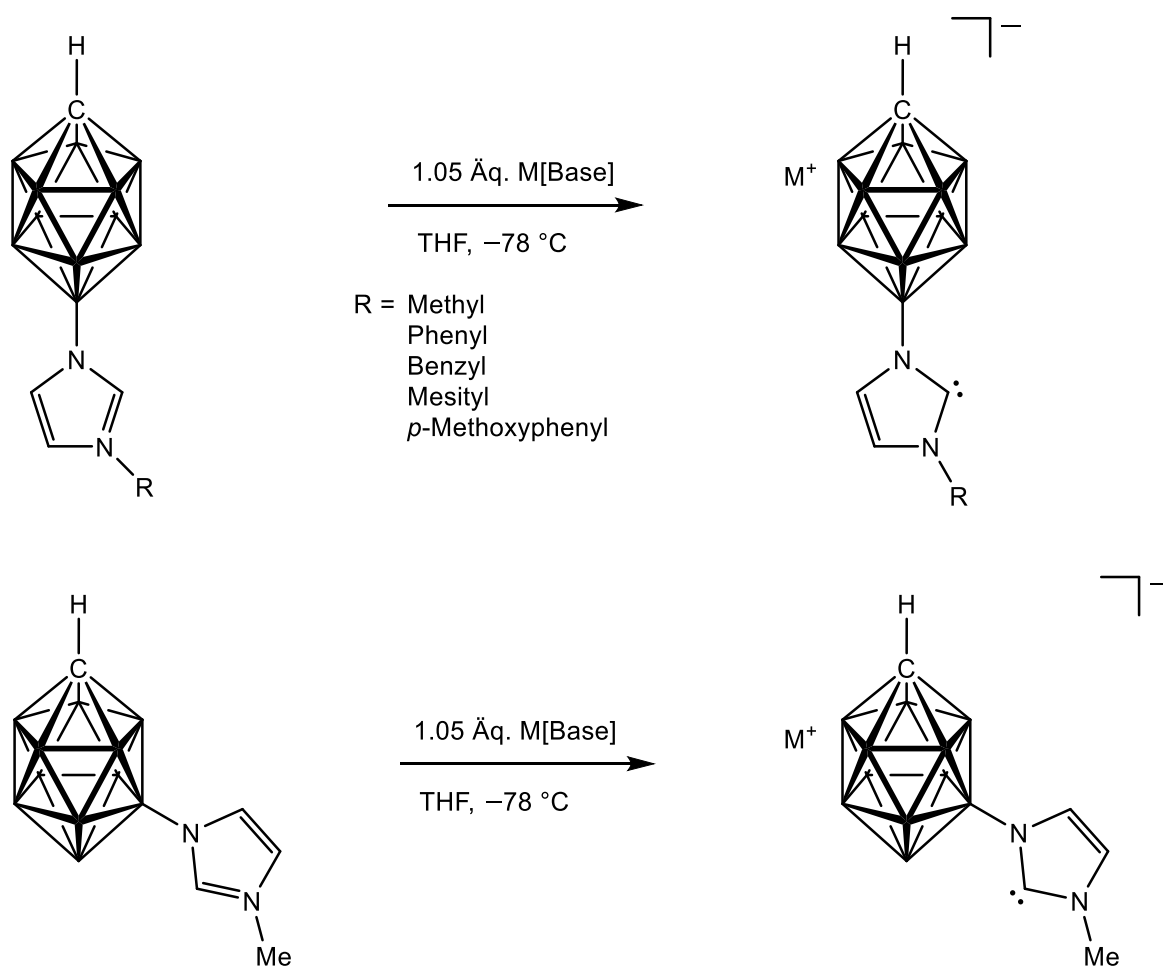


Abb. 3.3.2.1: Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese von carboranyl-substituierten N -heterocyclischen Carbenen für 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ($R = \text{Methyl, Phenyl, Benzyl, Mesityl, } p\text{-Methoxyphenyl}$) und 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Zur Herstellung eines sauberen Carbens wurde in allen Fällen als Base *n*-Butyllithium verwendet. Um in 50 mg-Ansätzen (ca. 0.25 mmol) 1.05 Äquivalente an Base zugeben zu können, wurde eine 2.5-molare Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan auf das 10-fache Volumen verdünnt. Die 0.25-molare Lösung konnte anschließend im 1 mL-Maßstab gehandelt und mit den Imidazoliumsalzen zu den Carbenen umgesetzt werden. Hierzu wurde das Imidazoliumsalz in Tetrahydrofuran vorgelegt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-Butyllithium zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösemittel im Feinvakuum entfernt. Der Feststoff wurde über Nacht getrocknet und zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung in d_8 -Toluol gelöst. Vorteil der Deprotonierung mit *n*-Butyllithium ist die schnelle Reaktionszeit. Anhand von ^{11}B -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen konnte bereits unmittelbar nach der Zugabe der Base ein vollständiger Umsatz erzielt werden. (siehe Abbildung 3.3.2.2) Die Umsetzung von 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit Lithiumhexamethyldisilazid

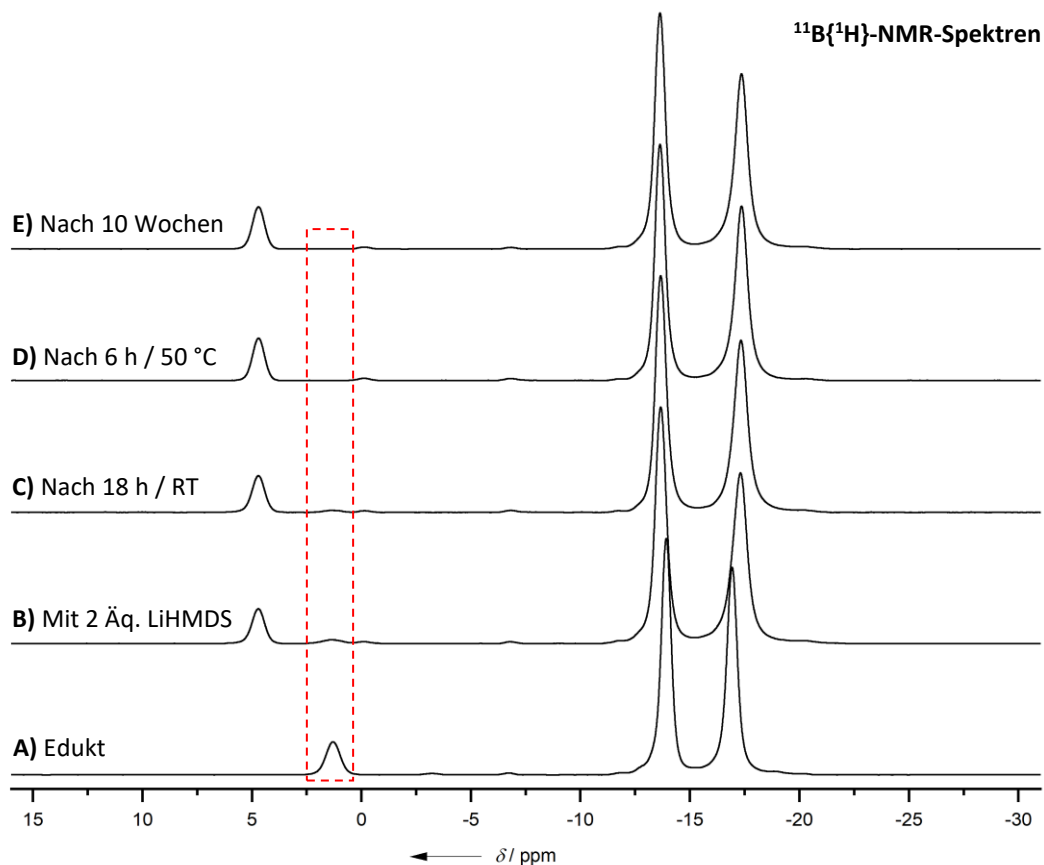


Abb. 3.3.2.2: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die Deprotonierung von 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit LiHMDS: Edukt (A), direkt nach Zugabe der Base (B), nach 18 Stunden (C) und nach 6 Stunden bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (D) sowie nach 10 Wochen Standzeit in Lösung (E, Stabilitätstest in Lösung).

führte zu einer Umsetzung von 87% (Spektrum B), nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur konnte ein Umsatz von 94 % detektiert werden (Spektrum C). Ein vollständiger Umsatz wurde nach weiteren 6 Stunden bei 50 °C erzielt (Spektrum D).

Das carboranyl-substituierte Carben $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ weist generell in Lösung eine moderate bis gute Stabilität auf. NMR-spektroskopisch konnte auch nach mehreren Wochen keine Zersetzung des Carbens in Lösung beobachtet werden (siehe Abb. 3.3.2.2, Spektrum E). Es ist mit mehreren Methoden versucht worden das Carben zu reinigen. Eine Aufreinigung des Carbens und Entfernen von Hexamethyldisilazan durch Waschen des Rohprodukts mit Hexan, Toluol oder Benzol führte zu keinem erfolgreichen Ergebnis, da das Carben in Benzol und Toluol vollständig und in Hexan zum Teil gelöst werden kann. Da Hexamethyldisilazan einen Siedepunkt von 127 °C besitzt, wurde als zweites versucht, die protonierte Base (HHMDS) im Feinvakuum bei 120 °C zu entfernen, dies führte allerdings auch nicht zum gewünschten sauberen Carben. Das Carben ist auch mit Natriumhydrid und Kalium-*tert*-butanolat hergestellt worden. Die Deprotonierung mit Natriumhydrid ist gegenüber Lithiumhexamethyldisilazid weniger effektiv. Zum einen können die Salze vom monoanionischen Carben $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ auch nicht durch andere Lösemittel entfernt werden, zum anderen muss 24–48 Stunden bei 60 °C erhitzt werden, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. In Tabelle 3.3.2.1 sind die einzelnen Ergebnisse für die Isolierungsversuche von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ zusammengefasst.

Tab. 3.3.2.1: Deprotonierungs- und Isolierungsmethoden zum Carben $\text{Li}[7/12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

Base	Lösemittel	Temperatur	Reaktionszeit	Erfolgreicher Umsatz?	Isolierungsmethode	Erfolgreiche Isolierung?
2 Äq. LiHMDS	THF	50 °C	15–23 h	Ja	Auswaschen der organischen Bestandteile mit Hexan, Benzol oder Toluol ^[a]	Nein
2 Äq. LiHMDS	THF	50 °C	15–23 h	Ja	Entfernen von HHMDS ^[b] durch Erhitzen bei 120 °C im Vakuum	Nein
1.1 Äq. NaH / 0.05 Äq. KOtBu	THF	60–70 °C	22–44 h	Ja	Entfernen von NaH und KOtBu durch Filtration	Nein
1.0–1.05 Äq. <i>n</i>BuLi	THF	–78 °C → RT	1 h	Ja	Entfernen von Butan im Feinvakuum	Ja

[a] Produkt ist in Benzol und Toluol vollständig und in Hexan zum Teil löslich. [b] Hexamethyldisilazan.

3.3.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.3.3.1 NMR-spektroskopische Untersuchung

Untersucht wurden die Carbene $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (R = Methyl, Mesityl, Phenyl, Benzyl und *p*-Methoxyphenyl) (i. F. abgekürzt mit $\text{LiNHC}^{12\text{BA}(\text{alkyl}/\text{Aryl})}$) sowie $7\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ (i. F. abgekürzt mit $\text{LiNHC}^{7\text{BMe}}$). Alle $\{closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\}$ -Imidazol-2-yliden-1-yl-Derivate wurden ^1H -, ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N und ^7Li -NMR-spektroskopisch untersucht. Für die chemischen Verschiebungen der Boratome der Carbene untereinander ergeben sich keine nennenswerten Unterschiede. In Abbildung 3.3.3.1 ist beispielhaft für alle $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{LiNHC}^{12\text{BMe}}$ dargestellt. Im Vergleich dazu sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{LiNHC}^{7\text{BMe}}$ sowie der protonierten Carbovorstufen 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ dargestellt.

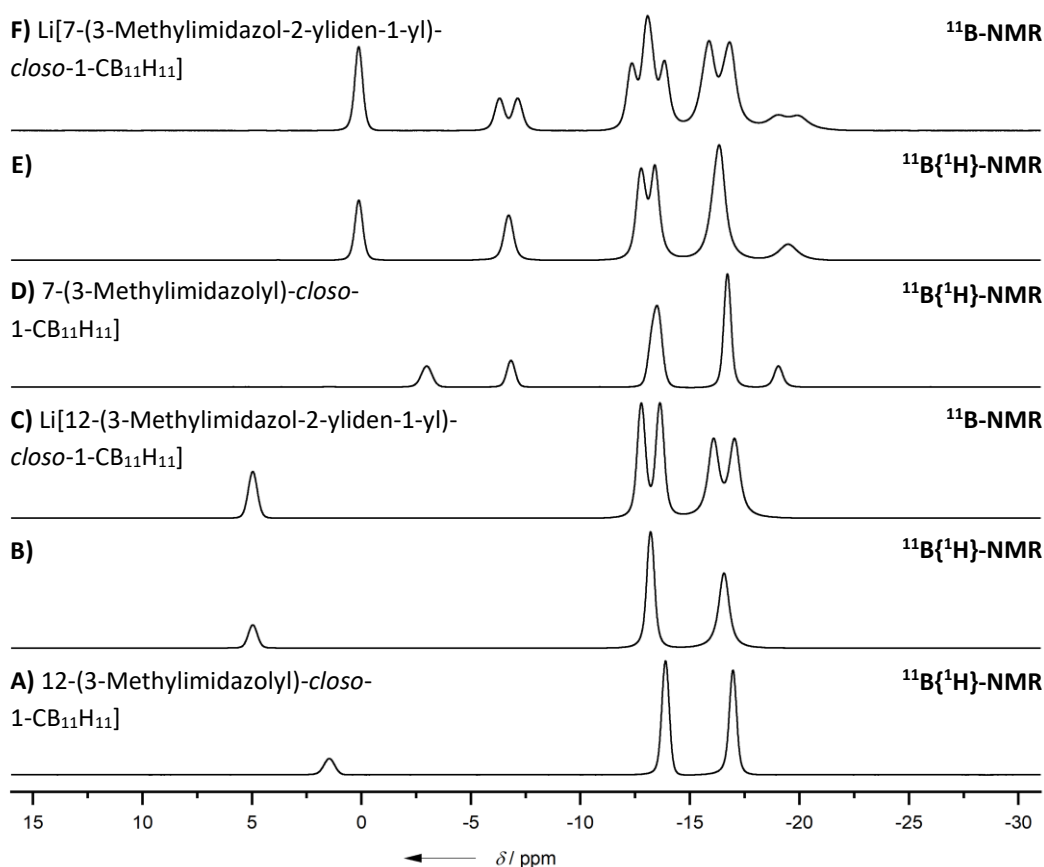


Abb. 3.3.3.1: ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die NHCs $\text{Li}[7\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (E–F) und $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (B–C) und die Edukte 7- (D) und 12-(3-Methylimidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ (A).

In Tabelle 3.3.3.1 sind die experimentellen und theoretischen Daten der chemischen Verschiebungen der Boratomkerne dargestellt. Die Signale wurden anhand von $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektroskopie zugeordnet. Darüber hinaus sind die berechneten und experimentellen NMR-Daten der Wasserstoffatome des Imidazol-2-yliden-Ringes aufgeführt.

Tab. 3.3.3.1: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] chemische Verschiebungen von Li[12-(3-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (R = Methyl, Phenyl, *p*-Methoxyphenyl, Benzyl, Mesityl) sowie Li[7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁].^[b,c]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$					$\delta(^{11}\text{B})$				
	HC _m 5	HC _m 4	B12	B2+3	B4+6	B5	B7	B8+11	B9+10	
Li[12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	7.08	6.25	4.97	-16.57	-16.57	-16.57	-13.20	-13.20	-13.20	
	7.37	6.73	1.70	-19.53	-19.53	-19.53	-16.21	-16.21	-16.21	
Mit Lösemittel-	THF	7.33	7.00	2.59	-20.10	-20.10	-20.10	-16.05	-16.05	-16.05
	korrektur	Toluol	7.40	6.72	1.62	-19.63	-19.63	-19.63	-16.15	-16.15
Li[12-(3-Phenylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	7.25 ^[d]	6.67 ^[d]	4.88	-16.37	-16.37	-16.37	-13.15	-13.15	-13.15	
	7.49	7.08	1.71	-19.29	-19.29	-19.29	-16.12	-16.12	-16.12	
Mit Lösemittel-	THF	7.40	7.29	2.55	-20.01	-20.01	-20.01	-15.93	-15.93	-15.93
	korrektur	Toluol	7.44	7.23	2.14	-19.80	-19.80	-19.80	-16.02	-16.02
Li[12-(3-Benzylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	7.17	6.24	4.94	-16.42	-16.42	-16.42	-13.14	-13.14	-13.14	
	7.44	6.68	1.80	-19.45	-19.45	-19.45	-16.13	-16.13	-16.13	
Mit Lösemittel-	THF	7.36	6.77	2.64	-20.04	-20.04	-20.04	-15.99	-15.99	-15.99
	korrektur	Toluol	7.34	6.71	2.24	-19.83	-19.83	-19.83	-16.03	-16.03
Li[12-(3-(<i>p</i> -MeOPh)imidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	7.28 ^[d]	6.65 ^[d]	4.90	-16.34	-16.34	-16.34	-13.13	-13.13	-13.13	
Li[12-(3-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	7.27 ^[d]	6.22 ^[d]	5.03	-16.46	-16.46	-16.46	-13.07	-13.07	-13.07	
Li[7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	7.21	6.29	-6.72	-16.33	-16.33	-19.47	0.13	-12.77	-13.39	
7.58	6.83	-12.13	-19.63	-19.63	-21.48	-3.85	-14.79	-16.58		
Mit Lösemittel-	THF	7.54	7.08	-10.67	-19.48	-19.74	-22.55	-2.59	-14.57	-17.20
	korrektur	Toluol	7.55	6.98	-11.30	-19.59	-19.47	-22.14	-3.13	-14.57

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] gemessen in d₈-Toluol.

Das Signal für das antipodale Boratom wird durch Deprotonierung der Imidazolium-Salze zu höheren Frequenzen verschoben und wird erwartungsgemäß nicht in Dubletts aufgespalten. Für das Carben LiNHC^{12BMe} wird das Signal um 3.5 ppm zu 5.0 ppm verschoben. Beim 7-Isomer beträgt die Differenz zwischen dem Carben und der Carbenvorstufe 3.1 ppm ($\delta(\text{B7}) = 0.1$ ppm). Für das 12-Isomer werden die Signale der Boratomkerne B7–11 um 0.7 ppm zu höheren Frequenzen verschoben und für B2–6 um 0.3 ppm. Die Kopplungskonstante ändert sich gegenüber der Carbenvorstufe nicht nennenswert. Beim 7-Isomer können ähnliche Tendenzen beobachtet werden, es sind aber auch Unterschiede zu erkennen. So wird das Signal für die zu B7 nächsten Boratomkerne B12 von -6.8 ppm zu -6.7 ppm und B8+11 von -13.1 ppm zu -12.8 ppm verschoben. Die von B7 weiter entfernten Boratome B9+10 werden ebenfalls um 0.3 ppm zu höheren Frequenzen verschoben. Im Gegensatz zum 12-Isomer werden die Signale B2+3/4+6 stärker zu höheren und das Signal B5 sogar zu

niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben ($\delta(B5)$: $-18.0 \text{ ppm} \rightarrow -19.5 \text{ ppm}$; $\delta(B2+3/4+6)$: $-16.7 \text{ ppm} \rightarrow -16.3 \text{ ppm}$). Auffallend ist die starke Verbreiterung des Signals für den Boratomkern B5. Die Verbreiterung der Signale kann auch für die übrigen Boratomkerne beobachtet werden, ist allerdings weniger ausgeprägt. Die ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der weiteren Carbene $\text{Li}[12-(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (R = Mesityl, Phenyl, Benzyl und *p*-Methoxyphenyl) befinden sich im Anhang in Kapitel 9.6. Bei Deprotonierungsstudien bei $12\text{-H}_3\text{N-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ nach Finze *et al.* mit einem Äquivalent einer starken Base wurde für das antipodale Boratom eine Verschiebung des Signals von -1.8 ppm zu 4.6 ppm beobachtet.^[138] Bei den clusterfunktionalisierten Imidazoliumderivate ist der Effekt mit ca. 3.5 ppm Differenz wesentlich geringer. In Abbildung 3.3.3.2 sind die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren aller Carbenverbindungen dargestellt. Bei allen Carbenverbindungen können THF-Moleküle beobachtet werden, die an das Lithiumatom koordinieren (siehe Kapitel 3.3.3.2). Für die Carbene $\text{Li}[12-(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit R = *p*-Methoxyphenyl und Mesityl werden drei THF-Moleküle beobachtet, für die übrigen Carbene

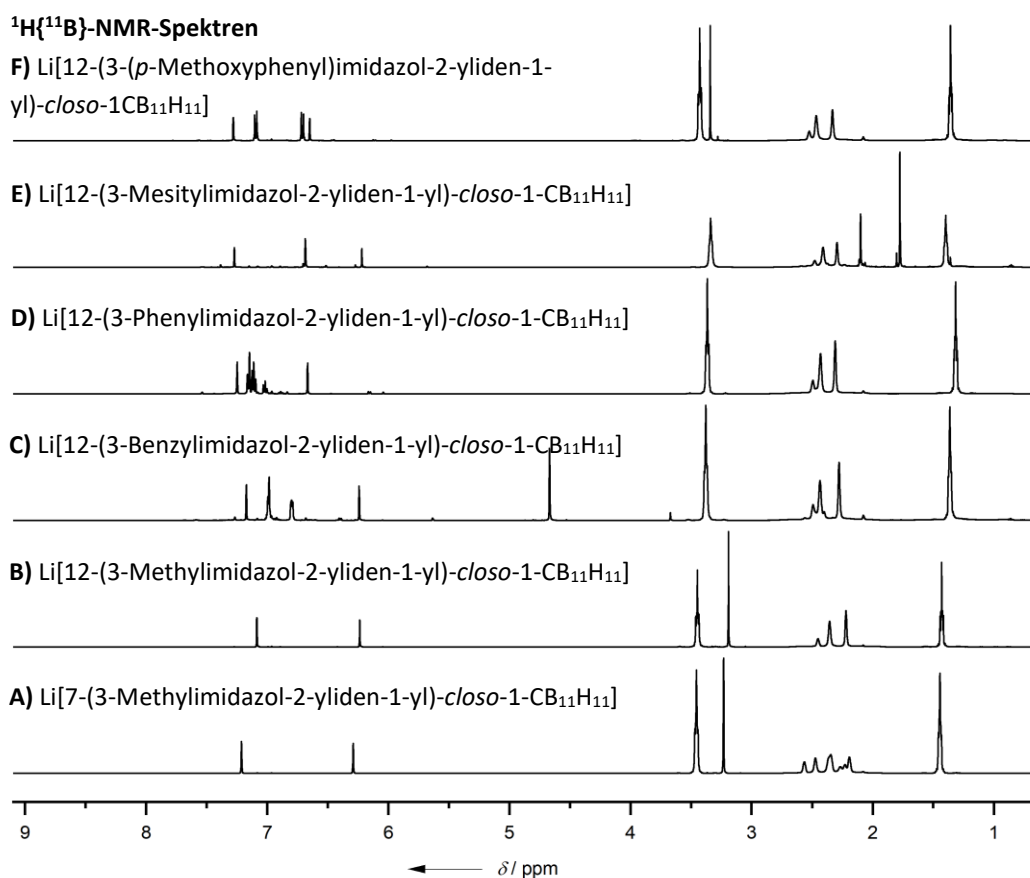


Abb. 3.3.3.2: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von $\text{Li}[12-(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (R = Methyl (B), Benzyl (C), Phenyl (D), Mesityl (E) und *p*-Methoxyphenyl (F)) sowie $7\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ (A).

koordinieren jeweils zwei THF-Moleküle an das Lithiumkation. Besonders auffallend ist die große Differenz der chemischen Verschiebungen von $\text{HC}_{\text{Im}4}$ und $\text{HC}_{\text{Im}5}$ für $\text{R} = \text{Mesityl}$ ($\Delta\delta=1.05$ ppm). Die Signale können bei 7.27 ppm und 6.22 ppm beobachtet werden. Für $\text{R} = \text{Benzyl}$ sowie $\text{LiNHC}^{12\text{BMe}}$ beträgt die Differenz $\Delta\delta=0.92\text{--}0.93$ ppm. $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Phenylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ sowie die Verbindung mit $\text{R} = p\text{-Methoxyphenyl}$ weisen die geringste Differenz ($\Delta\delta=0.57\text{--}0.63$ ppm) auf. Die Methoxyfunktion erhöht die Differenz um 0.06 ppm. $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ lässt sich nach $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Benzylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ einordnen ($\Delta\delta=0.83$ ppm). Die chemischen Verschiebungen von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ werden entsprechend in der Reihe für $\text{R} = p\text{-Methoxyphenyl}$ über Mesityl, Phenyl und Benzyl bis zu Methyl zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was auf den geringeren Elektronenzug zurückzuführen ist (siehe Anordnung in Abbildung 3.3.3.2). Diese gleiche Tendenz lässt sich auch bei den chemischen Verschiebungen der an den Boratomen gebundenen Wasserstoffatomen feststellen. In der Tabelle 3.3.3.2 sind weitere ausgewählte berechnete und theoretische chemische Verschiebungen für $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\cdot x\text{THF}$ ($x = 2 / \text{R} = \text{Methyl, Phenyl, Benzyl}$; $x = 3 / \text{R} = \text{Mesityl, } p\text{-Methoxyphenyl}$) und $\text{Li}[7\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]\cdot 2\text{THF}$ aufgeführt.

Tab. 3.3.3.2: Fortsetzung zu Tabelle 3.3.3.1 – Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] chemische Verschiebungen von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($\text{R} = \text{Methyl, Phenyl, } p\text{-Methoxyphenyl, Benzyl, Mesityl}$) sowie $\text{Li}[7\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.^[b,c]

Verbindung	$\delta(^7\text{Li})$	$\delta(^{13}\text{C}(^1\text{H}))$				$\delta(^1\text{H})$				
	C...Li	C _{m2}	C _{m5}	C _{m4}	HC _{THF}	H _{cluster}	H _{B2-6}	H _{B7-11}	HC _{THF}	
$\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$	0.72	197.7	124.6	119.4	3.46	2.45	2.43	2.22	1.45	
	1.41	206.46	132.88	120.97	4.10	2.17	2.09	1.93	1.96	
Mit Lösemittel-	THF	2.09	208.62	130.68	123.42	4.03	2.34	1.96	2.03	1.99
	korrektur	Toluol	1.56	205.91	133.48	120.71	4.05	2.17	2.08	1.95
$\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Phenylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$	0.79	197.7	125.8	121.7	3.37	2.49	2.43	2.31	1.32	
	0.46	207.34	132.68	120.89	3.99	2.21	2.13	2.01	1.89	
Mit Lösemittel-	THF	2.24	209.53	131.25	123.74	3.90	2.39	2.01	2.10	1.86
	korrektur	Toluol	1.82	208.45	131.59	122.50	3.99	2.33	2.06	2.06
$\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Benzylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$	0.69	197.9	125.2	119.0	3.38	2.49	2.44	2.28	1.37	
	1.55	207.31	133.01	121.15	3.91	2.20	1.98	2.12	1.92	
Mit Lösemittel-	THF	2.11	209.90	130.86	122.65	4.04	2.37	2.00	2.10	1.99
	korrektur	Toluol	1.59	208.71	131.98	121.95	4.05	2.32	2.06	2.05
$\text{Li}[12\text{-}(3\text{-}(p\text{-MeOPh})\text{imidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$	0.81	197.1	125.7 ^[d]	118.0 ^[d]	3.43	2.53	2.47	2.33	1.36	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
$\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$	0.44	198.5	124.8 ^[d]	119.6 ^[d]	3.34	2.47	2.41	2.30	1.40	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
$\text{Li}[7\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$	0.76	198.5	124.8	119.7	3.23	2.57	2.47–2.19	-	1.45	
	1.44	208.23	132.35	121.36	3.99	2.29	2.42–1.36	-	1.95	
Mit Lösemittel-	THF	2.14	209.90	130.31	132.74	4.02	2.45	2.45–1.75	1.97	
	korrektur	Toluol	1.77	209.07	131.08	122.78	4.00	2.40	2.41–1.77	1.96

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] gemessen in $d_8\text{-Toluol}$. [d] Die Zuordnung von $\text{HC}_{\text{m}4}$ und $\text{HC}_{\text{m}5}$ zum jeweiligen Signal war anhand $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-}^1\text{H-HMBC-NMR}$ nicht möglich.

In Abbildung 3.3.3.3 sind die ^{13}C -NMR-Spektren im $\text{C}_{\text{Im}2}$ -Bereich sowie die ^7Li -NMR-Spektren dargestellt.

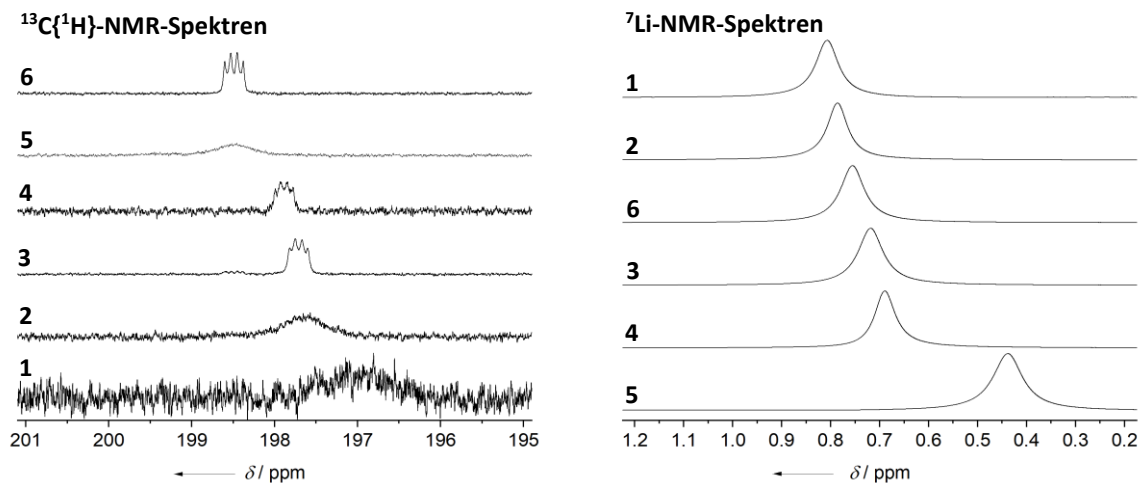


Abb. 3.3.3.3: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (links) und ^7Li -NMR-Spektren (rechts) von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (R = Mesityl (5), Benzyl (4), Methyl (3), Phenyl (2), *p*-Methoxyphenyl (1)) sowie von $\text{Li}[7\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (6).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal für den $\text{C}_{\text{Im}2}$ -Kohlenstoffatomkern von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-}(p\text{-Methoxyphenyl})\text{imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ nur sehr schlecht aufgelöst ($\delta(\text{HC}_{\text{Im}2}\text{-MeOPh}) = 197.1$ ppm). Die Signale der Carbene werden für die Substituenten der 12-Isomere *p*-Methoxyphenyl über Phenyl, Methyl, Benzyl nach Mesityl zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ($\delta(\text{HC}_{\text{Im}2}\text{-Ph}) = 198.5$ ppm). Das Signal für den $\text{C}_{\text{Im}2}$ -Kohlenstoffatomkern von $\text{Li}[7\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ kann ebenso bei 198.5 ppm beobachtet werden. Nur die $\text{C}_{\text{Im}2}$ -Signale für die 7- und 12-Isomere der methylierten Carbene und $\text{Li}[7\text{-}(3\text{-Benzylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ weisen eine Kopplung auf, die der Kopplung $^1J\{^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}\}$ entspricht und aufgrund des Kernspins von $\frac{3}{2}$ für das Boratom in ein Quartett resultiert. Die Kopplungskonstanten liegen in einem Bereich von 9.6–10.7 Hz. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen von $\text{Li}[X\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($X = 7, 12$) konnte mittels $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR-Messung die im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtete Kopplung zum antipodalen Boratom bestätigt werden. Durch die ^{11}B -Breitbandentkopplung wurde für die Kohlenstoffatomkerne $\text{C}_{\text{Im}2}$ ein Singulett beobachtet. Für die literaturbekannte Verbindung $\text{Li}[1\text{-}(3\text{-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ wird das Carbenkohlenstoffatom bei 199.9 ppm^[175] beobachtet und deckt sich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten für die chemischen Verschiebungen carboranyl-substituierter NHCs. Im Vergleich zu $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ weist das 1-

Isomer zu höheren Resonanzfrequenzen verschobene Signale auf ($\delta(\text{HC}_{\text{im}4}) = 7.40 \text{ ppm}$; $\delta(\text{HC}_{\text{im}5}) = 6.98 \text{ ppm}$), was erneut auf den $-I$ -Effekt des am Clusterkohlenstoff funktionalisierten $\{c\text{loso-1-CB}_{11}\}$ -Clusters zurückzuführen ist. Das Signal für das Carbenkohlenstoffatom $\text{C}_{\text{im}2}$ der NHCs 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden und 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden kann bei 215.2 ppm und 219.7 ppm beobachtet werden.^[176] Der Unterschied bei den negativ geladenen carboranyl-substituierten NHCs liegt an der Koordination von Li^+ an das Carbenkohlenstoffatom, wodurch die Elektronendichte am Carbenkohlenstoffatom erhöht wird und daher der Kohlenstoffatomkern stärker abgeschirmt wird. Der $+I$ -Effekt des $\{c\text{loso-1-CB}_{11}\}$ -Clusters trägt nur sehr unwesentlich zur Änderung der chemischen Verschiebung bei, da auch bei Lavallos Verbindung $\text{Li}[1-(3\text{-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}c\text{loso-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ähnliche Werte (jedoch bei um 1.5 ppm höheren Werten) beobachtet werden.^[175]

Im ^7Li -NMR-Spektrum ist das zu niedrigsten Frequenzen verschobene Signal für das Mesityl-substituierte Carben zu beobachten. Für $\text{Li}[12-(3\text{-Benzylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}c\text{loso-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ kann das Signal für den Lithiumatomkern bei um 0.2 ppm höheren Frequenzen beobachtet werden. Dieser Trend setzt sich – allerdings in kleineren Schritten von 0.03–0.04 ppm- von $\text{R} = \text{Benzyl}$ über Methyl und Phenyl nach p -Methoxyphenyl fort. Die experimentellen und theoretischen chemischen Verschiebungen für den Lithiumatomkern im ^7Li -NMR-Spektrum und für den $\text{C}_{\text{im}2}$ -Kohlenstoffatomkern können der Tabelle 3.3.3.1 entnommen werden. Die übrigen Signale weisen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Besonderheiten auf und konnten über $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC- und HMBC-NMR-Spektroskopie sowie DEPT-135 Spektren den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die vollständig abgebildeten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sowie dazugehörigen 2D-NMR-Spektren aller in diesem Kapitel diskutierten Carbene befinden sich im Anhang in Kapitel 9.6.

3.3.3.2 DOSY-Messungen von $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ und $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{7\text{BMe}}$

Für die beiden Carbene $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ und $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ wurde jeweils ein ^1H -DOSY-NMR-Spektrum aufgenommen. Die NMR-Spektren sind in Abbildung 3.3.3.4 dargestellt.

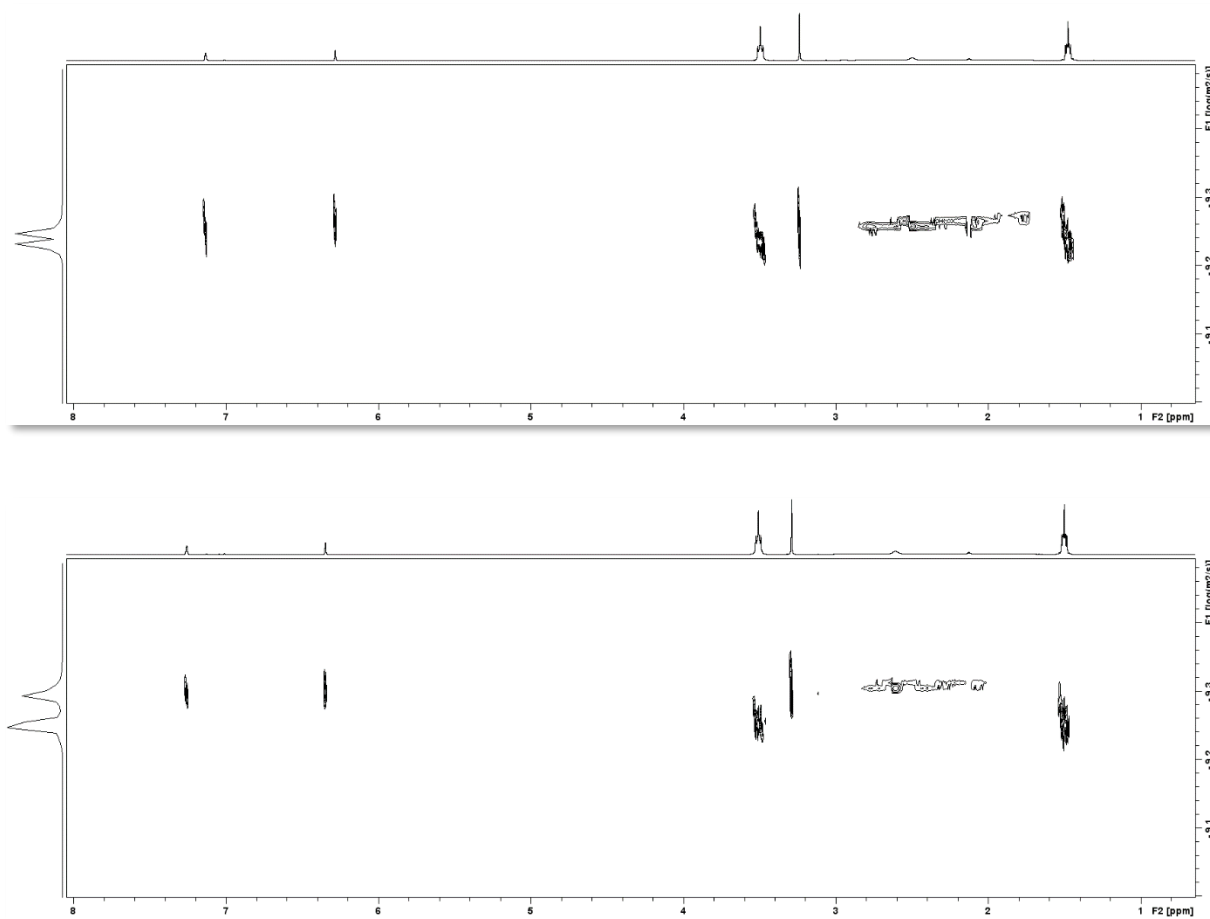


Abb. 3.3.3.4: ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ (oben) und $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ (unten).

In Tabelle 3.3.3.3 sind die Diffusionskonstanten der Wasserstoffatomkerne und der entsprechenden chemischen Verschiebungsbereiche aufgeführt.

Tab. 3.3.3.3: Diffusionskonstanten und Verschiebungsbereiche von $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ (oben) und $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{7\text{BMe}}$.

	$\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{12\text{BMe}}$		$\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{7\text{BMe}}$	
	$\delta(^1\text{H})$	Diffusionskonstante ^[a]	$\delta(^1\text{H})$	Diffusionskonstante ^[a]
$\text{HC}_{\text{THF}1-4}$	1.43	$5.694 \cdot 10^{-10}$	1.46	$5.426 \cdot 10^{-10}$
H-B / H-C _{cluster}	2.93–1.59	$5.368 \cdot 10^{-10}$	3.15–1.62	$4.820 \cdot 10^{-10}$
Methyl	3.19	$5.484 \cdot 10^{-10}$	3.24	$4.895 \cdot 10^{-10}$
$\text{HC}_{\text{THF}5-8}$	3.45	$5.718 \cdot 10^{-10}$	3.46	$5.455 \cdot 10^{-10}$
$\text{HC}_{\text{Im}4}$	6.24	$5.367 \cdot 10^{-10}$	6.30	$4.879 \cdot 10^{-10}$
$\text{HC}_{\text{Im}5}$	7.09	$5.422 \cdot 10^{-10}$	7.21	$4.923 \cdot 10^{-10}$

[a] Diffusionskonstante in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Signale für die Wasserstoffatomkerne der THF-Moleküle besitzen eine ähnliche Diffusionskonstante wie die Wasserstoffatomkerne des Imidazolrings (7.3–6.3 ppm) und der Clusterwasserstoffatomkerne (2.9–1.7 ppm). Für $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ liegen die Diffusionskonstanten in einem Bereich von $5.367\cdot 10^{-10}$ bis $5.694\cdot 10^{-10}$ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ und für $\{\text{Li}\cdot 2\text{THF}\}\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ in einem Bereich von $4.820\cdot 10^{-10}$ bis $5.455\cdot 10^{-10}$ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Aus den gemessenen Spektren kann abgeleitet werden, dass eine Koordination der THF-Moleküle an das Carben vorliegt.

3.3.3.3 DFT-Betrachtungen verschiedener Deprotonierungsstufen von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Wird $[\text{12-H}_2\text{N-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium umgesetzt, wird die Aminogruppe zu $[\text{12-HN-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ deprotoniert. Das Signal für das antipodale Boratom wird von 4.6 ppm nach 12.2 ppm verschoben, während sich die Signale der Borringe B2–11 kaum ändern. Die nächste Deprotonierung findet am Clusterkohlenstoff statt. Das Signal des antipodalen Boratoms wird zu niedrigeren Frequenzen ($d(\text{B12}) = 8.9$ ppm) verschoben und die Signale der Borringe B2–11 erfahren einen Tieffeldshift von –14.4 ppm und –19.3 ppm zu –12.5 ppm und –14.7 ppm.^[138] 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ besitzen insgesamt vier verschiedene Positionen, die deprotoniert vorliegen können – C_{Im2}, C_{Im4}, C_{Im5} und das Clusterkohlenstoffatom C_{Cluster1}. Die Strukturen sowie die chemischen Verschiebungen für unterschiedliche Deprotonierungsstufen von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden über die DFT-Methode B3LYP mit den beiden Basissätzen 6-311++G(d,p) und def2-TZVPP berechnet. Die deprotonierten Verbindungen wurden als freies Anion und teilweise auch als entsprechender Komplex mit $\{(\text{Me}_2\text{O})_2\text{Li}\}^+$ bzw. $\{(\text{Me}_2\text{O})_3\text{Li}\}^+$ berechnet. Zur Nomenklatur wurde vor NHC^{12BMe} und NHC^{7BMe} die jeweils deprotonierte Position angegeben. Die Ladung der protonierten Vorstufe ist jeweils 0, sodass die Anzahl der deprotonierten Stufen der Gesamtladung entspricht. In Tabelle 3.3.3.4–7 sind die berechneten NMR-Verschiebungen für die Wasserstoffatomkerne des Imidazolyl-Ringes von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie für die Boratomkerne des $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Clusters aufgeführt. Die geometrieoptimierten Strukturen (B3LYP/6-311++G(d,p)) für die verschiedenen berechneten Deprotonierungsstufen sind in Tabelle 3.3.3.8–11 dargestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3.3.3.4: Ausgewählte und berechnete^[a] chemische Verschiebungen verschiedener Deprotonierungsstufen von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁; jeweils mit und ohne Koordination von {Li(OMe)₂}_{2/3}.^[b]

Verbindung		$\delta(^1\text{H})$			$\delta(^{11}\text{B})$					
		HC _m 5 / HC _m 4 / HC _m 2	B12	B7	B8+11	B9+10	B5	B2+3	B4+6	
C2-NHC ^{12BMe} ·Li(OMe) ₂	exp. ^[c] :	7.08 / 6.25 / -	5.0	-13.2	-13.2	-13.2	-16.6	-16.6	-16.6	
	B3LYP	6-311++G(d,p)	7.38 / 6.73 / -	1.53	-16.28	-16.28	-16.28	-19.42	-19.42	-19.42
		def2TZVPP	7.59 / 6.96 / -	1.61	-16.53	-16.53	-16.53	-19.83	-19.83	-19.83
C2-NHC ^{12BMe}	B3LYP	6-311++G(d,p)	7.22 / 6.59 / -	3.61	-15.35	-15.35	-15.35	-20.77	-20.77	-20.77
		def2TZVPP	7.43 / 6.85 / -	3.69	-15.66	-15.66	-15.66	-21.27	-21.27	-21.27
	C5-NHC ^{12BMe} ·Li(OMe) ₂	B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.38 / 7.97	1.53	-16.23	-16.23	-16.23	-19.58	-19.58
def2TZVPP			- / 6.59 / 8.17	1.64	-16.49	-16.49	-16.49	-19.89	-19.89	-19.89
C5-NHC ^{12BMe}		B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.12 / 8.06	3.46	-13.34	-13.34	-13.34	-20.75	-20.75
	def2TZVPP		- / 6.35 / 8.27	3.60	-15.62	-15.62	-15.62	-21.24	-21.24	-21.24
	C_{cluster}1-H-NHC ^{12BMe} ·Li(OMe) ₃	B3LYP	6-311++G(d,p)	7.64 / 6.65 / 7.80	-4.78	-13.76	-13.76	-13.76	-15.39	-15.39
def2TZVPP			-	-	-	-	-	-	-	-
C_{cluster}1-H-NHC ^{12BMe}		B3LYP	6-311++G(d,p)	7.42 / 6.39 / 7.70	-8.40	-13.74	-13.74	-13.74	-13.0	-13.0
	def2TZVPP		7.84 / 7.71 / 6.61	-8.60	-13.88	-13.88	-13.88	-13.63	-13.63	-13.63
	C2-C5-NHC ^{12BMe} ·(Li(OMe) ₂) ₂	B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.34 / -	6.24	-16.21	-16.21	-16.21	-20.06	-20.06
def2TZVPP			-	-	-	-	-	-	-	-
C2-C5-NHC ^{12BMe}		B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.01 / -	10.50	-14.45	-14.45	-14.45	-22.58	-22.58
	def2TZVPP		- / 6.04 / -	11.04	-14.82	-14.82	-14.82	-23.20	-23.20	-23.20
	C_{cluster}1-C2-NHC ^{12BMe} ·Li(OMe) ₂ ·Li(OMe) ₃	B3LYP	6-311++G(d,p)	-	-	-	-	-	-	-
def2TZVPP			-	-	-	-	-	-	-	-
C_{cluster}1-C2-NHC ^{12BMe}		B3LYP	6-311++G(d,p)	7.48 / 6.44 / -	-1.96	-13.03	-13.03	-13.03	-14.67	-14.67
	def2TZVPP		7.73 / 6.65 / -	-2.12	-13.30	-13.30	-13.30	-14.57	-14.57	-14.57
	C_{cluster}1-C2-C5-NHC ^{12BMe} ·(Li(OMe) ₂) ₂ ·Li(OMe) ₃	B3LYP	6-311++G(d,p)	-	-	-	-	-	-	-
def2TZVPP			-	-	-	-	-	-	-	-
C_{cluster}1-C2-C5-NHC ^{12BMe}		B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.76 / -	4.12	-12.41	-12.41	-12.41	-15.36	-15.36
	def2TZVPP		- / 5.99 / -	4.95	-12.57	-12.57	-12.57	-16.74	-16.74	-16.74
	C4-NHC ^{12BMe}	B3LYP	6-311++G(d,p)	6.57 / - / 7.91	0.75	-15.81	-15.81	-15.81	-20.54	-20.54
def2TZVPP			6.76 / - / 8.16	0.89	-16.09	-16.09	-16.09	-21.03	21.03	21.03
C4-NHC ^{12BMe} ·Li(OMe) ₂		B3LYP	6-311++G(d,p)	6.94 / - / 7.97	-1.43	-16.26	-16.26	-16.26	-19.49	-19.49
	def2TZVPP		7.15 / - / 8.18	-1.45	-16.75	-16.75	-16.75	-19.94	-19.94	-19.94
	C2-C4-NHC ^{12BMe}	B3LYP	6-311++G(d,p)	6.15 / - / -	7.99	-15.08	-15.08	-15.08	-22.37	-22.37
def2TZVPP			6.29 / - / -	8.45	-15.45	-15.45	-15.45	-22.99	-22.99	-22.99
C_{cluster}1-C4-NHC ^{12BMe}		B3LYP	6-311++G(d,p)	6.67 / - / 7.73	-4.87	-13.47	-13.47	-13.47	-14.55	-14.55
	def2TZVPP		6.92 / - / 7.94	-4.93	-13.67	-13.67	-13.67	-15.30	-15.30	-15.30
	C_{cluster}1-C4-NHC ^{12BMe} ·Li(OMe) ₂ ·Li(OMe) ₃	B3LYP	6-311++G(d,p)	6.99 / - / 7.94	-3.31	-13.56	-13.56	-13.56	-16.38	-16.38
def2TZVPP			7.17 / - / 8.15	-3.27	-13.86	-13.86	-13.86	-16.76	16.76	16.76
C_{cluster}1-C5-NHC ^{12BMe}		B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 5.83 / 8.14	-2.17	-12.94	-12.94	-12.94	-14.64	-14.64
	def2TZVPP		- / 6.04 / 8.34	-2.21	-13.17	-13.17	-13.17	-15.42	-15.42	-15.42
	C4-C5-NHC ^{12BMe}	B3LYP	6-311++G(d,p)	- / - / 9.49	7.76	-15.17	-15.17	-15.17	-22.30	-22.30
def2TZVPP			- / - / 10.02	8.48	-14.42	-14.42	-14.42	-23.01	-23.01	-23.01

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); B3LYP/def2TZVPP. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] experimentell gemessen als C₂-NHC^{7BMe}-Li(THF)₂.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3.3.3.5: Fortsetzung zu Tab. 3.3.3.6: Ausgewählte und berechnete^[a] chemische Verschiebungen verschiedener Deprotonierungsstufen von 12-(3-Methylimidazolyl)-*c*-*lo*-1-CB₁₁H₁₁; ohne Koordination von {Li(OMe)₂}₂.^[b]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$			$\delta(^{11}\text{B})$					
	HC _m 5 / HC _m 4 / HC _m 2	B12	B7	B8+11	B9+10	B5	B2+3	B4+6	
C_{cluster}1-C4-C5-NHC^{12BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / - / 8.16	0.71	-13.26	-13.26	-13.26	-15.24	-15.24	-15.24
	def2TZVPP	- / - / 9.52	2.71	-13.04	-13.04	-13.04	-16.57	-16.57	-16.57
C_{cluster}1-C2-C4-NHC^{12BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	6.32 / - / -	2.48	-12.80	-12.80	-12.80	-15.36	-15.36	-15.36
	def2TZVPP	6.47 / - / -	2.80	-13.04	-13.04	-13.04	-16.68	-16.68	-16.68
C2-C4-C5-NHC^{12BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / - / -	12.84	-14.51	-14.51	-14.51	-22.47	-22.47	-22.47
	def2TZVPP	- / - / -	16.06	-15.40	-15.40	-15.40	-24.57	-24.57	-24.57

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); B3LYP/def2TZVPP. [b] chemische Verschiebungen in ppm.

Tab. 3.3.3.6: Ausgewählte und berechnete^[a] chemische Verschiebungen verschiedener Deprotonierungsstufen von 7-(3-Methylimidazolyl)-*c*-*lo*-1-CB₁₁H₁₁; jeweils mit und ohne Koordination von {Li(OMe)₂}_{2/3}.^[b]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$			$\delta(^{11}\text{B})$					
	HC _m 5 / HC _m 4 / HC _m 2	B12	B7	B8+11	B9+10	B5	B2+3	B4+6	
C2-NHC^{7BMe}·Li(OMe)₂									
	exp. ^[c] :	7.21 / 6.29 / -	-6.7	0.1	-12.8	-13.4	-19.5	-16.3	-16.3
B3LYP	6-311++G(d,p)	7.59 / 6.82 / -	-12.23	-3.99	-14.82	-16.37	-21.39	-19.70	-18.94
	def2TZVPP	7.80 / 7.05 / -	-12.35	-3.92	-15.07	-16.64	-22.05	-20.08	-19.40
C2-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	7.47 / 6.69 / -	-8.17	-1.91	-13.75	-16.44	-23.06	-20.05	-20.39
	def2TZVPP	7.67 / 6.94 / -	-8.85	-1.80	-14.06	-16.86	-23.77	-20.50	-20.93
C5-NHC^{7BMe}·Li(OMe)₂									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.43 / 8.03	-7.79	-3.62	-14.82	-14.52	-21.26	-20.94	-19.36
	def2TZVPP	- / 6.66 / 8.27	-7.35	-3.51	-15.88	-14.99	-21.91	-20.78	-19.77
C5-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.20 / 8.31	-10.44	-1.94	-13.98	-17.54	-22.81	-18.87	-20.28
	def2TZVPP	- / 6.43 / 8.55	-11.08	-1.87	-14.23	-18.00	-23.49	-18.23	-20.83
C_{cluster}1-H-NHC^{7BMe}·Li(OMe)₃									
B3LYP	6-311++G(d,p)	7.78 / 6.73 / 8.15	-6.82	-4.80	-12.47	-11.22	-15.69	-16.41	-14.85
	def2TZVPP	8.01 / 6.96 / 8.30	-7.26	-4.82	-12.55	-11.62	-16.22	-16.73	-15.22
C_{cluster}1-H-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	8.00 / 6.40 / 8.21	-10.98	-4.91	-11.91	-11.18	-14.30	-14.33	-12.46
	def2TZVPP	8.29 / 6.65 / 8.34	-11.39	-4.90	-11.98	-11.46	-15.03	-14.98	-13.02
C2-C5-NHC^{7BMe}·(Li(OMe)₂)₂									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.41 / -	-11.35	0.43	-14.62	-16.52	-20.03	-20.48	-23.29
	def2TZVPP	-	-	-	-	-	-	-	-
C2-C5-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.06 / -	-9.11	4.62	-13.47	-19.32	-26.31	-18.55	-22.28
	def2TZVPP	- / 6.07 / -	-9.58	5.17	-13.85	-19.90	-22.98	-19.03	-22.96
C_{cluster}1-C2-NHC^{7BMe}·Li(OMe)₂·Li(OMe)₃									
B3LYP	6-311++G(d,p)	-	-	-	-	-	-	-	-
	def2TZVPP	-	-	-	-	-	-	-	-
C_{cluster}1-C2-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	8.08 / 6.52 / -	-11.71	0.07	-10.63	-13.33	-16.32	-13.26	-13.90
	def2TZVPP	8.31 / 6.75 / -	-12.21	0.31	-10.90	-13.74	-17.38	-13.95	-14.78
C_{cluster}1-C2-C5-NHC^{7BMe}·(Li(OMe)₂)₂·Li(OMe)₃									
B3LYP	6-311++G(d,p)	-	-	-	-	-	-	-	-
	def2TZVPP	-	-	-	-	-	-	-	-
C_{cluster}1-C2-C5-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 6.90 / -	-9.28	4.68	-12.05	-15.70	-17.66	-12.09	-15.08
	def2TZVPP	- / 6.05 / -	-6.63	5.87	-12.43	-16.16	-19.77	-12.51	-16.45

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); B3LYP/def2TZVPP. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] experimentell gemessen als C₂-NHC^{7BMe}·Li(THF)₂.

3 Ergebnisse und Diskussion

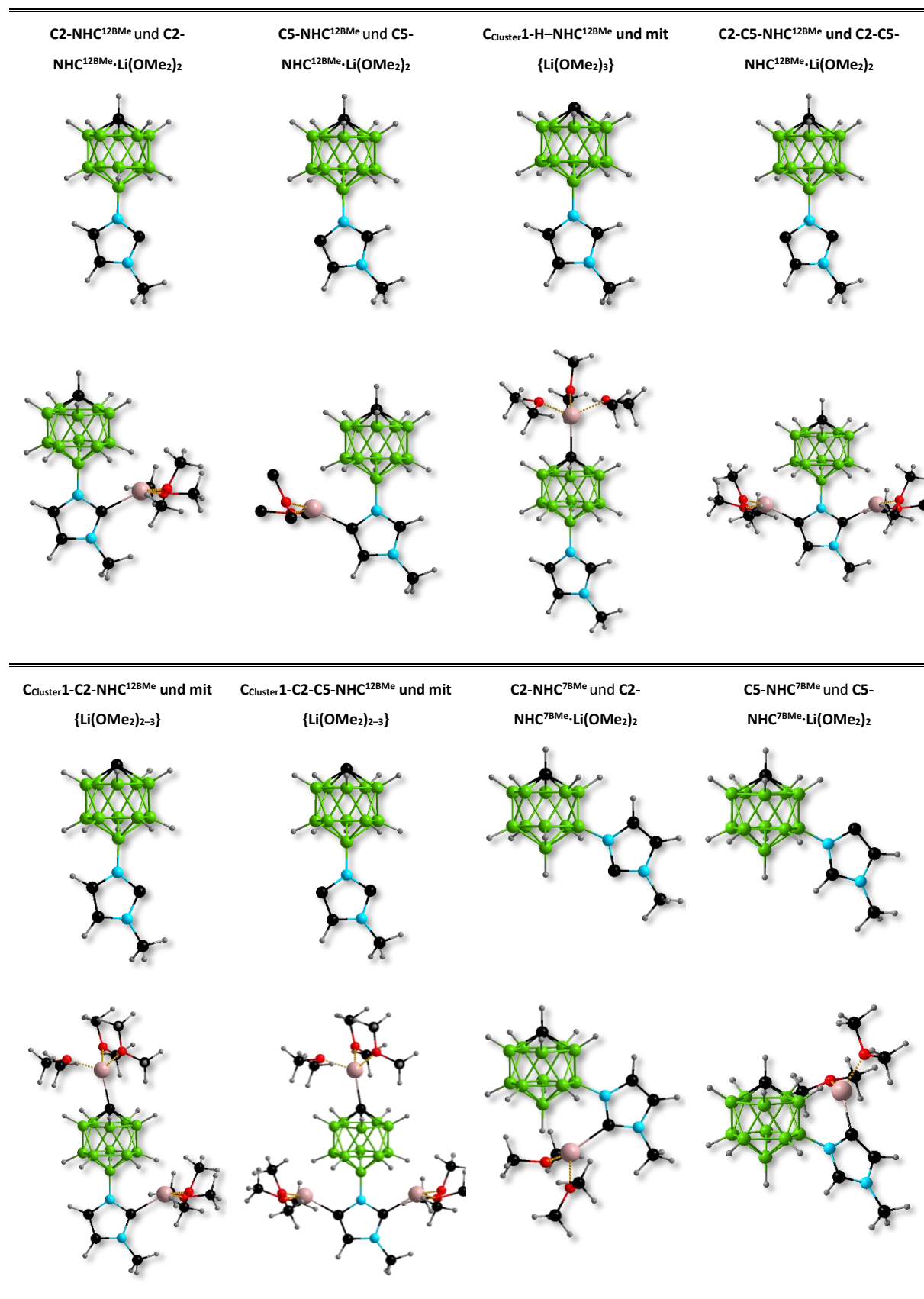
Tab. 3.3.3.7: Fortsetzung zu Tab. 3.3.3.6: Ausgewählte und berechnete^[a] chemische Verschiebungen verschiedener Deprotonierungsstufen von 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁; ohne Koordination von {Li(OMe)₂}.^[b]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$			$\delta(^{11}\text{B})$					
	HC _m 5 / HC _m 4 / HC _m 2	B12	B7	B8+11	B9+10	B5	B2+3	B4+6	
C4-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	6.77 / - / 8.05	-9.90	-4.64	-14.08	-16.85	-22.40	-20.15	-20.09
	def2TZVPP	6.99 / - / 8.25	-10.23	-4.53	-14.36	-17.26	-23.12	-20.56	-20.62
C4-NHC^{7BMe}. Li(OMe)₂									
B3LYP	6-311++G(d,p)	7.06 / - / 8.12	-8.57	-6.54	-15.19	-14.87	-20.64	-20.14	-19.25
	def2TZVPP	7.27 / - / 8.32	-8.85	-6.57	-14.66	-16.09	-21.28	-20.50	-19.74
C2-C4-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	6.39 / - / -	-8.52	2.13	-13.54	-18.79	-26.29	-20.29	-22.09
	def2TZVPP	6.53 / - / -	-8.88	2.60	-13.89	-19.38	-27.28	-20.90	-22.75
C_{cluster1}-C4-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	6.75 / - / 8.26	-11.15	-2.61	-11.78	-12.92	-16.01	-13.39	-14.40
	def2TZVPP	6.99 / - / 8.43	-11.52	-2.34	-12.17	-13.37	-16.99	-13.95	-15.24
C_{cluster1}-C5-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / 5.90 / 8.65	-10.88	0.10	-11.00	-13.03	-16.47	-12.80	-14.71
	def2TZVPP	- / 6.11 / 8.87	-13.38	0.42	-11.29	-13.45	-13.53	-17.49	-15.57
C4-C5-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / - / 9.72	-10.29	2.20	-14.12	-19.51	-25.49	-18.80	-21.93
	def2TZVPP	- / - / 10.13	-10.70	2.83	-14.52	-22.67	-26.43	-19.20	-20.11
C_{cluster1}-C4-C5-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	- / - / 8.60	-9.77	1.83	-12.61	-15.12	-18.24	-12.59	-14.48
	def2TZVPP	- / - / 9.92	-10.75	3.76	-12.14	-15.46	-19.45	-13.19	-16.74
C_{cluster1}-C2-C4-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	6.82 / - / -	-11.15	2.96	-10.68	-15.27	-17.58	-13.23	-14.66
	def2TZVPP	6.92 / - / -	-11.74	3.71	-10.96	-15.88	-19.50	-14.11	-16.15
C2-C4-C5-NHC^{7BMe}									
B3LYP	6-311++G(d,p)	-	-9.45	4.35	-14.19	-19.25	-19.22	-22.83	-28.02
	def2TZVPP	-	-10.97	10.02	-14.79	-22.25	-31.39	-19.91	-25.15

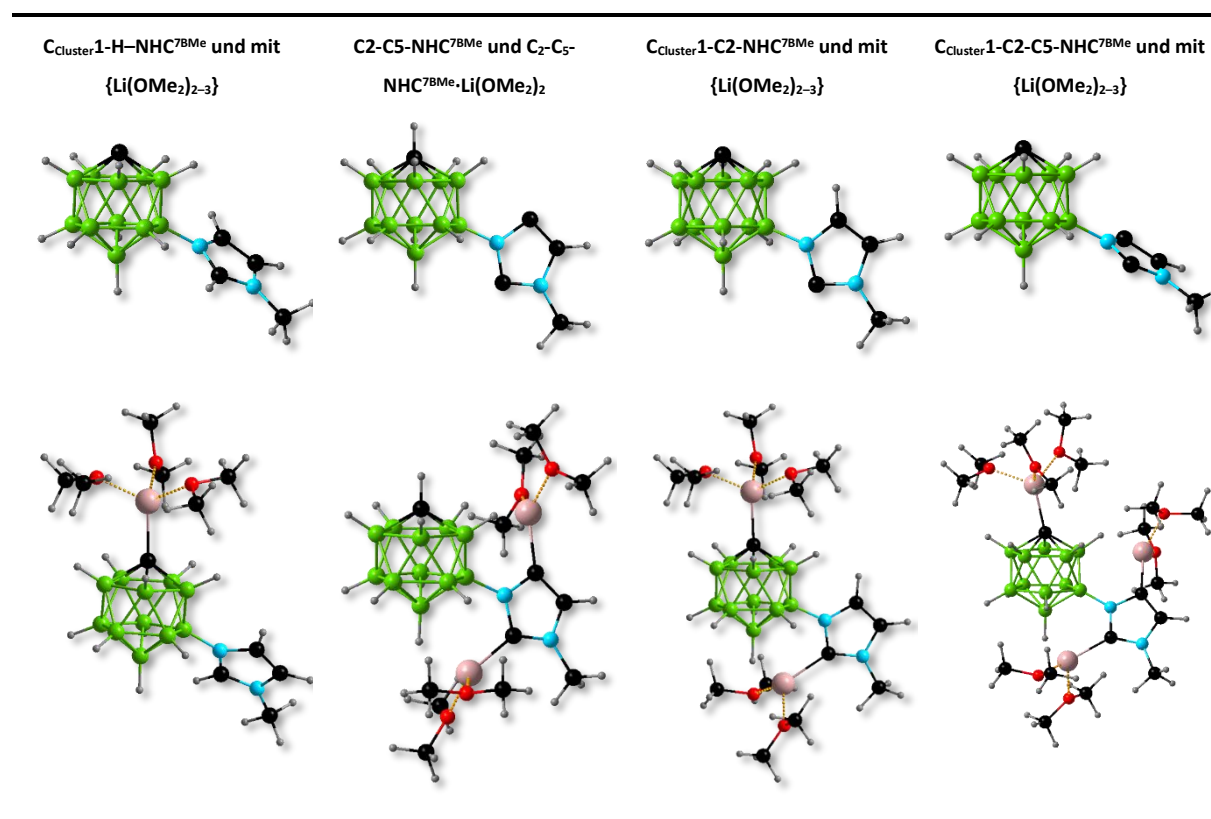
[a] B3LYP/6-311++G(d,p); B3LYP/def2TZVPP. [b] chemische Verschiebungen in ppm.

Tabelle 3.3.3.8 und 3.3.3.9 enthalten alle Kombinationen der Deprotonierungen an C_m2, C_m5 und C_{cluster1} – für NHC^{12BMe} und NHC^{7BMe} (dargestellt mit und ohne Koordination von {(Me₂O)₂Li}⁺ bzw. {(Me₂O)₃Li}⁺; in Tabelle 3.3.3.10 und 3.3.3.11 sind alle weiteren Kombinationsmöglichkeiten mit C_m4 und den übrigen Kohlenstoffatomen ohne Koordination von {(Me₂O)_nLi}⁺ (n = 2, 3) dargestellt. Bei der Einfachdeprotonierung an C_m2 von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ zu C2-NHC^{12BMe} und C2-NHC^{7BMe} (s. Tab. 3.3.3.8) konnte im Experiment für das 12-Isomer für das antipodale Boratom ein Signal bei 5 ppm und für die Boratome B2–11 bei –13.2 ppm und –16.6 ppm beobachtet werden. Für das 7-Isomer konnte das stickstoffgebundene Boratom B7 bei einer chemischen Verschiebung von 0.1 ppm, das Signal für B12 bei –6.7 ppm und die Signale der verbleibenden Boratomkerne in einem Bereich von –12.8 ppm bis –19.5 ppm beobachtet werden. Bei den theoretischen Berechnungen der chemischen Verschiebungen konnten für die Verbindungen ohne Koordination von {Li(OMe)₂} um circa 1.5 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschobene Werte beobachtet werden.

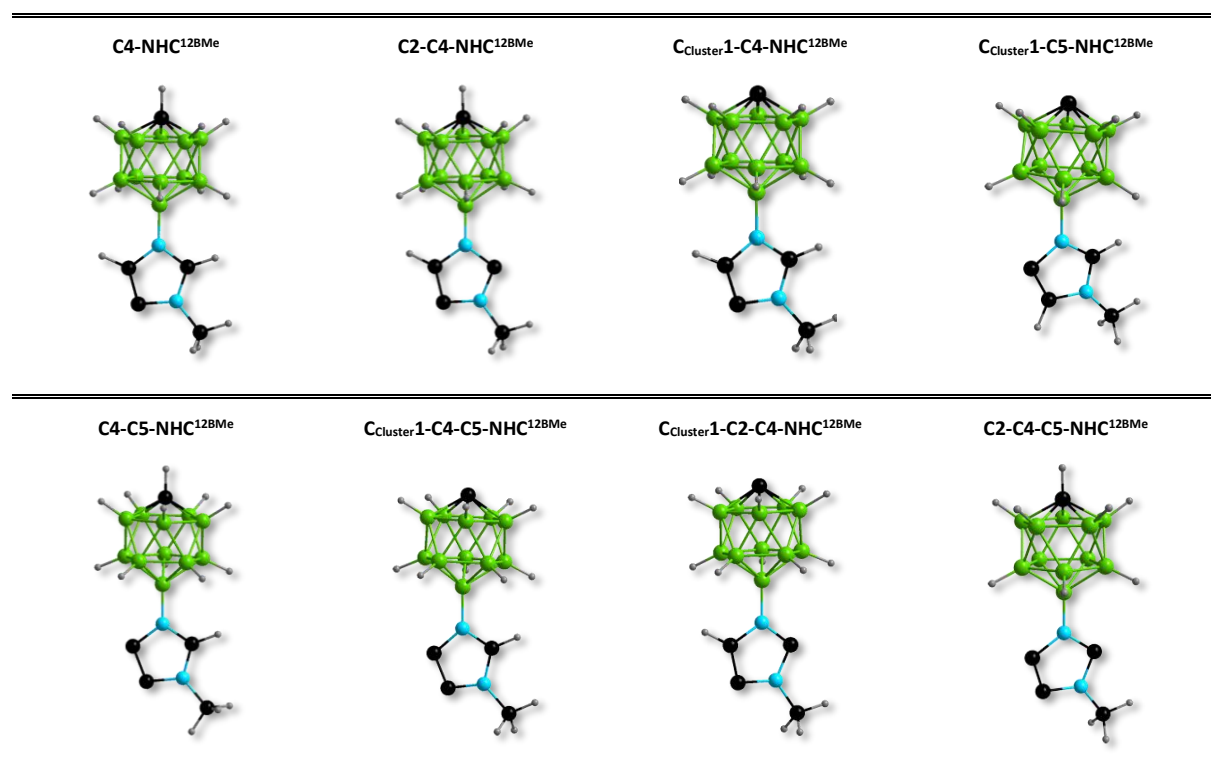
Tab. 3.3.3.8: Geometrieoptimierte (Niveau: B3LYP/6-311++G(d,p)) Deprotonierungsstufen von 12- und 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁; von links oben nach rechts unten (H–NHC^{12BMe}): **Einfache Deprotonierung** an C_{1m2}, C_{1m5} und am Clusterkohlenstoffatom mit und ohne Koordination von {Li(OMe)₂}_x; **Zweifache Deprotonierung** an C_{1m2} / C_{1m5} sowie C_{1m2} / C_{Cluster} mit und ohne Koordination von {Li(OMe)₂}_x; **Dreifache Deprotonierung** an C_{1m2} / C_{1m5} / C_{Cluster} – anschließend die entsprechenden Deprotonierungsstufen für H–NHC^{7BMe} in der gleichen Reihenfolge; Fortsetzung siehe Tabelle 3.3.3.9).



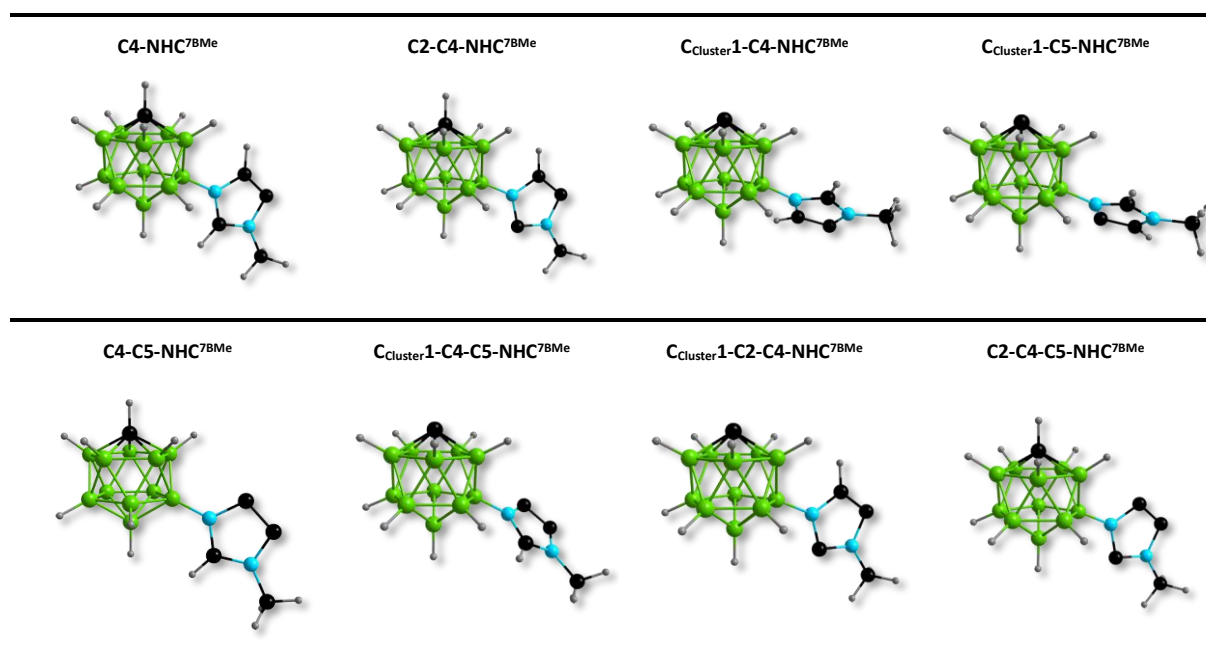
Tab. 3.3.3.9: Fortsetzung von Tabelle 3.3.3.8.



Tab. 3.3.3.10: Geometrieoptimierte (Niveau: B3LYP/6-311++G(d,p)) Deprotonierungsstufen von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁; von links oben nach rechts unten (H-NHC^{12BMe}): **Einfache Deprotonierung** C_{im}4 ohne Koordination von $\{\text{Li}(\text{OMe}_2)_x\}$; **Zweifache Deprotonierung** an C_{im}2 / C_{im}4, C_{im}4 / C_{cluster}, C_{im}5 / C_{cluster}, C_{im}4 / C_{im}5 ohne Koordination von $\{\text{Li}(\text{OMe}_2)_x\}$; **Dreifache Deprotonierung** an C_{im}2 / C_{im}4 / C_{cluster}, C_{im}4 / C_{im}5 / C_{cluster} und C_{im}2, C_{im}4, C_{im}5 – anschließend die entsprechenden Deprotonierungsstufen für H-NHC^{7BMe} in der gleichen Reihenfolge.



Tab. 3.3.3.11: Fortsetzung von Tabelle 3.3.3.10.



Mit Koordination von $\{\text{Li}(\text{OMe})_2\}$ an das Carbenkohlenstoffatom $\text{C}_{\text{Im}2}$ wurden die Werte um circa 3.5 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Diese Werte (jeweils zu Beginn der Tabellen 3.3.3.4 und 3.3.3.6 aufgeführt) dienen als Referenz für die nachfolgenden Diskussionen verschiedener Deprotonierungsstufen. Bei einer Einfachdeprotonierung in Position C5 können für die chemischen Verschiebungen der Boratomkerne für das 12-Isomer keine nennenswerten Unterschiede beobachtet werden, während bei einer Deprotonierung in Position C4 das Signal für den antipodalen Boratomkern um 2.86–2.96 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben wird. Eine ähnliche Tendenz ($\Delta\delta(\text{B}7) = 2.73 \text{ ppm}$) ergibt sich für die Einfachdeprotonierung des 7-Isomers an Position C4, während bei Deprotonierung von $\text{C}_{\text{Im}5}$ keine große Differenz beobachtet werden kann. Eine sichere Unterscheidung zwischen normalen Carben an $\text{C}_{\text{Im}2}$ und abnormalen Carben an $\text{C}_{\text{Im}5}$ ist insbesondere über die chemischen Verschiebungen der aromatischen Wasserstoffatomkerne möglich, da beim abnormalen Carben das Wasserstoffatom an $\text{C}_{\text{Im}2}$ ca. bei 7.97–8.55 ppm beobachtet werden kann, während des am Imidazol-Rückgrat verbleibende Wasserstoffatom bei 6.12–6.66 ppm gefunden werden kann. Bei den normalen Carbenen können die Signale der Wasserstoffatomkerne bei $\delta(\text{HC}_{\text{Im}5}, \text{HC}_{\text{Im}4}) = 6.69\text{--}7.67 \text{ ppm}$ beobachtet werden. Bei einer Einfachdeprotonierung am aciden Clusterkohlenstoffatom werden die Signale der stickstoffgebundenen Boratome zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Für das 12-Isomer können Signale bei -4.78 ppm (mit $\{\text{Li}(\text{OMe})_3\}$ -Koordination) und -8.40 ppm (ohne

{Li(OMe)₃}-Koordination) beobachtet werden. Für das 7-Isomer kann der Boratomkern B7 bei –4.80 ppm bis –4.91 ppm beobachtet werden. Die Signale der Boratomkerne B2-11 können in einem Bereich von –13.0 bis –13.88 ppm (C_{Cluster1}-NHC^{12BMe}) bzw. in einem Bereich von –6.82 bis –16.73 ppm (C_{Cluster1}-NHC^{12BMe}) beobachtet werden. Bei den geometrieoptimierten Strukturen für die Deprotonierungen an C_{Im2} und C_{Im5} kann beobachtet werden, dass das Lithiumkation zum {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster geneigt ist und die an das Lithiumkation koordinierenden THF-Moleküle in die entgegengesetzte Richtung zeigen, was auf eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Lithiumkation und dem negativ geladenen {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster zurückzuführen ist (siehe Tabelle 3.3.3.8–9). Für die zweifachen- und dreifachen Deprotonierungen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Insbesondere durch die Molekülgröße mit {Li(OMe)₃}- bzw. {Li(OMe)₃}-Koordination und durch die gegenüber dem Basissatz 6-311++G(d,p) benötigte höhere Rechenleistung des Basissatzes def2-TZVPP konnten hier nicht alle Rechnungen vollständig durchgeführt werden. Der Übersichtlichkeit halber werden die nachfolgenden Tendenzen ausschließlich über die DFT-Methode B3LYP mit den beiden Basissätzen 6-311++G(d,p) und def2-TZVPP ohne Koordination von {Li(OMe)_{2/3}} beschrieben, da hier die Daten vollständig vorliegen. Eine zweifache Deprotonierung an C_{Im2} / C_{Im4} bzw. C_{Im2} / C_{Im5} führt grundsätzlich zu einer Verschiebung des stickstoffgebundenen Boratomkerns zu höheren Resonanzfrequenzen. Für C2-C5-NHC^{12BMe} beträgt die Verschiebung 6.89–7.35 ppm sowie für C2-C5-NHC^{7BMe} 6.53–6.97 ppm, während für C2-C4-NHC^{12BMe} und C2-C4-NHC^{7BMe} lediglich eine Verschiebung von 4.04–4.76 ppm beobachtet werden kann. Die Signale der anderen Boratomkerne bleiben in einem ähnlichen Bereich. Bei einer zweifachen Deprotonierung an den beiden Kohlenstoffatomen C_{Im4} und C_{Im5} wird das Signal des stickstoffgebundenen Boratomkerns ebenso gegenüber C2-NHC^{12BMe} bzw. C2-NHC^{7BMe} um 4.11–4.63 ppm (C4-C5-NHC^{7BMe}) bzw. um 4.15–4.79 ppm (C4-C5-NHC^{12BMe}) zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Für die zweite Deprotonierung am Clusterkohlenstoffatom von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kann, unabhängig von der Position der ersten Deprotonierung als gemeinsamer und charakteristischer Trend beobachtet werden, dass die Signale für die wasserstoffgebundenen Boratomkerne gegenüber den jeweiligen Einfachdeprotonierungen zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben werden. Finze *et al.* haben die Deprotonierung von 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ hinsichtlich der Deprotonierungsstufen untersucht.^[138] Bei der ersten Deprotonierung an der Ammoniumgruppe wurde das Signal für das antipodale Boratom von

–1.8 ppm zu 4.7 ppm verschoben. Eine zweifache Deprotonierung fand ebenfalls an der H₂N-Gruppe statt. Das Signal für das antipodale Boratom wurde zu 12.2 ppm verschoben. Beiden Deprotonierungsstufen von 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ gemein ist, dass die Signale für die Boratomringe B2–11 in einem ähnlichen Verschiebungsbereich von –14.2 ppm bis –18.7 ppm gefunden werden können. Bei der Deprotonierung am Clusterkohlenstoffatom wurden die Signale zu –12.5 ppm (B7–11) und –14.7 ppm (B2–6) und damit deutlich zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Gegenüber C2-NHC^{12BMe} wird das Signal für das antipodale Boratom bei C_{Cluster1}-C2-NHC^{12BMe} um 5.57–5.81 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben; bei C_{Cluster1}-C4-NHC^{12BMe} beträgt der Hochfeldshift gegenüber C4-NHC^{12BMe} 5.62–5.82 ppm. C_{Cluster1}-C5-NHC^{12BMe} besitzt ebenso einen ähnlich großen Hochfeldshift wie C_{Cluster1}-C2-NHC^{12BMe} ($\Delta\delta(B12) = 5.63–5.90$ ppm). Für die zweifache Deprotonierung von 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ können Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum Trend bei 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ beobachtet werden. Gemeinsam ist eine grundsätzliche Verschiebung der Boratome B2–6 und B8–11 zu höheren Resonanzfrequenzen. Bei C_{Cluster1}-C2-NHC^{7BMe} erfährt das Signal das stickstoffatomgebundene Boratoms B7 ebenso einen Hochfeldshift um 1.98–2.11 ppm. Das Signal für das antipodale Boratom wird nur um 3.36–3.54 zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Insgesamt kann beobachtet werden, dass der Einfluss auf das antipodale Boratom bei den beiden Isomeren ansonsten trendähnlich ist und die Bindung des Stickstoffatoms an B7 oder B12 zu keiner Änderung des grundsätzlichen Trends durch die Deprotonierung des Clusterkohlenstoffatoms beiträgt, da die generellen Trends (B2–B11 erfährt einen Tieffeldshift, B12 einen Hochfeldshift) bei beiden Isomeren identisch sind. Bei C_{Cluster1}-C4-NHC^{7BMe} beträgt der Hochfeldshift des Boratomkerns B7 gegenüber C4-NHC^{7BMe} 2.03–2.19 ppm. Das Signal für den Boratomkern B12 kann erneut bei niedrigeren Resonanzfrequenzen gefunden werden, allerdings beträgt der Hochfeldshift hier nur 1.25–1.29 ppm. Für C_{Cluster1}-C5-NHC^{7BMe} wird das Signal für den Boratomkern B7 gegenüber C5-NHC^{7BMe} um 2.04–2.29 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen und für den Boratomkern B12 um 0.44–2.30 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Der bereits diskutierte Trend, dass sich die Signale der Boratomkerne von C2-NHC^{12BMe} gegenüber C4-NHC^{12BMe} sowie C2-NHC^{7BMe} gegenüber C4-NHC^{7BMe} bei niedrigeren Resonanzfrequenzen befinden, kann auch bei den zweifach deprotonierten Spezies C_{Cluster1}-C2-NHC^{12BMe} und C_{Cluster1}-C4-NHC^{12BMe} sowie C_{Cluster1}-C2-NHC^{7BMe} und C_{Cluster1}-C4-NHC^{7BMe} beobachtet werden. Bei der dreifachen Deprotonierung kann entweder der Imidazolring komplett deprotoniert

sein, oder es findet am Imidazolring eine zweifache Deprotonierung statt und eine weitere Deprotonierung am Clusterkohlenstoffatom. Die generellen Trends sind identisch zu den bisher diskutierten. Wird C2-C5-NHC^{12BMe}, C2-C4-NHC^{12BMe} bzw. C4-C5-NHC^{12BMe} ein drittes Mal am Clusterkohlenstoffatom deprotoniert wird der charakteristische Tieffeldshift der Boratome B7–11 beobachtet; betrachtet man die dritte Deprotonierung ausgehend von den Varianten C_{Cluster1}-C2-NHC^{12BMe}, C_{Cluster1}-C4-NHC^{12BMe} bzw. C_{Cluster1}-C5-NHC^{12BMe} kann die Verschiebung des antipodalen Boratoms zu höheren Resonanzfrequenzen beobachtet werden. Diese beiden jeweiligen Trends führen dazu, dass das Signal für das antipodale Boratom von C_{Cluster1}-C2-C5-NHC^{12BMe}, C_{Cluster1}-C2-C4-NHC^{12BMe} bzw. C_{Cluster1}-C4-C5-NHC^{12BMe} jeweils zwischen den vorher diskutierten Varianten der zweifachen Deprotonierungen liegt. Konkret bedeutet das für die chemische Verschiebung des antipodalen Boratoms: C_{Cluster1}-C2-C5-NHC^{12BMe} ($\delta(B12) = 4.12\text{--}4.95$) > C_{Cluster1}-C2-C4-NHC^{12BMe} ($\delta(B12) = 2.48\text{--}2.80$) > C_{Cluster1}-C4-C5-NHC^{12BMe} ($\delta(B12) = 0.71\text{--}2.71$). Für die dreifache Deprotonierung von 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ergibt sich die Reihe mit identischen Trends: C_{Cluster1}-C2-C5-NHC^{7BMe} ($\delta(B12) = 4.68\text{--}5.87$) > C_{Cluster1}-C2-C4-NHC^{7BMe} ($\delta(B12) = 2.96\text{--}3.71$) > C_{Cluster1}-C4-C5-NHC^{7BMe} ($\delta(B12) = 1.83\text{--}3.76$). Findet die dritte Deprotonierung nicht am Clusterkohlenstoffatom statt, sondern im Imidazolring, so wird das Signal für das antipodale Boratom B12 im Falle des 12-Isomers bzw. für den Boratomkern B7 im Falle des 7-Isomers gegenüber den am Imidazolring zweifach deprotonierten Varianten erneut weiter zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben: $\delta(B12) = 12.84\text{--}16.06$ für C2-C4-C5-NHC^{12BMe} und $\delta(B7) = 4.35\text{--}10.02$ für C2-C4-C5-NHC^{7BMe}. Die Signale für die anderen Boratomkerne bleiben dabei im Vergleich zu den am Clusterkohlenstoffatom dreifach deprotonierten Spezies bei niedrigeren Resonanzfrequenzen in chemischen Verschiebungsbereichen von –14.51 ppm bis –24.57 ppm (C2-C4-C5-NHC^{12BMe}) bzw. 9.45 ppm bis –31.39 ppm (C2-C4-C5-NHC^{7BMe}) und werden nicht – wie bei der dritten Deprotonierung am Clusterkohlenstoffatom – zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben.

In Experimenten wurde nach Einfachdeprotonierung von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ bei Zugabe von einem kleinen Überschuss (ca. 5-10mol%) *n*-Butyllithium neben den beiden Signalen für die Boratomkerne B2–11 bei –14.2 ppm und –17.9 ppm ein Signal bei –11.8 ppm beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die zweite Deprotonierungsposition nach dem Kohlenstoffatom C_{im2} das Clusterkohlenstoffatom ist. Bei Zugabe von einem größeren

Überschuss an *n*-Butyllithium zu 12-(3-Methylimidazolyl)-*c*-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde ein weißer Feststoff erhalten, welcher nach Filtration durch eine Filterkanüle und Waschen des Feststoffs in d₈-THF teilweise gelöst werden konnte. Neben dreifach deprotonierter Spezies konnte auch zum Teil das am Clusterkohlenstoffatom protonierte Derivat beobachtet werden. An dieser Stelle ist denkbar, dass beim Lösen des dreifach deprotonierten {NHC^{12BMe}}-Derivats zum Teil eine Protonierung stattfindet. Insbesondere konnte beobachtet werden, dass durch Erhitzen der Reaktionslösung über Nacht der Anteil an gelöstem einfach deprotonierten C2-NHC^{12BMe} zunimmt, welcher durch erneute Zugabe von *n*BuLi reduziert werden konnte. Die Vollständigkeit der Fällung wurde anhand ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie detektiert. Bei 7-(3-Methylimidazolyl)-*c*-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ konnte beim Erwärmen der Reaktionslösung auf 60 °C unmittelbar ein weißer Feststoff erhalten werden, wobei ebenso die Vollständigkeit der Fällung ¹¹B{¹H}-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. In einem weiteren Ansatz ohne Erhitzen ist bei Zugabe von 2.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium kein Feststoff ausgefallen. Die Reaktionslösung wurde anschließend 1 Woche bei Raumtemperatur gelagert und so Kristalle von C_{Cluster}1-C2-C4-NHC^{7BMe} mit einer Ausbeute von 82% erhalten (siehe Abbildung 3.3.3.5).

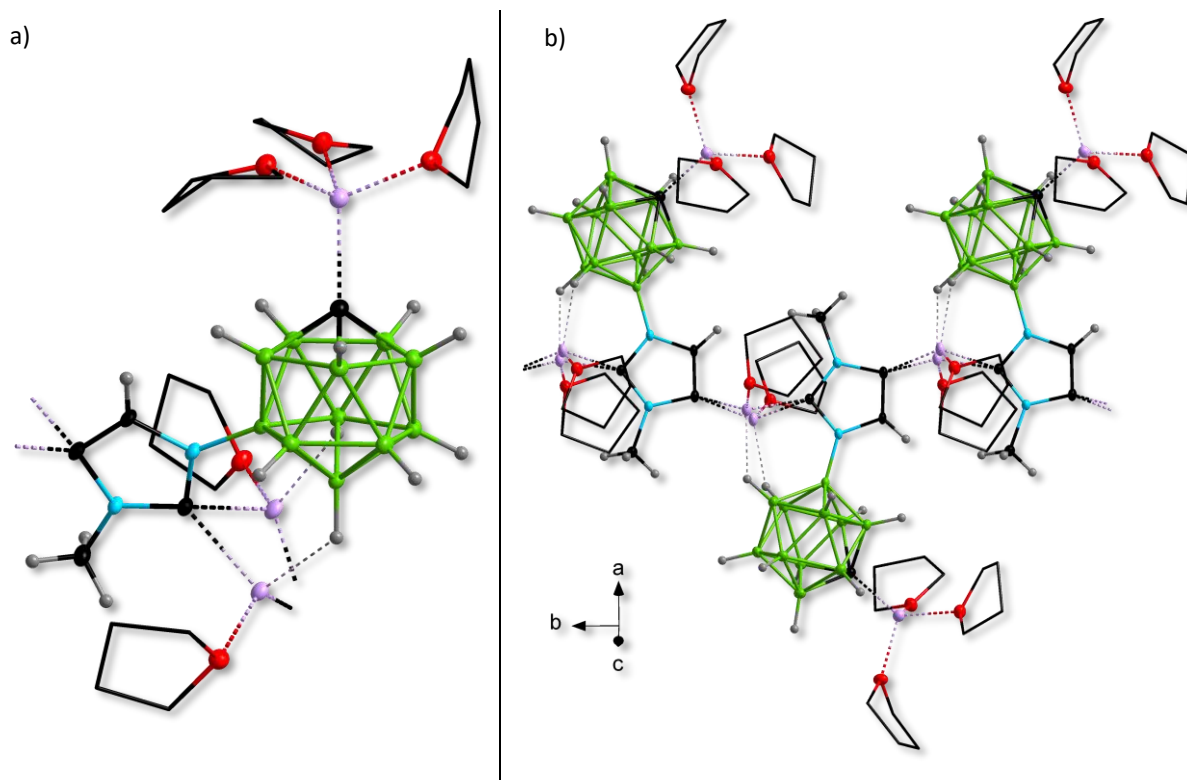


Abb. 3.3.3.5: Darstellung der monomeren Einheit aus der Kristallstruktur von C_{Cluster}1-C2-C4-NHC^{7BMe}·5THF (a) sowie Darstellung von drei monomeren Einheiten unter Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen (b).

$C_{\text{Cluster}}1\text{-C2-C4-NHC}^{7\text{BMe}}\cdot 5\text{THF}$ kristallisierte monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Moleküleinheiten in der Elementarzelle aus. An das Clusterkohlenstoffatom koordiniert dabei eine $\{\text{Li}\cdot 3\text{THF}\}$ -Einheit, wie bereits aufgrund der üblicherweise tetraedrisch koordinierten Umgebung von Lithiumkationen bei den theoretischen DFT-Rechnungen berücksichtigt worden ist. Bei den beiden Carbenkohlenstoffatomen $C_{\text{Im}2}$ und $C_{\text{Im}4}$ werden zwar jeweils ein Lithiumkation gefunden, allerdings werden diese nicht durch je zwei/drei THF-Moleküle korrdiniert, sondern es bildet sich eine dimerartige Struktur aus $C_{\text{Im}2}\cdot\text{Li}\cdots\text{THF}$ und $C_{\text{Im}5}\cdot\text{Li}\cdots\text{THF}$, wobei jedes Lithiumatom von einem THF-Molekül, dem Clusterkohlenstoffatom $C_{\text{Im}2}$ und $C_{\text{Im}4}$ zweier Imidazolringe und an der vierten Position vom Cluster tetraedrisch umgeben ist (siehe Abbildung 3.3.3.5b). In Abbildung 3.3.3.6 sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Imidazoliumsalze $\text{H-NHC}^{12\text{BMe}}$ und $\text{H-NHC}^{7\text{BMe}}$ sowie $\text{C2-NHC}^{12\text{BMe}}$ und die NMR-Spektren nach Zugabe von 2.0 und 3.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium zu $\text{H-NHC}^{12\text{BMe}}$ auf der linken Seite und die NMR-Spektren nach Zugabe von 2.5 und 3.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium zu $\text{H-NHC}^{12\text{BMe}}$ dargestellt.

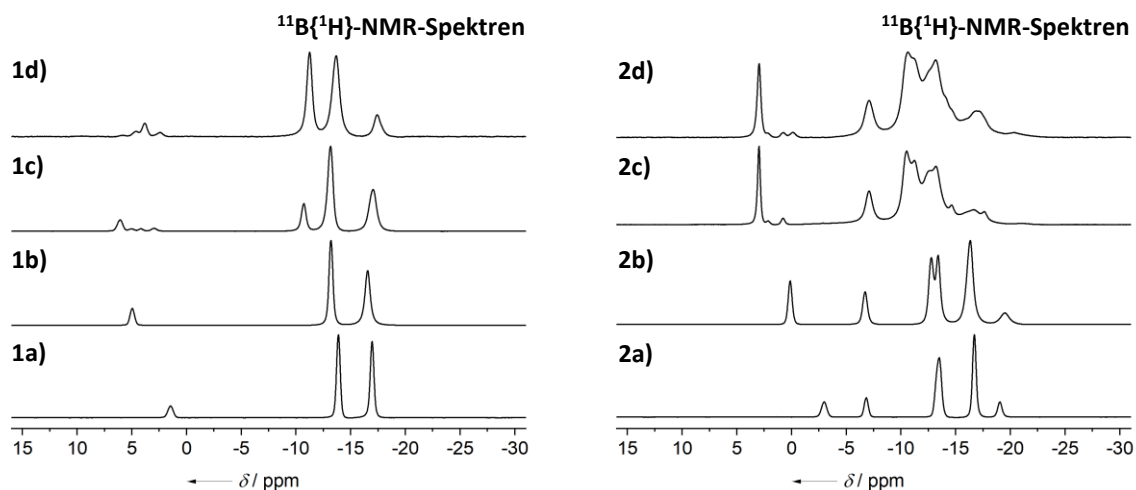


Abb. 3.3.3.6: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zur Deprotonierung von $\text{H-NHC}^{12\text{BMe}}$: Edukt (**1a**), Zugabe von 1 Äquivalent *n*BuLi (**1b**), Zugabe von 2 Äquivalenten *n*BuLi (**1c**) und Zugabe von 3.5 Äquivalenten *n*BuLi (**1d**); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zur Deprotonierung von $\text{H-NHC}^{7\text{BMe}}$: Edukt (**2a**), Zugabe von 1 Äquivalent *n*BuLi (**2b**), Zugabe von 2.5 Äquivalenten *n*BuLi und Kristallisation bei RT (**2c**) und Zugabe von 3.5 Äquivalenten *n*BuLi (**2d**).

Sowohl bei $\text{H-NHC}^{12\text{BMe}}$ als auch bei $\text{H-NHC}^{7\text{BMe}}$ kann nach Zugabe von *n*-Butyllithium eine vollständige und selektive Umsetzung zu $\text{C2-NHC}^{\text{XBMe}}$ ($X = 7, 12$) beobachtet werden. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der zweifachen Deprotonierung von $\text{H-NHC}^{12\text{BMe}}$ (siehe Abb. 3.3.3.6, 1c) belegt, dass die zweite Deprotonierung am Clusterkohlenstoff stattfindet (Signal für den Boratomring B7–11 kann bei -10.6 ppm beobachtet werden). Die Deprotonierung ist allerdings nicht vollständig selektiv. Nach Zugabe von 3.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium kann

die dreifach deprotonierte Spezies $C_2-C_4-C_{\text{Cluster}}-NHC^{12BMe}$ mit einem Anteil von 81% beobachtet werden. $C_2-C_4-C_{\text{Cluster}}-NHC^{7BMe}$ konnte einmal erhalten werden, indem zu $H-NHC^{7BMe}$ ein Überschuss an $nBuLi$ zugegeben worden ist (s. Abb. 3.3.3.6, 2d), kristallisierte allerdings auch nach Zugabe von 2.5 Äquivalenten $nBuLi$ als dominierende Spezies aus (siehe Abb. 3.3.3.6, 2c). Die Deprotonierung an $C_{\text{Im}4}$ anstelle $C_{\text{Im}5}$ deckt sich mit Experimenten der mehrfachen Deprotonierung des 1-Isomers 1-(3-Mesitylimidazolyl)-*c*-*clo*-1- $CB_{11}H_{11}$ nach Lavallo *et al.*^[170] Der Unterschied hier ist allerdings, dass $C_{\text{Im}4}$ direkt nach $C_{\text{Im}2}$ deprotoniert wird, da kein azides Clusterkohlenstoffatom vorhanden ist.

3.3.3.3 IR-spektroskopische Untersuchung

Für die Carbene $LiNHC^{12BMe} \cdot 2THF$ und $LiNHC^{7BMe} \cdot 2THF$ sowie der protonierten Formen $H-NHC^{12BMe}$ und $H-NHC^{7BMe}$ sind die IR-Spektren in Abbildung 3.3.3.4 dargestellt. In Tabelle 3.3.3.3 sind ausgewählte experimentelle und berechnete Schwingungsbanden von $LiNHC^{12BMe} \cdot 2THF$, $LiNHC^{7BMe} \cdot 2THF$, $H-NHC^{12BMe}$ und $H-NHC^{7BMe}$ aufgeführt. In Abbildung 3.3.3.5 sind die aliphatischen Bereiche rot markiert, die aromatischen Bereiche befinden sich jeweils im blauen Bereich. Gegenüber den Carbenvorstufen können bei den IR-Schwingungsspektren $LiNHC^{12BMe} \cdot 2THF$ und $LiNHC^{7BMe} \cdot 2THF$ intensive Banden im Bereich von $2980-2885\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Diese können den an das Lithiumkation koordinierenden THF-Molekülen zugeordnet werden, wie DFT-Berechnungen bestätigen (siehe Tabelle 3.3.3.7). Die sehr schwachen Banden bei 2818 cm^{-1} können jeweils der Methylgruppe von $LiNHC^{12BMe} \cdot 2THF$ und $LiNHC^{7BMe} \cdot 2THF$ zugeordnet werden. Im aromatischen Bereich von $LiNHC^{12BMe} \cdot 2THF$ werden zwei schwache Banden bei 3157 und 3130 cm^{-1} für die symmetrische und asymmetrische aromatische C-H-Streckschwingung beobachtet. Die dritte Bande bei 3061 cm^{-1} ist dem Wasserstoffatom des Clusterkohlenstoffatoms zuzuordnen. Für das 7-Isomer $LiNHC^{7BMe} \cdot 2THF$ werden die symmetrische aromatische C-H-Streckschwingung bei niedrigeren Frequenzen (3150 cm^{-1}) und die asymmetrische C-H-Streckschwingung bei höheren Frequenzen (3133 cm^{-1}) beobachtet. Die H-C-Streckschwingung des Wasserstoffatoms am Clusterkohlenstoffatom wird bei 3065 cm^{-1} beobachtet. Die Banden für die B-H-Streckschwingungen werden für $LiNHC^{12BMe} \cdot 2THF$ zwischen $2550-2536\text{ cm}^{-1}$ und für $LiNHC^{7BMe} \cdot 2THF$ zwischen $2556-2540\text{ cm}^{-1}$ beobachtet und befinden sich in einem ähnlichen Bereich im Vergleich zu den Carbenvorstufen.

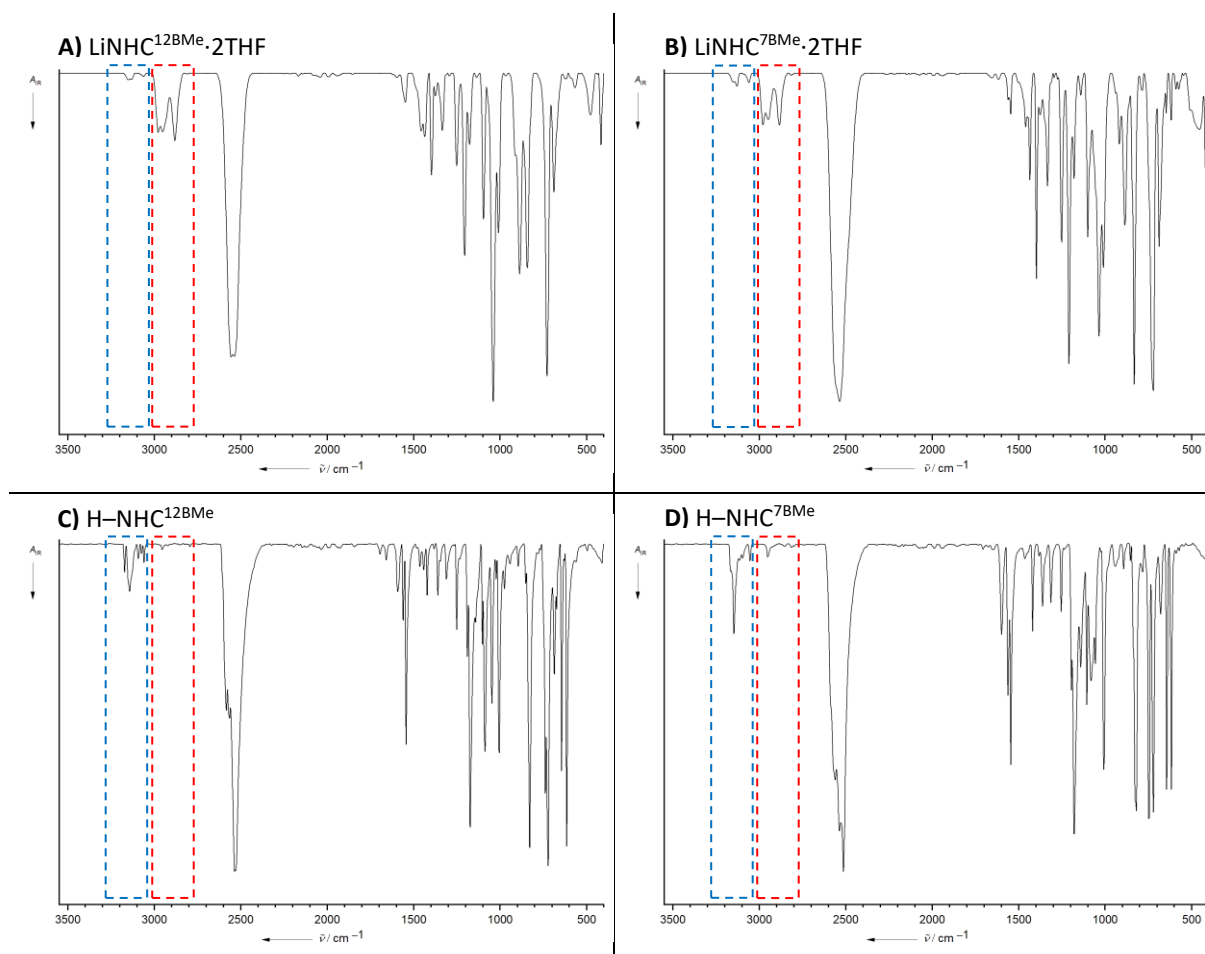


Abb. 3.3.3.7: IR-Spektren von Li[12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]-2THF (**Spektrum A**), Li[7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]-2THF (**Spektrum B**) sowie die entsprechenden Carbovorstufen (**Spektrum C und D**).

Tab. 3.3.3.12: Experimentelle sowie berechnete^[a] IR-Schwingungsbanden^[b] der Verbindungen LiNHC^{12BMe} und LiNHC^{7BMe} sowie der protonierten Formen H-NHC^{12BMe} und H-NHC^{7BMe}.

$\tilde{\nu}$	Li[12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]-2THF		H-NHC ^{12BMe}	Li[7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]-2THF		H-NHC ^{7BMe}
	exp.	ber. ^[a]	exp.	exp.	ber. ^[a]	exp.
C _{cluster} -H	3061	3205	3060	3065	3203	3061
C _{arom.} -H	3157, 3130	3285, 3259	3174, 3143, 3094, 3075	3150, 3133	3283, 3258	3149, 3114-3096
C _{aliph.} -H	2980, 2949, 2885, 2818	3138, 3116-3017	2955, 2923	2979, 2953, 2882, 2818	3139, 3117-3016	2951, 2853, 2823, 2814
B-H	2550, 2536	2677-2587	2585, 2567, 2537	2556, 2540	2678-2591	2563, 2538, 2514
C=C/C=N	1618, 1561, 1547, 1460, 1436	1589, 1370	1695, 1659, 1593, 1561, 1544	1598, 1549, 1456, 1437	1589, 1370	1599, 1562, 1546, 1464

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹.

3.3.4 HOMO- und LUMO-Betrachtungen

Von besonderem Interesse bei der Wahl geeigneter NHCs für ein bestimmtes synthetisches Problem sind die Donor- und Akzeptoreigenschaften. Bei Substituenten mit einem ausgeprägten $+I$ und $+M$ -Effekt wird eine bessere Donorfähigkeit erwartet, während bei einem ausgeprägten $-I$ und $-M$ -Effekt bessere Akzeptoreigenschaften zu erwarten sind.^[177] Problematisch wird es bei Substituenten, die über gegensätzliche elektronische Effekte verfügen. Als Beispiel können Halogensubstituenten angeführt werden, welche einerseits aufgrund der erhöhten Elektronegativität einen $-I$ -Effekt und andererseits einen $+M$ -Effekt aufgrund der drei freien Elektronenpaare besitzen.^[177] Um die stereoelektronischen Eigenschaften bewerten und vergleichen zu können, wurden in den vergangenen Jahren daher eine Reihe von Methoden entwickelt. Anzuführen ist hier der „Tolman elektronische Parameter“ (engl. *Tolman Electronic Parameter; TEP*), der auf die Messung der CO-Streckschwingung im Komplex der Form $\text{LNi}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{PR}_3$) mittels IR-Spektroskopie beruht. Durch die π -Rückbindung des Metalls wird dabei Elektronendichte in die CO-Dreifachbindung doniert, was die CO-Streckschwingung schwächt.^[178] Durch den Vergleich der CO-Streckschwingung bei unterschiedlichen Liganden kann so ein Rückschluss auf den elektronischen Einfluss gezogen werden. Für NHCs wurde diese Methode auch verwendet, allerdings durch Verwendung der weniger giftigen Metalle Iridium und Rhodium.^[177] Der „Huynh’s elektronische Parameter (engl. *Huynh’s electronic parameter; HEP*) gibt Rückschlüsse auf die Donor-Fähigkeit anhand von multinuklearer NMR-Spektroskopie des $^1\text{Pr}_2$ -Bimy Liganden in *trans*- $[\text{PdBr}_2(^i\text{Pr}_2\text{-Bimy})\text{L}]$ anhand der Verschiebung des an Palladium gebundenen Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum. *HEP* kann zur Bestimmung der σ -Donorstärke von NHCs, Phosphanen, Isocyaniden aber auch Amininen und Pyridinen (sog. Werner-typische Liganden) verwendet werden.^[177, 179-180] In der Vergangenheit ist lange Zeit davon ausgegangen worden, dass NHCs in erster Linie als σ -Donoren mit vernachlässigbaren Akzeptoreigenschaften fungieren. Aufgrund der historischen Sichtweise gibt es daher weniger methodische Ansätze, um die π -Akzeptoreigenschaften zu untersuchen.^[177] Im Jahr 2013 schlug Bertrand^[181] die Bestimmung der chemischen Verschiebung des Phosphoratoms im Komplex $\text{NHC}=\text{PPh}$ zur Klassifizierung von π -Akzeptoreigenschaften von NHCs vor; nach Ganter *et al.*^[171] kann in gleicher Weise die chemische Verschiebung des Selenatoms in der Verbindung $\text{NHC}=\text{Se}$ zur Klassifizierung der π -Akzeptoreigenschaften herangezogen werden.

Um die carboranyl-substituierten *N*-heterocyclischen Carbene hinsichtlich der σ -Hinbindung einzuordnen, können nach Ganter *et al.*^[171] die $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{Im}2}, ^1\text{H}\}$ -Kopplungskonstanten oder die $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{Im}2}, ^{77}\text{Se}\}$ -Kopplungskonstanten als Sonde für die σ -Donorstärke herangezogen werden. Je kleiner die Kopplungskonstante ist, desto größer ist der σ -Hinbindungscharakter. Der Vorteil ist, dass die $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{Im}2}, ^1\text{H}\}$ -Kopplungskonstanten sehr leicht aus den Carbenvorstufen über $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC-NMR-Spektroskopie ermittelt werden können. In Abbildung 3.3.4.1 sind die entsprechenden $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{Im}2}, ^1\text{H}\}$ -Kopplungskonstanten von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ im Vergleich zu den bekannten Systemen 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid sowie 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid^[171] aufgeführt.

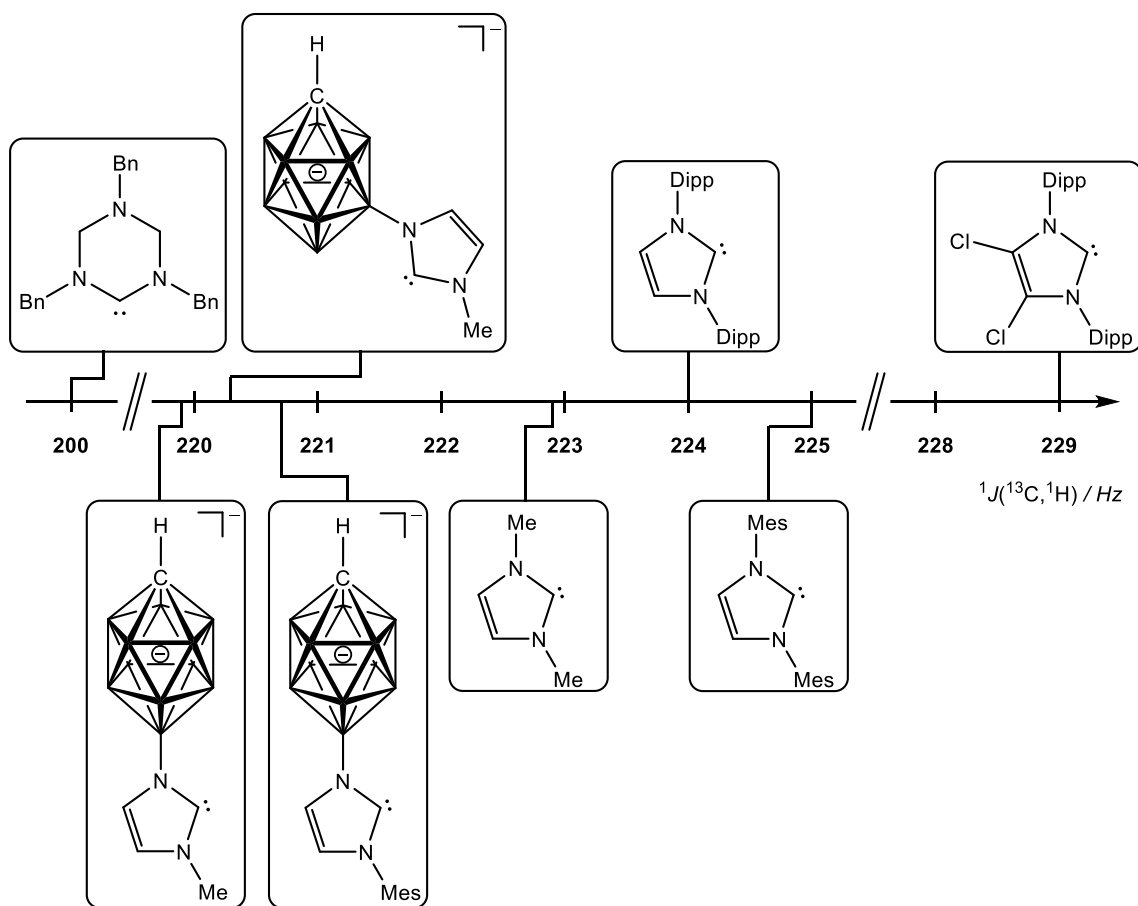


Abb. 3.3.4.1: $^1J\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ -Kopplungskonstanten von [7- und [12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻; [12-(3-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻; 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IMe)^[171]; 1,3,5-Tribenzyl-1,3,4-Triazinan-2-yliden (IBn_{Triazinan})^[171]; 4,5-Dichlor-1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (4,5-Dichlor-IME)^[171] sowie 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes)^[171]. Die Kopplungskonstanten sind in d₆-DMSO gemessen worden.

Nach Ganter^[171] besitzt 1,3,5-Tribenzyl-1,3,4-Triazinan (IBn_{Triazinan}) mit einer Kopplungskonstante von $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{Im}2}, ^1\text{H}\} = 200$ Hz im Vergleich zu gängigen *N*-heterocyclischen Carbenen

wie IMes, IMe und IDipp die höchste σ -Donorstärke. Dabei steigt die σ -Donorstärke in der Reihe $\text{IMes} < \text{IDipp} < \text{IME} \ll \text{IBn}_{\text{Triazinan}}$ kontinuierlich an.^[171] Unter den von Ganter untersuchten Verbindungen weist 4,5-Chlor-IDipp die geringste σ -Donorstärke auf. Wird bei IMe eine Methylgruppe durch den anionischen $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Cluster ersetzt und über die B12-Position an den Imidazolring gebunden, erhöht sich die σ -Donorstärke; die Kopplungskonstante wird um 3 Hz auf 219.9 Hz erniedrigt. Bei 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kann ähnlich wie beim Übergang von IMe zu IMes eine Erhöhung der Kopplungskonstante beobachtet werden, allerdings fällt die Differenz geringer aus, da nur eine Methylgruppe durch eine Mesitylgruppe substituiert wird ($\Delta^1J_{\text{IMe-IMes}} = +2.1$ Hz; $\Delta^1J_{\text{B12Me-B12Mes}} = +0.8$ Hz). $\text{LiNHC}^{12\text{BMes}}$ wird somit ebenfalls als schlechterer σ -Donor eingestuft als die vergleichbare Verbindung $\text{LiNHC}^{12\text{BMe}}$. Wird der $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Cluster über die B7-Position an den methylierten Imidazolring gebunden ist die Verbesserung der σ -Donorstärke geringer als beim Übergang von IMe zu $\text{LiNHC}^{12\text{BMe}}$. Die Kopplungskonstante beträgt $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{Im}2}, ^1\text{H}\} = 220.3$ Hz und kann zwischen 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ lokalisiert werden. Als Sonde für die π -Rückbindungsstärke eignet sich nach Ganter *et al.*^[171] die chemische Verschiebung des Selenatomkerns im ^{77}Se -NMR-Spektrum für die Carben–Se-Verbindung. Eine Verschiebung zu hohen Resonanzfrequenzen bedeutet dabei eine hohe π -Rückbindungsstärke. In Abbildung 3.3.4.2 sind ausgewählte ^{77}Se -Verschiebungen aufgeführt. Die Synthesen der carboranyl-substituierten Seleno-NHC-Verbindungen werden in Kapitel 3.4 diskutiert. Unter den von Ganter untersuchten und in Abbildung 3.3.4.2 aufgeführten Verbindungen besitzen die Verbindungen $\text{IBn}_{\text{Triazinan}}$ und 4,5-Dichlor-IDipp die höchste π -Rückbindungsstärke. Für die Selenatomkerne der entsprechenden NHC-Selen-Verbindungen können im ^{77}Se -NMR-Spektrum Signale bei 196 ppm und 174 ppm beobachtet werden. Es gibt allerdings Verbindungen, die eine chemische Verschiebung von bis zu 850 ppm und somit eine höhere π -Rückbindungsstärke aufweisen. Zu nennen ist hier beispielsweise das 2-Se-4,5-Dioxy-IMes ($\delta(\text{Se}) = 856$ ppm).^[171] Mit einer chemischen Verschiebung des Selenatomkerns im ^{77}Se -NMR-Spektrum bei 35 ppm für 2-SeIMes und 3 ppm für 4,5-Dimethyl-2-SeIMe gehören diese beiden Derivate zu den von Ganter untersuchten Verbindungen mit geringster π -Rückbindungsstärke.^[171] Durch den anionischen Cluster erhöht sich die π -Rückbindungsstärke von $[\text{12-(2-Seleno-3-mesitylimidazolyl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ gegenüber IMes. Das Signal für den Selenatomkern wird von 35 ppm auf 75 ppm verschoben. Bei $[\text{12-(2-$

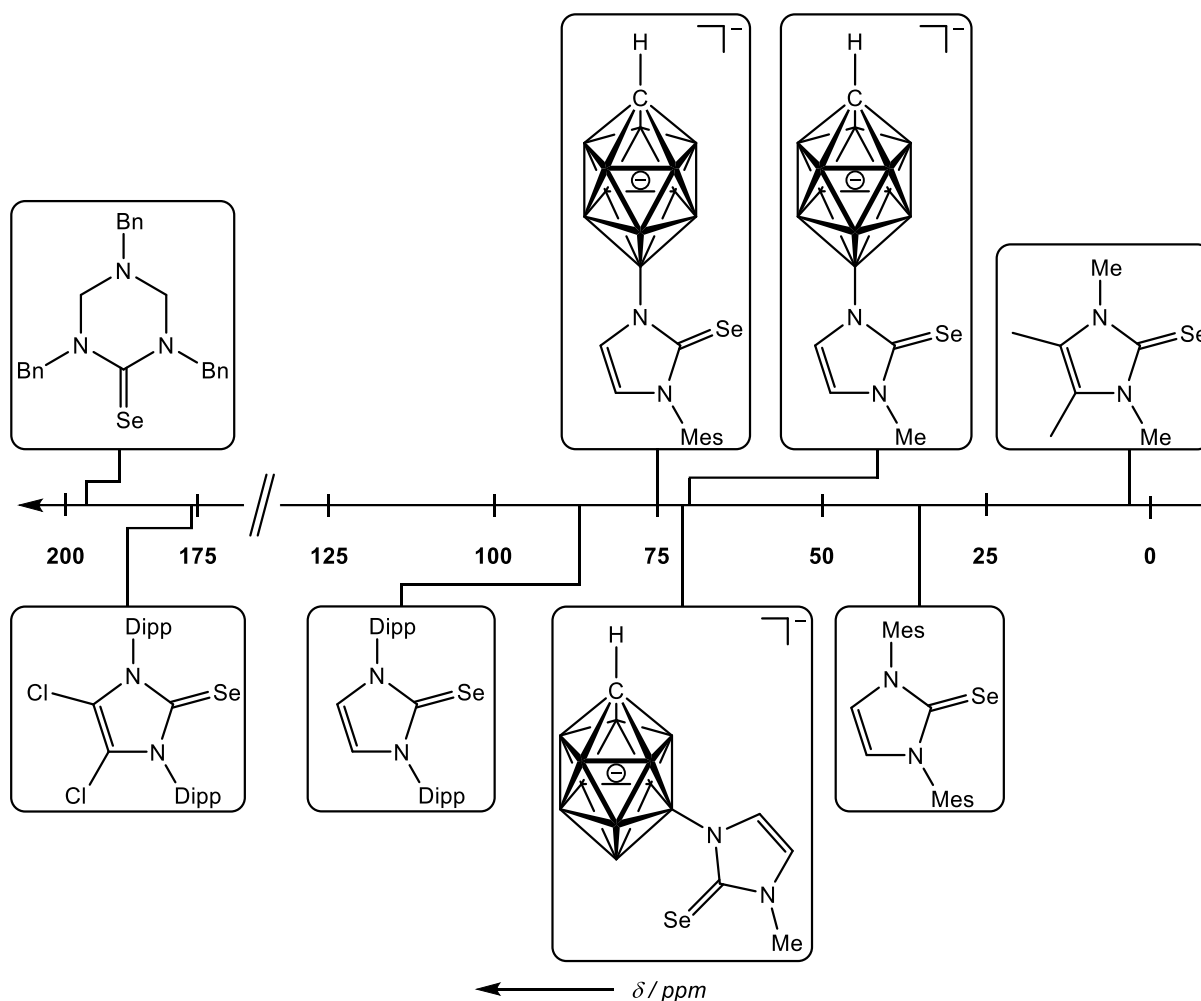


Abb. 3.3.4.2: ^{77}Se -NMR-Verschiebungen von [7- und [12-(2-Seleno-3-methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻; [12-(2-Seleno-3-mesitylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻; 1,3-Dimethyl-2-selenoimidazol-2-yliden (2-SeIMe)^[171]; 1,3,5-Tribenzyl-2-seleno-1,3,4-triazinan-2-yliden (2-SeIBn_{Triazinan})^[171]; 4,5-Dichlor-1,3-dimethyl-2-selenoimidazol-2-yliden (4,5-Dichlor-2-SeIMe)^[171] sowie 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (2-SeIMes)^[171, 182]. Die chemischen Verschiebungen sind in d_6 -Aceton gemessen worden.

Seleno-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ kann eine minimal niedrigere π -Rückbindungsstärke beobachtet werden ($\delta(^{77}\text{Se}) = 70.0$ ppm), liegt aber im ähnlichen Bereich. Für das 7-Isomer [7-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ wird das Signal für den Selenatomkern zu 70.9 ppm verschoben und hat damit eine ähnliche π -Rückbindungsstärke wie NHC^{12BMe}. Zusammenfassend kann aus den beobachteten Werten den Clustersubstituierten NHCs eine gute σ -Donorstärke zugeschrieben werden. Auf der anderen Seite gehören die Clustersubstituierten NHCs allerdings eher zu den Vertretern mit einer geringen π -Rückbindungsstärke. In Abbildung 3.3.4.3 sind Molekülorbitalberechnungen^[183] für IMe und [12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ für $\epsilon = 7.25$ (THF) sowie $\epsilon = \infty$ (Unterdrückung von Lösemittelleffekte) abgebildet.

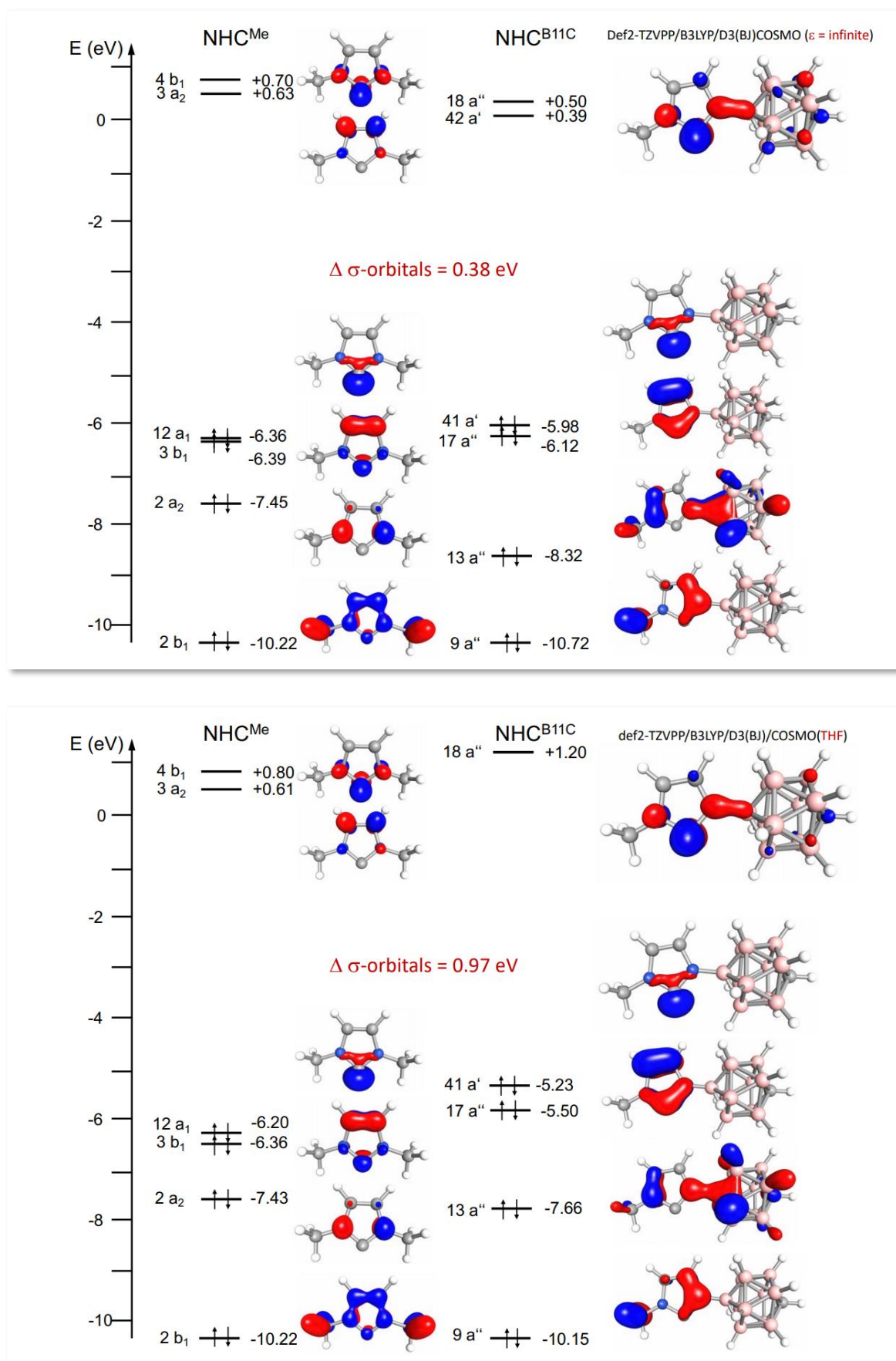


Abb. 3.3.4.3: Molekülorbitalberechnungen für IME und $[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-}c\text{-}os\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ für $\epsilon = 7.25$ (THF; unten) sowie $\epsilon = \infty$ (oben).^[183]

In THF hat das HOMO von IMe eine Energie von -6.20 eV. Für $[12-(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ befindet sich das Orbital bei -5.23 eV. Auch in der Gasphase besitzt das HOMO für IMe einen niedrigeren Wert, allerdings ist der Unterschied wesentlich geringer ($\Delta(\sigma\text{-Orbitale}) = 0.38$ eV). Das LUMO von IMe befindet sich in der Gasphase bei 0.63 eV und mit THF berechnet bei 0.61 eV. Für das LUMO von $[12-(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ konnten Werte bei 0.39 eV (Gasphase) sowie 1.20 eV (THF) erhalten werden, wobei das LUMO in THF gegenüber IMe bei höheren Energiewerten liegt. In Abbildung 3.3.4.4 sind die Energien der HOMOs und LUMOs der drei Verbindungen $[7\text{-}$ und $[12-(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$, $[12-(3\text{-Phenylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ sowie IMe, IDipp, SIDipp und cAAC abgebildet.^[183] Unter den abgebildeten NHCs besitzen die cluster-substituierten NHCs die höchste σ -Donorstärke und bestätigen damit den bereits anhand der Kopplungskonstanten aufgeführten Trend. Gegenüber allen vier bekannten NHCs besitzen die cluster-substituierten NHCs allerdings die schwächste π -Akzeptorfähigkeit.

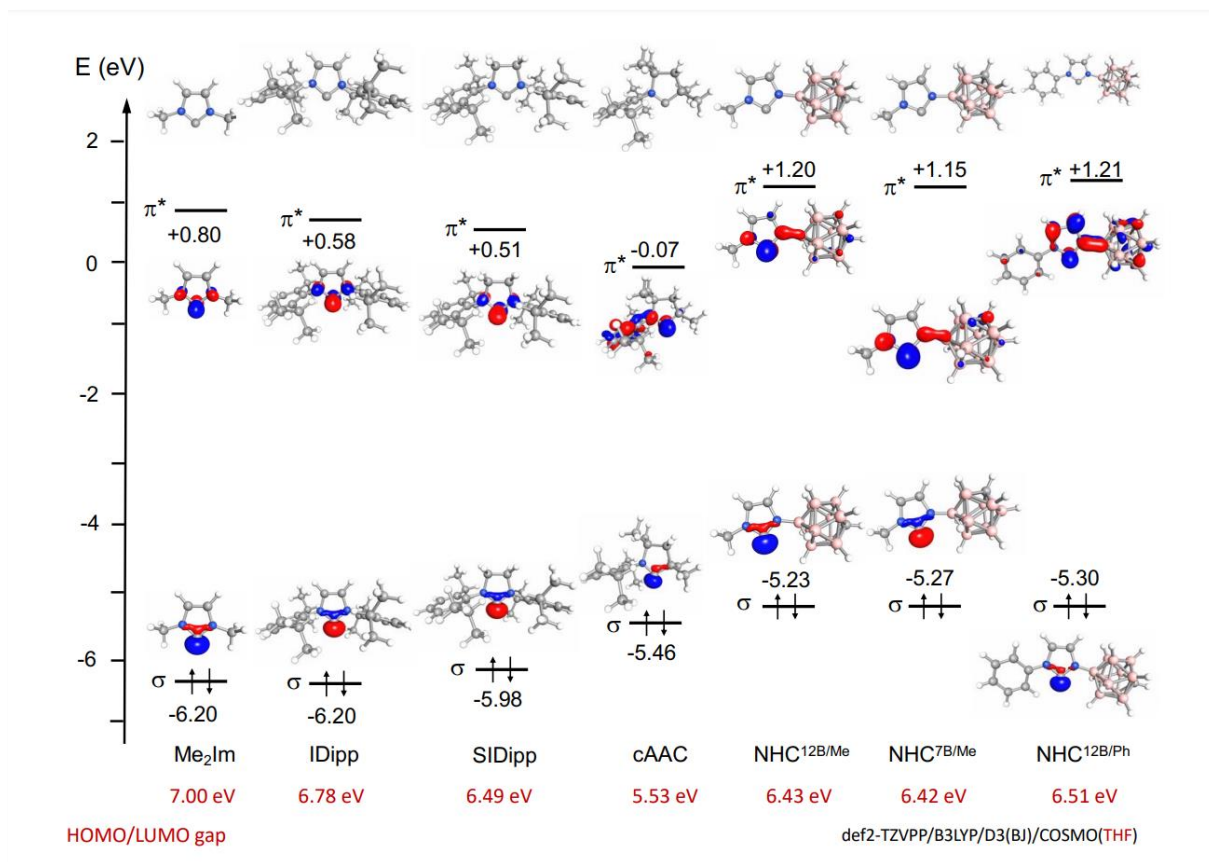


Abb. 3.3.4.4: HOMOs und LUMOs von IMe, IDipp, SIDipp, cAAC sowie den cluster-substituierten NHCs $[7\text{-}$ und $[12-(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ sowie $[12-(3\text{-Phenylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ für $\epsilon = 7.25$ (THF).^[183]

In Abbildung 3.3.4.5 sind die HOMO- und LUMO-Energien für die Isomere $[X-(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ($X = 1, 2, 7, 12$) sowie das 12- und 1-Isomer mit zwei $\{closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\}$ -Clustern abgebildet.^[183] Das 12-Isomer $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ hat mit einer Energie von -5.23 eV ein geringfügig höher liegendes HOMO als $\text{NHC}^{7\text{BMe}}$. Über $\text{NHC}^{2\text{BMe}}$ nach $\text{NHC}^{1\text{BMe}}$ sinkt die Energie des HOMOs auf -5.63 eV – die σ -Donorstärke sinkt innerhalb der Reihe $\text{NHC}^{12\text{BMe}} > \text{NHC}^{7\text{BMe}} > \text{NHC}^{2\text{BMe}} > \text{NHC}^{1\text{BMe}}$. Der Unterschied der Orbitallagen für das HOMO zeigt sich auch bei den symmetrischen NHCs $\text{NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ und $\text{NHC}^{1\text{B}1\text{B}}$. Während das HOMO von $\text{NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ bei -4.32 eV liegt, hat $\text{NHC}^{1\text{B}1\text{B}}$ mit einer Energie von -5.07 eV einen niedrigeren Wert. Für die Orbitallagen der LUMOS kann der gleiche Trend beobachtet werden. Das LUMO für $\text{NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ besitzt eine Energie von 1.54 eV und liegt damit um 0.62 eV höher als für $\text{NHC}^{1\text{B}1\text{B}}$. In der Reihe der vier methyl-carboranyl-substituierten NHCs besitzt $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ das höchste LUMO und sinkt von $\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ über $\text{NHC}^{2\text{BMe}}$ nach $\text{NHC}^{1\text{BMe}}$ – die π -Akzeptorfähigkeit steigt innerhalb dieser Reihe an.

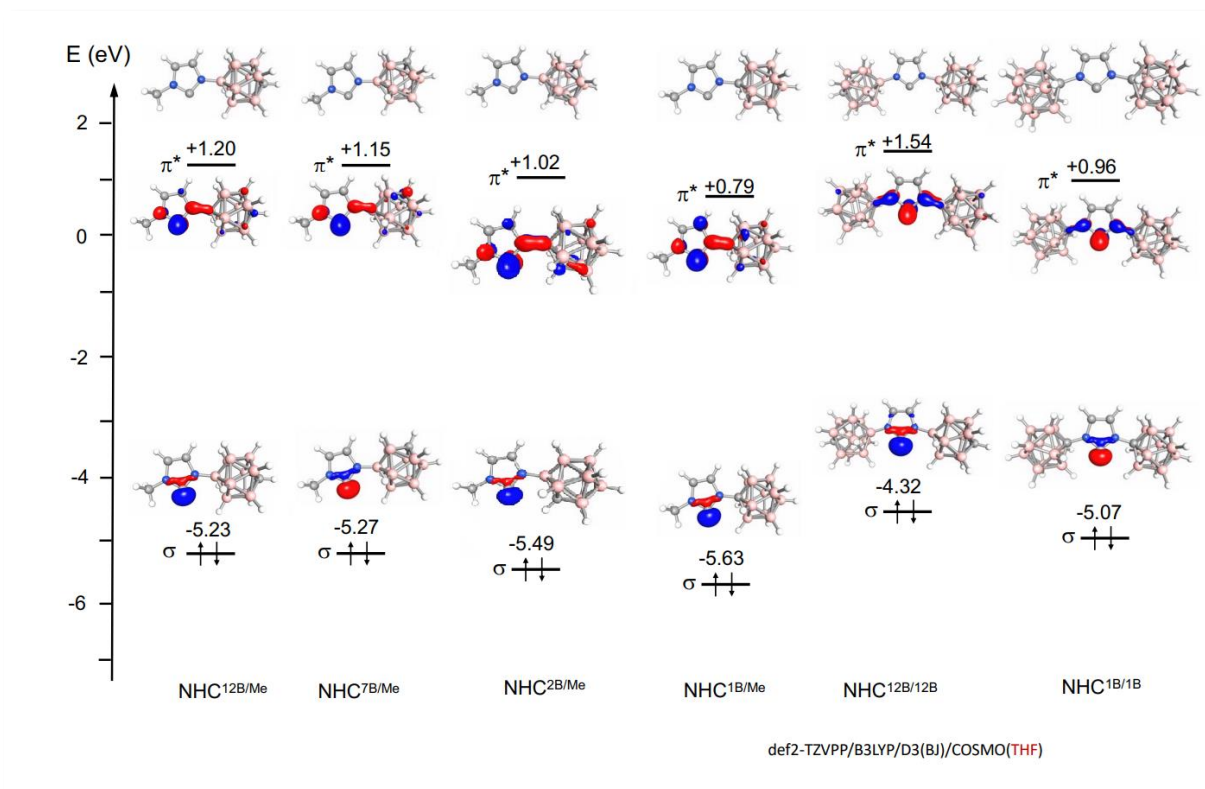


Abb. 3.3.4.5: HOMOs und LUMOs der Isomere $[X-(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ($X = 1, 2, 7, 12$) sowie das 12- und 1-Isomer mit zwei $\{closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\}$ -Clustern. Die Substitutionsstelle am $\{closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\}$ -Cluster wird jeweils mit XB ($X = 1, 2, 7, 12$) angegeben.^[183]

3.4 Seleno-NHC und Au(I)-NHC-Komplexe

3.4.1 Einleitung

1,3-Dialkyl-2-selenoimidazol-2-yliden sind nützliche Vorstufen für die Synthese verschiedener Se-haltiger Heterocyclen;^[184-185] darüber hinaus dienen sie als Sonde zur Bestimmung des π -Rückbindungscharakter von Carbenen anhand der chemischen Verschiebung des Selenatomkerns im ^{77}Se -NMR (siehe Kapitel 3.3.4).^[171] Seleno-NHC-Komplexe können synthetisiert werden, indem beispielsweise die entsprechenden Imidazoliumsalze mit Selenpulver in Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat zur Reaktion gebracht werden.^[186-187] Nach Studien von Tian *et al.* (2014) mit 1,3-Methyl-R-imidazoliumsalzen (z.B. R = *n*-Butyl, *n*-Propyl, Ethyl, Methyl, *i*-Propyl) können die besten Ausbeuten in Ethanol mit 3 Stunden Reaktionszeit und in Aceton mit 6–8 Stunden Reaktionszeit erhalten werden.^[188] 1,3-Dialkylimidazoliumsalze reagieren auch in Gegenwart starker Basen wie Kaliumhydrid und Natriumhydrid mit Selen unter Bildung der entsprechenden 1,3-Dialkyl-2-selenoimidazol-2-ylidene, indem zunächst durch die Base *in situ* das NHC gebildet wird, welches anschließend eine Bindung zu Selen eingeht.^[189] Eine weitere Methode zur Synthese von Seleno-NHC-Komplexen stellt die Umsetzung von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen mit Dinatriumdiselenid in Gegenwart von Kalium-*tert*-butanolat als Base dar.^[190-191] Auch in Gegenwart von *n*-Butyllithium kann eine erfolgreiche Umsetzung von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen mit Selen erreicht werden.^[192-193] Den meisten bekannten Verfahren zur Herstellung von Seleno-NHC-Komplexen gemein ist im Allgemeinen eine lange Reaktionszeit, geringe Ausbeuten oder eine komplizierte Aufarbeitung.^[188] So konnte Ganter *et al.*^[171] die für die Studien zur π -Akzeptorfähigkeit synthetisierten Seleno-NHC-Komplexe bis auf wenige Ausnahmen in Ausbeuten von 24–67% erhalten, während die Methode nach Tian *et al.*^[188] Ausbeuten zwischen 89–97% lieferte.

In der Vergangenheit wurden bereits zahlreiche Trialkylphosphan-Gold(I)-Komplexe (Alkyl = Methyl, Butyl, *i*-Propyl, *t*-Butyl, Phenyl) mit mono- als auch diethinylsubstituierten *nido*- und *closo*-Borcluster der Typen {*closo*-B₁₂}, {*closo*-1-CB₁₁}, {*closo*-1,2-C₂B₁₀}, {*closo*-1,7-C₂B₁₀}, {*nido*-7,8-C₂B₉} und {*nido*-7,9-C₂B₉} in der Arbeitsgruppe von Finze synthetisiert.^[29, 194] Diese und andere Gold(I)-Verbindungen weisen eine vielfältige Strukturchemie auf und sind

eingehend untersucht worden.^[194-195] Mit *N*-heterocyclischen Carbenen ist es möglich ausgehend von Tetrahydrothiophengold(I)-chlorid oder Dimethylsulfidgold(I)-chlorid durch zwei NHC-Moleküle stabilisierte Goldkationen zu synthetisieren.^[196] Für die Synthese von NHC–Au–Cl-Komplexe gibt es zwei Möglichkeiten, zum einen die Umsetzung von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen mit einer starken Base und anschließender Umsetzung mit Dimethylsulfidgold(I)-chlorid oder über eine Transmetallierungsreaktion, wobei zunächst NHC–M–X (M = Ag, Cu; X = Halogenid) durch Umsetzung mit Silber(I)-oxid oder Kupfer(I)-oxid synthetisiert wird und ein Transmetallierung durch Umsetzung mit Dimethylsulfidgold(I)-chlorid stattfindet (siehe Abbildung 3.4.1).^[197-198]

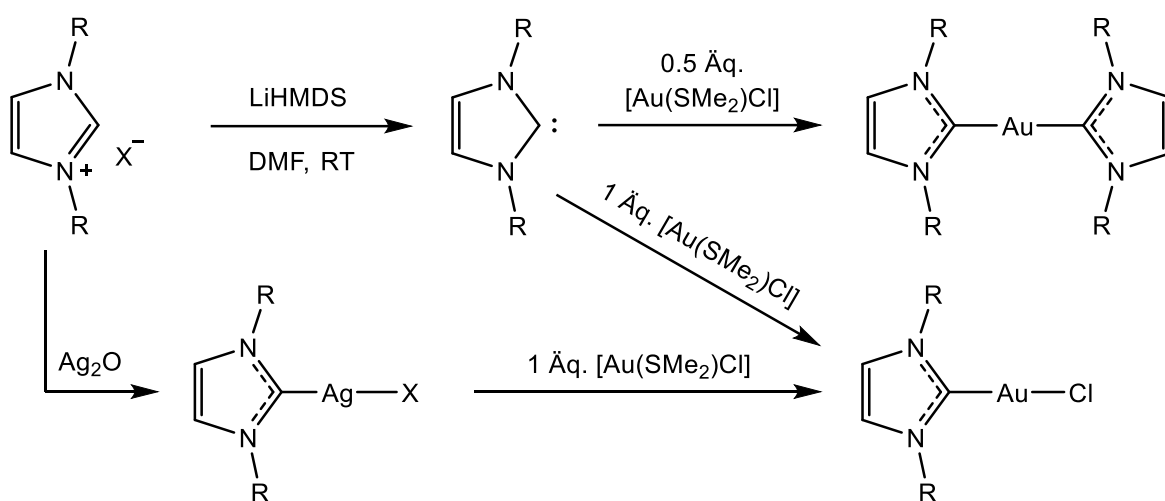


Abb. 3.4.1.1: Syntheschema zur Herstellung von NHC–Au–NHC^[196]- und NHC–Au–Cl-Komplexen^[196-198].

3.4.2 Synthesen

3.4.2.1 Synthesen von [NEt₄][X-(2-Seleno-3-R-imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (für X = 7/12: R = Mesityl, Methyl; für X = 7: R = Methyl)

Erste Synthesen von carboranyl-substituierten NHC-Selenkomplexen erfolgten ausgehend von den Carbenen Li[X-(3-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] für X = 7/12: R = Mesityl, Methyl; für X = 7: R = Methyl) durch Umsetzung mit Selenpulver in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Anders als gewöhnliche NHC-Selen-Komplexe sind die resultierenden carboranyl-substituierten NHC-Selen-Komplexe aufgrund des {*closo*-1-B₁₁} Clusters einfach negativ geladen und somit wasserlöslich. Zur Isolierung wurde das Reaktionsgemisch mit

Wasser versetzt, die organischen Bestandteile im Vakuum entfernt und alle unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt. Die in Wasser gelösten NHC-Selen-Komplexe konnten anschließend als Tetraethylammoniumsalz erhalten werden (siehe Abbildung 3.4.2.1). Die beste Ausbeute konnte mit 69% für $[\text{NEt}_4][7\text{-}(2\text{-Seleno-3-methylimidazolyl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ erhalten werden, bei der Isolierung von $[\text{NEt}_4][7/12\text{-}(2\text{-Seleno-3-mesitylimidazolyl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ wurden geringere Ausbeuten mit 39% erzielt, was auf den größeren organischen Rest und schlechte Wasserlöslichkeit zurückzuführen ist.

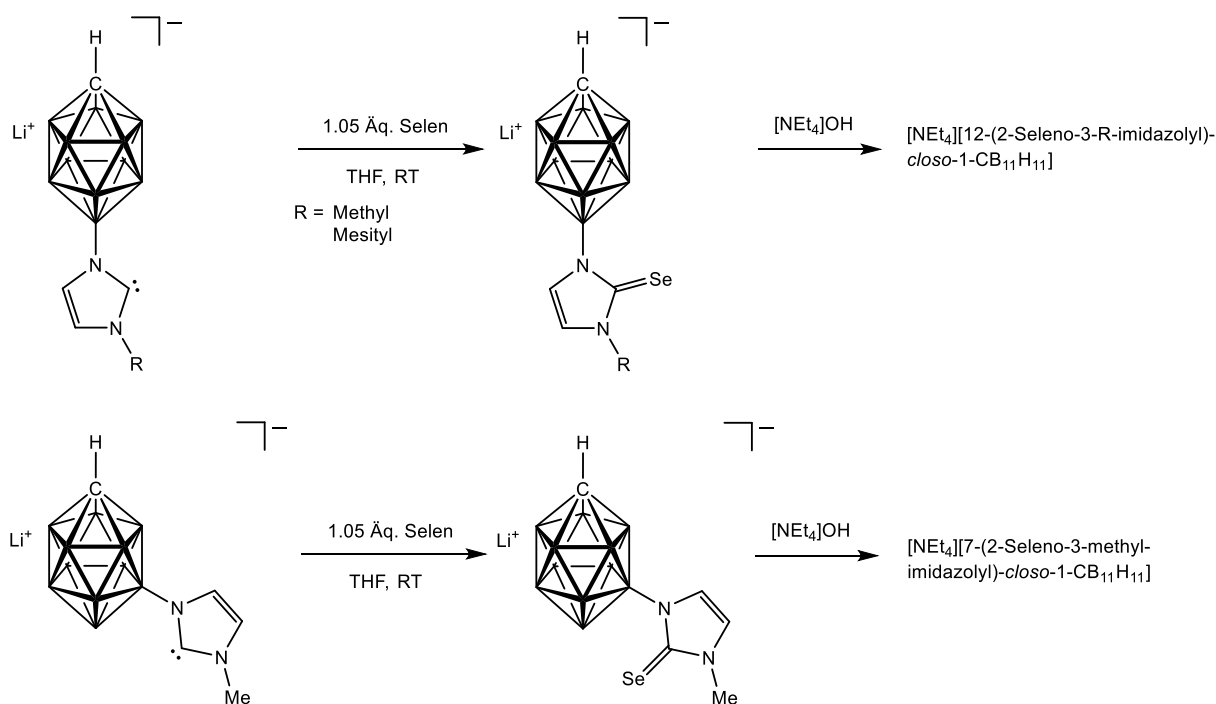


Abb. 3.4.2.1: Synthese von $[\text{NEt}_4][7/12\text{-}(2\text{-Seleno-3-R-imidazolyl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (R = Methyl, Mesityl; nicht isomerenrein) sowie $[\text{NEt}_4][7\text{-}(2\text{-Seleno-3-methylimidazolyl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

3.4.2.2 Umsetzung von $\text{Li}[7/12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$

Durch Umsetzung von $\text{Li}[7/12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit 0.5 Äquivalenten Tetrahydrothiophengold(I)-chlorid konnte der Di-NHC-Gold(I)-Komplex innerhalb von wenigen Minuten synthetisiert werden. Die Umsetzung mit 2–3 Äquivalenten Tetrahydrothiophengold(I)-chlorid führte zunächst durch den Überschuss der Goldverbindung zum Mono-NHC-Gold(I)-Komplex $12\text{-}((\text{tht})\text{Au})\text{-}3\text{-Methylimidazolyl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$, reagierte allerdings in einer Gleichgewichtsreaktion weiter zum entsprechenden Di-NHC-Gold(I)-Komplex (siehe Abbildung 3.4.2.2). Der Di-NHC-Gold(I)-Komplex kann durch Zugabe von

weiteren Äquivalenten Tetrahydrothiophengold(I)-chlorid und Verschiebung des Gleichgewichts zwar wieder zum Mono-NHC-Gold(I)-Komplex zurückreagieren, sobald die Anteile an Gold-Edukt allerdings aufgebraucht sind, reagiert der Mono-NHC-Komplex erneut zum Di-NHC-Gold(I)-Komplex. Isoliert wurde der Di-NHC-Gold(I)-Komplex ähnlich wie die NHC-Selen-Komplexe, indem die Reaktionslösung unter Licht-ausschluss mit Wasser versetzt worden ist, das Tetrahydrofuran im Vakuum entfernt und die unlöslichen Bestandteile (z. T. elementares Gold und ggfs. die unlösliche Vorstufe 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁) abgetrennt worden sind. Durch Zugabe einer Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung wurde der Di-NHC-Gold(I)-Komplex als [NEt₄]-Salz erhalten.

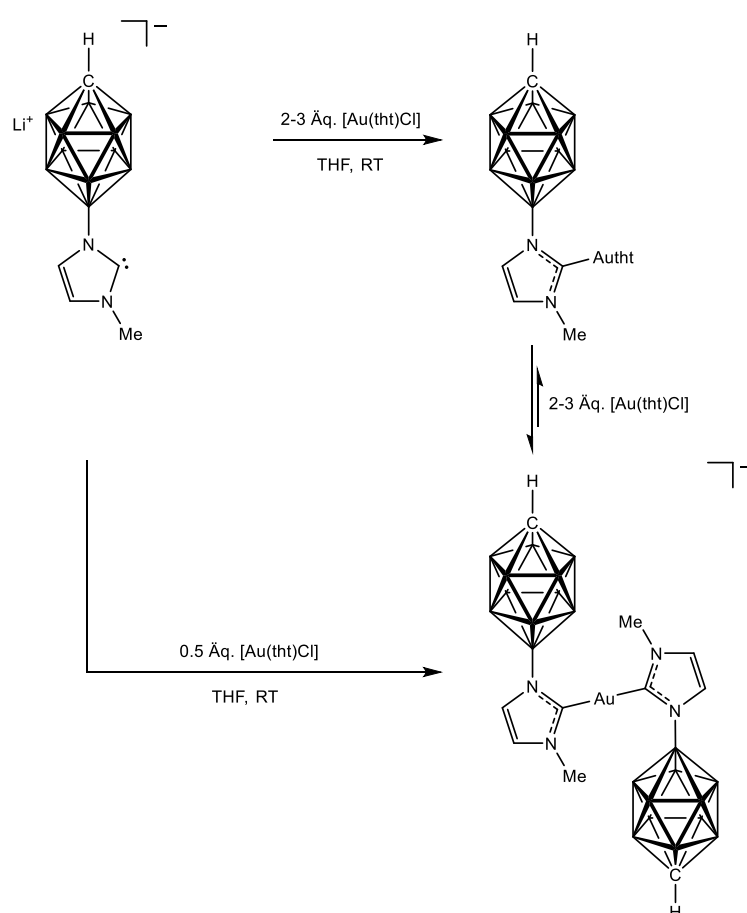


Abb. 3.4.2.2: Umsetzung von Li[7/12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit [Au(tht)Cl]. Dargestellt ist das Reaktionsschema für das 12-Isomer.

3.4.2.2 Umsetzung von Li[X-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (X = 7, 12) mit [R₃PAuCl] (R = Me, Et, ⁱPr)

Durch Umsetzung von Li[7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und Li[12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit 1.5 Äquivalenten Trimethylphosphan-

gold(I)-chlorid konnten jeweils Mono-NHC-Gold(I)-Komplexe innerhalb von wenigen Minuten synthetisiert werden. In NMR-Ansätzen wurden identische Umsetzungen von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Triethylphosphangold(I)-chlorid und Triisopropylphosphangold(I)-chlorid durchgeführt (siehe Abbildung 3.4.2.3). Zur Aufarbeitung der Trimethylphosphangold(I)-komplexe wurden zunächst die in Tetrahydrofuran unlöslichen Bestandteile abfiltriert, Wasser zugegeben und unter Lichtausschluss das Tetrahydrofuran entfernt. Die Trimethylphosphangold(I)-komplexe konnten anschließend durch Filtration der wässrigen Phase isoliert werden.

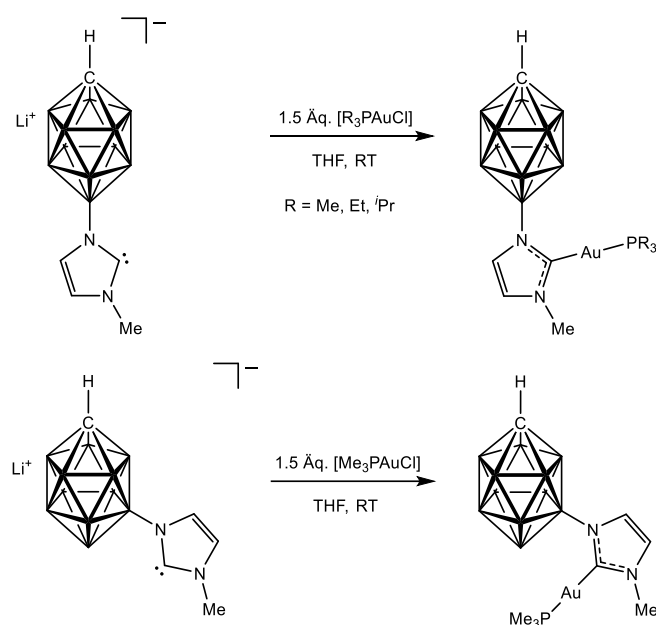


Abb. 3.4.2.3: Umsetzung von $\text{Li}[7\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ und $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit $[\text{R}_3\text{PAuCl}]$ (R = Methyl, Ethyl, Isopropyl).

3.4.3 Spektroskopische Untersuchung

3.4.3.1 Spektroskopische Untersuchungen der Selenkomplexe

Alle Selenverbindungen wurden vollständig NMR-spektroskopisch untersucht. Erwartungsgemäß können für die jeweiligen in 12-Position funktionalisierten $\{closo\text{-1-CB}_{11}\}$ -Cluster im ¹¹B-NMR-Spektrum drei Signale mit einem Verhältnis von 1:5:5 beobachtet werden. Das Signal für das antipodale Boratom der Selenkomplexe wird gegenüber den Carbenen zu

niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben und kann zwischen den Signalen der Carbovorstufe ($\delta(\text{B12}) = 1.5 \text{ ppm}$) und dem Carben ($\delta(\text{B12}) = 5.0 \text{ ppm}$) bei 3.7 ppm für $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ und bei 4.1 ppm für $\text{NHC}^{12\text{BMe}_s}$ beobachtet werden. Bei den Signalen für den Borring B7–11 können keine weiteren Besonderheiten festgestellt werden, die Verschiebung bleibt gegenüber dem Carben annähernd identisch. Für die Boratomkerne des Borrings B2–6 kann sowohl für $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ als auch für $\text{NHC}^{12\text{BMe}_s}$ ein NMR-Shift um 1.2 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben beobachtet werden. Zusammenfassend bedeutet das, dass die dem antipodalen Boratom der B12-funktionalisierten $\{closo-1\text{-CB}_{11}\}$ entfernteren Boratome durch die Selenfunktionalisierung einen größeren NMR-Shift zu niedrigeren Frequenzen erfahren. Ähnliche Tendenzen können auch bei der Selenverbindung mit $\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ beobachtet werden. Für $\text{Se}=\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ liegt ein integrales Intensitätsmuster von 1:1:2:2:2:2:1 vor. In Abbildung 3.4.3.1 sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ und $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ sowie $\text{Se}=\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ und $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ abgebildet.

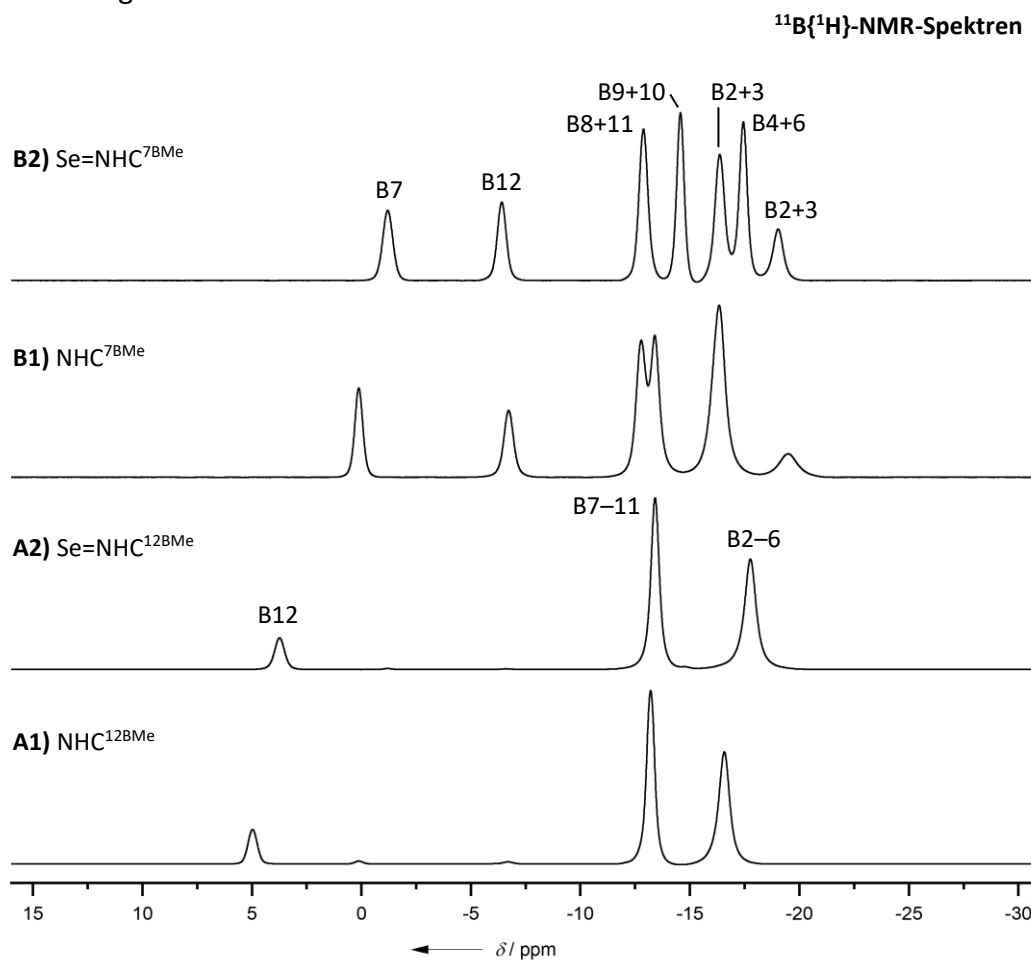


Abb. 3.4.3.1: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ (A1) und $\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ (B1) sowie von den Selenkomplexen von $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ (A2) und $\text{Se}=\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ (B2).

Für die Kopplungskonstanten $^1J\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ können keine Besonderheiten festgestellt werden. Die Kopplungskonstanten liegen in einem Bereich von 137 bis 164 Hz. Die Verschiebungen für den Selenatomkern sind in Kapitel 3.3.3 in Zusammenhang mit der π -Rückbindungsstärke diskutiert worden. In Abbildung 3.4.3.2 sind die NMR-Spektren der Verbindungen $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}_{\text{Mes}}$, $\text{Se}=\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ (als Gemisch mit $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ für das ^{77}Se -NMR-Spektrum) und $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ dargestellt. Mit zunehmender Frequenz steigt die π -Rückbindungsstärke nach Ganter *et al.* an.^[171] Für die chemischen Verschiebungen $C_{\text{m}2}$ können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ähnliche Verschiebungen zwischen 158.5 ppm und 159.9 ppm beobachtet werden.

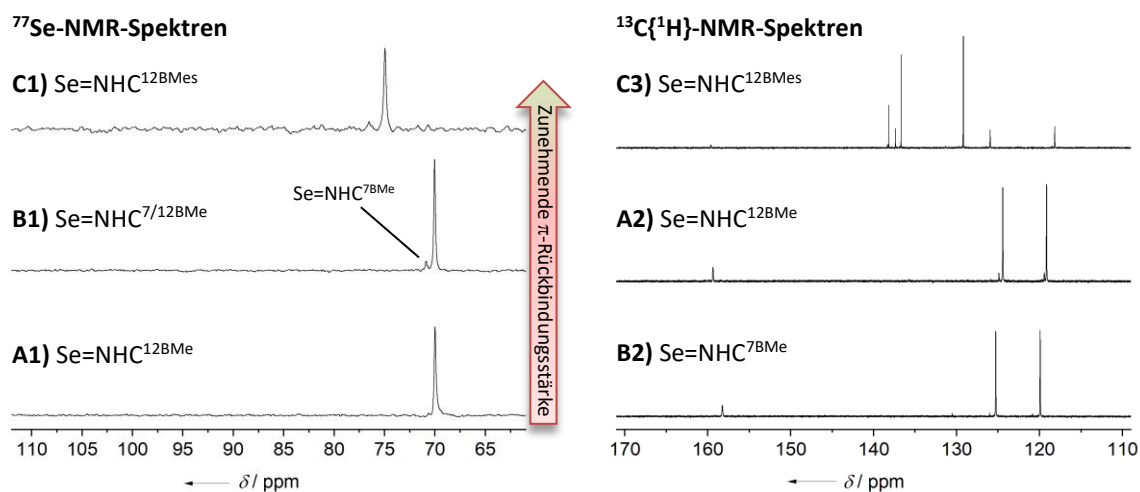


Abb. 3.4.3.2: ^{77}Se -NMR-Spektren (links) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (rechts) von $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}_{\text{Mes}}$ (C), $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ (A) und $\text{Se}=\text{NHC}^{7/12\text{BMe}}$ (B); gemessen in d_6 -Aceton.

In Tabelle 3.4.3.1 sind ausgewählte experimentelle und berechnete chemische Verschiebungen aufgelistet. Die Zuordnungen der chemischen Verschiebungen zu den entsprechenden Atomen erfolgten über 2D-NMR-spektroskopische Messungen.

Tab. 3.4.3.1: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] chemische Verschiebungen von $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}_{\text{Mes}}$, $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ und $\text{Se}=\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ ^[b,c]

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$		$\delta(^{77}\text{Se})$		$\delta(^{11}\text{B})$				
	$C_{\text{m}2}$	$C\cdots\text{Se}$	B12	B2+3	B4+6	B5	B7	B8+11	B9+10
[NEt ₄][12-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁]	159.4	70.0	3.9	-17.7	-17.7	-17.7	-13.3	-13.3	-13.3
	188.5	22.3	1.4	-21.3	-21.3	-21.3	-16.0	-16.0	-16.0
	188.3	69.7	1.4	-20.7	-20.7	-20.7	-15.5	-15.5	-15.5
[NEt ₄][12-(2-Seleno-3-mesitylimidazolyl)-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁]	159.9	75.0	4.1	-17.7	-17.7	-17.7	-13.2	-13.2	-13.2
	187.4	2.0	1.3	-21.2	-21.2	-21.2	-15.9	-15.9	-15.9
	187.3	46.9	1.4	-20.6	-20.6	-20.6	-15.5	-15.5	-15.5
[NEt ₄][7-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁]	158.5	70.9	-6.4	-16.4	-17.5	-19.0	-1.2	-12.9	-14.6
	189.4	29.9	-8.3	-20.1	-21.2	-22.3	-4.0	-15.1	-16.4
	189.4	78.1	-7.9	-19.6	-20.5	-21.5	-3.9	-14.7	-15.8

[a] B3LYP/def2TZVP (mittlere Zeile); B3LYP/6-311++G(d,p) (untere Zeile); berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] gemessen in d_6 -Aceton.

Insbesondere für die chemische Verschiebung des Selenatoms können große Abweichungen beobachtet werden. Die Werte auf dem Niveau B3LYP/def2TZVP (s. Tab. 3.4.3.1; mittlere Zeile) sind allerdings näher am experimentellen Wert dran als auf dem Niveau B3LYP/6-311++G(d,p) (Tab. 3.4.3.1; untere Zeile). Auch für das Kohlenstoffatom $C_{\text{im}2}$ werden höhere Abweichungen beobachtet als für die in Kapitel 3.1–3.3 diskutierten Imidazoiumsalze, deren Vorstufen und die daraus synthetisierten Carbene. Die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren weisen keine Besonderheit auf und werden daher nicht gesondert diskutiert. Sämtliche 1D- und 2D-NMR-Spektren befinden sich im Anhang in Kapitel 9.7. In Tabelle 3.4.3.2 sind die experimentellen und berechneten Daten aus der IR-Schwingungsspektroskopie tabellarisch aufgeführt. Die dazugehörigen Schwingungsspektren sind im Anhang in Kapitel 9.15 abgebildet.

Tab. 3.4.3.2: Experimentelle sowie berechnete^[a] IR-Schwingungsbanden^[b] der Verbindungen $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}_5}$, $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ und $\text{Se}=\text{NHC}^{7\text{BMe}}$.

$\tilde{\nu}$	[NEt ₄][12-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]		[NEt ₄][12-(2-Seleno-3-mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]		[NEt ₄][7-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	
	exp.	ber. ^[a]	exp.	ber. ^[a]	exp.	ber. ^[a]
$C_{\text{cluster}}-\text{H}$	3065	3195	3064	3196	3059	3193
$C_{\text{arom.}}-\text{H}$	3183, 3153	3303, 3264	3175, 3143, 3106, 3008	3302, 3270	3174, 3143	3302 3264
$C_{\text{aliph.}}-\text{H}$	2976	3111, 3095, 3032,	2985, 2918, 2852	3146, 3143, 3098/7, 3092, 3078, 3064/3, 3022/1, 3010	2999, 2978, 2945, 2930, 2851	3112, 3095, 3032
B-H	2563, 2516	2680–2601	2557	2680–2603	2531	2658–2607
C=C/C=N	1570, 1542	1599, 1370, 1322	1658, 1607, 1565, 1548, 1486–1405	1643, 1622, 1600, 1426, 1331,	1594–1567, 1480, 1444	1600, 1370, 1324, 1269

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} .

3.4.3.2 Spektroskopische Untersuchung der Umsetzungen von $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ mit $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$

Für das Carben $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ wurden Umsetzungen mit 1 Äquivalent, 1.5 Äquivalenten und 0.5 Äquivalenten Tetrahydrothiophengold(I)-chlorid untersucht (siehe Abbildung 3.4.3.3). Bei Zugabe von 1 Äquivalent $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch ein Produktgemisch aus $\text{NHC}^{12\text{BMe}}-\text{AuX}$ ($X = \text{tht}, \text{Cl}$) und $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ mit einem Verhältnis von 77% zu 23% bei chemischen Verschiebungen von 3.8 ppm ($(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$) und 2.9 ppm ($\text{NHC}^{12\text{BMe}}-\text{AuX}$) nachgewiesen. Bei Zugabe weiterer 0.5 Äquivalente an $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ konnte nur noch ein Signal bei 2.9 ppm für $\text{NHC}^{12\text{BMe}}-\text{AuX}$ identifiziert werden. In Stabilitätsmessungen wurde jedoch bereits nach 3 Stunden ein Zerfall in das einfach anionische $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ detektiert. Die Bildung von $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ sowie der Mono-NHC-Verbindungen konnte mittels ESI-Massenspektrometrie bestätigt werden. Durch Zugabe weiterer 0.5 Äquivalente $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ konnte das Gleichgewicht auf die Seite von $\text{NHC}^{12\text{BMe}}-\text{AuX}$ verschoben werden. In weiteren

NMR-spektroskopischen Stabilitätsmessungen nach 2 Stunden, 17 Stunden, 51 Stunden und 72 Stunden wurde mit zunehmendem Anteil erneut die Bildung $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ beobachtet. Die prozentualen Anteile sind in Tabelle 3.4.3.3 aufgeführt. Durch Umsetzung von $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ mit 0.5 Äquivalenten $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ konnte die Di-NHC-Goldverbindung $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ direkt nach wenigen Minuten erhalten werden. Aufgrund der Koordination von zwei NHC-Molekülen an das Goldkation und der daraus resultierenden Stabilität des Goldkomplexes konnte $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ durch Fällung aus Wasser als Tetraethylammoniumsalz isoliert werden. Gegenüber $\text{NHC}^{12\text{BMe}}-\text{AuX}$ konnte anhand einer ^{11}B -NMR-Messung von $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ nach vier Wochen keine weitere Reaktion oder Zersetzung von $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ beobachtet werden.

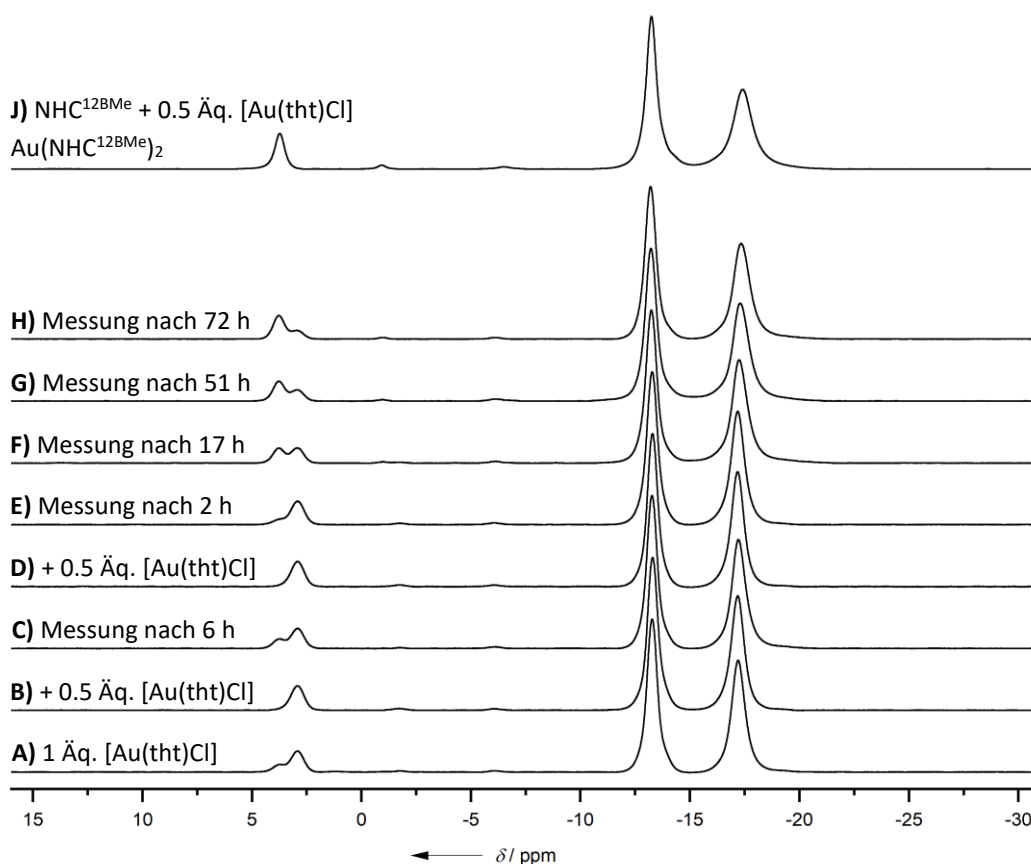


Abb. 3.4.3.3: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ + 0.5 Äquivalente $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ (J); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ mit > 1 Äquivalent $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ (Spektrum A und B), Untersuchung des chemischen Gleichgewichts zwischen $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ und $\text{NHC}^{12\text{BMe}}-\text{AuX}$ (Spektrum C und D) und anschließendem Stabilitätstest nach 2 Stunden (Spektrum E), 17 Stunden (Spektrum F), 51 Stunden (Spektrum G) und 72 Stunden (Spektrum H).

Tab. 3.4.3.3: Anteil an $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ zu $\text{NHC}^{12\text{BMe}}-\text{AuX}$ (X = tht, Cl) in Abhängigkeit von der Zeit.

NMR-Messung (Zeit)	2 Stunden	17 Stunden	51 Stunden	72 Stunden
Verhältnis				
$(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ zu $\text{NHC}^{12\text{BMe}}-\text{AuX}$	16 : 84	50 : 50	64 : 26	72 : 28

Für $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ können im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale mit einem Verhältnis von 1:5:5 beobachtet werden. Das Signal für den antipodalen Atomkern wird bei 3.7 ppm beobachtet, die Signale für die Boratome B7–11 und B2–6 können bei -13.2 ppm mit einer Kopplungskonstante $^1J\{^{11}\text{B},^1\text{H}\} = 135.1$ Hz und bei -17.4 ppm mit $^1J\{^{11}\text{B},^1\text{H}\} = 130.4$ Hz identifiziert werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann das Signal bei 185.7 ppm dem Kohlenstoffatomkern $\text{C}_{\text{Im}2}$ zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatomkerne des Imidazol-Rückgrats können bei einer chemischen Verschiebung von 121.7 ppm und 124.8 ppm beobachtet werden. Bei den in der Literatur bekannten Verbindungen [Bis(1,3-R,R'-Imidazol-2-yl)aurat][X]^[196] (R/R'/X = Me/Me/Br, Me/Et/[PF₆], ⁱPr/ⁱPr/Cl, *n*-Bu/*n*-Bu/Cl, *t*-Bu/*t*-Bu/Cl und Cy/Cy/Cl) werden Signale für $\text{C}_{\text{Im}2}$ zwischen 183.3 ppm und 177.2 ppm beobachtet und sind damit alle zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Erwartungsgemäß treten im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum die Signale des Imidazol-Rückgrats und die Wasserstoffatome des [NEt₄]-Kations in einem Intensitätsverhältnis von 2:2:8:12 auf (siehe Abbildung 3.4.3.4).

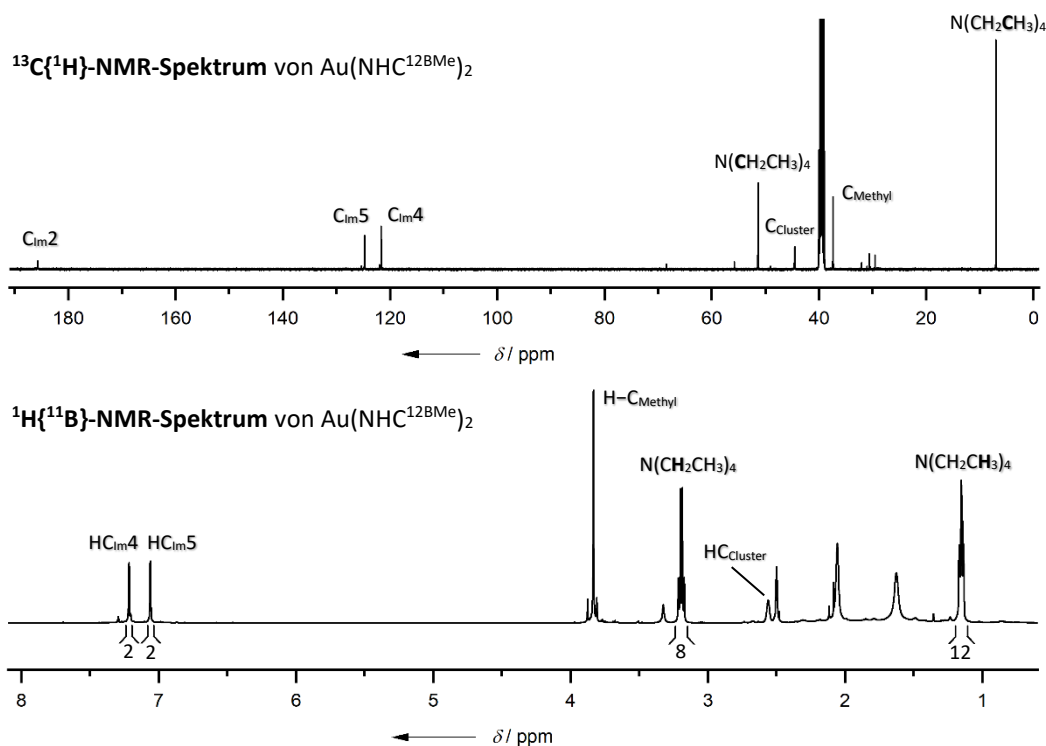


Abb. 3.4.3.4: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (oben) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$.

Die Zuordnung der beiden Signale zum Kohlenstoffatomkern 4 oder 5 erfolgte über $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC-Messungen anhand des Kreuzsignals der Wasserstoffatomkerne der Methylgruppe

zum Wasserstoffatomkern an C_{im4}. In Tabelle 3.5.3.4 sind die NMR-spektroskopischen sowie IR- und Raman-spektroskopischen experimentellen und berechneten Daten aufgeführt. Bei den experimentellen chemischen Verschiebungen von HC_{im4} und HC_{im5} wird das zu höheren Frequenzen verschobene Signal dem Wasserstoffatomkern HC_{im4} zugeordnet und das Signal bei 7.06 ppm dem Wasserstoffatomkern HC_{im5}. Bei den berechneten Daten konnte eine umgekehrte Zuordnung beobachtet werden. Bei der experimentellen Bestimmung erfolgte zunächst die Zuordnung des Kohlenstoffatomkerns C_{im4} zum Signal im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei 121.7 ppm anhand des Kreuzsignals des Kohlenstoffatomkerns zu den Wasserstoffatomkernen der Methylgruppe im ¹³C{¹H}-¹H-HMBC-NMR-Spektrum. Anhand von ¹³C{¹H}-¹H-HSQC-NMR-Spektroskopie wurde anschließend das Signal im ¹H{¹³C}-NMR-Spektrum bei 7.21 ppm zum entsprechenden Wasserstoffatomkern HC_{im4} durch ein direktes Kreuzsignal zugeordnet. Sämtliche 1D- und 2D-NMR-Spektren sind im Anhang in Kapitel 9.7 abgebildet. (NHC¹²BM_e)₂Au konnte neben NMR- und Schwingungsspektroskopie darüber hinaus durch ESI-Massenspektrometrie und CHN-Verbrennungsanalyse (siehe Kap. 6.3.8.) charakterisiert werden.

Tab. 3.4.3.4: Experimentelle sowie berechnete^[a] IR- und Raman-Schwingungsbanden^[b,c] von (NHC¹²BM_e)₂Au (links); ausgewählte experimentelle und berechnete^[d] chemische Verschiebungen von (NHC¹²BM_e)₂Au (rechts).^[e,f]

$\tilde{\nu}$	IR- und Raman-Daten		NMR-Verschiebungen von (NHC ¹² BM _e) ₂ Au			
	exp.	ber. ^[a]	C _{im2}	H _{Methyl}	C _{im4}	B12
C _{cluster} -H	3061 3062	3208	185.7 185.5	3.83 4.02		
C _{arom.} -H	3170, 3139 3170, 3139, 3100	3304, 3272	121.7 119.5	3.7 1.5		
C _{alph.} -H	2945, 2929 2992, 2945, 2929, 2890	3169, 3105, 3048	124.8 131.5	-13.2 -15.6		B7-11
B-H	2541 2579-2525	2674-2622	7.21 6.62	-17.4 -20.7		B2-6
C=C/C=N	1561, 1448 1607, 1561, 1449, 1405	1605 ^[e] , 1394, 1343	7.06 7.58	2.56 1.95		H-C _{cluster}

[a] B3LYP/def2TZVP. [b] $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹. [c] Raman-Schwingungsbanden kursiv. [d] B3LYP/def2TZVP; berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [e] chemische Verschiebungen in ppm. [f] gemessen in d₆-Aceton. [g] C=N-Schwingungen aufgrund der Symmetrie sehr schwach ausgeprägt.

Bei den in der Literatur bekannten Verbindungen [Bis(1,3-R,R'-Imidazol-2-yl)aurat][X]^[196] (R/R'/X = Me/Me/Br, Me/Et/[PF₆], ⁱPr/ⁱPr/Cl, *n*-Bu/*n*-Bu/Cl, *t*-Bu/*t*-Bu/Cl und Cy/Cy/Cl) werden für HC_{im4/5} Signale zwischen 7.48 ppm und 7.71 ppm beobachtet und sind damit alle zu höheren Frequenzen verschoben. Dieser Trend wurde bereits in vorherigen Kapiteln beobachtet und lässt sich auf den gegenüber des {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters geringeren +I-Effekt der Alkylsubstituenten zurückführen.

3.4.3.3 Spektroskopische Untersuchung der Umsetzungen von Li[X-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB₁₁H₁₁] (X = 7, 12) mit [Me₃PAuCl]

Die Trimethylphosphangold(I)-Komplexe mit NHC^{7BMe} und NHC^{12BMe} wurden vollständig NMR-spektroskopisch, IR- und Ramanspektroskopisch sowie mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die ¹¹B{¹H}- und ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren sind in Abbildung 3.4.3.5 dargestellt.

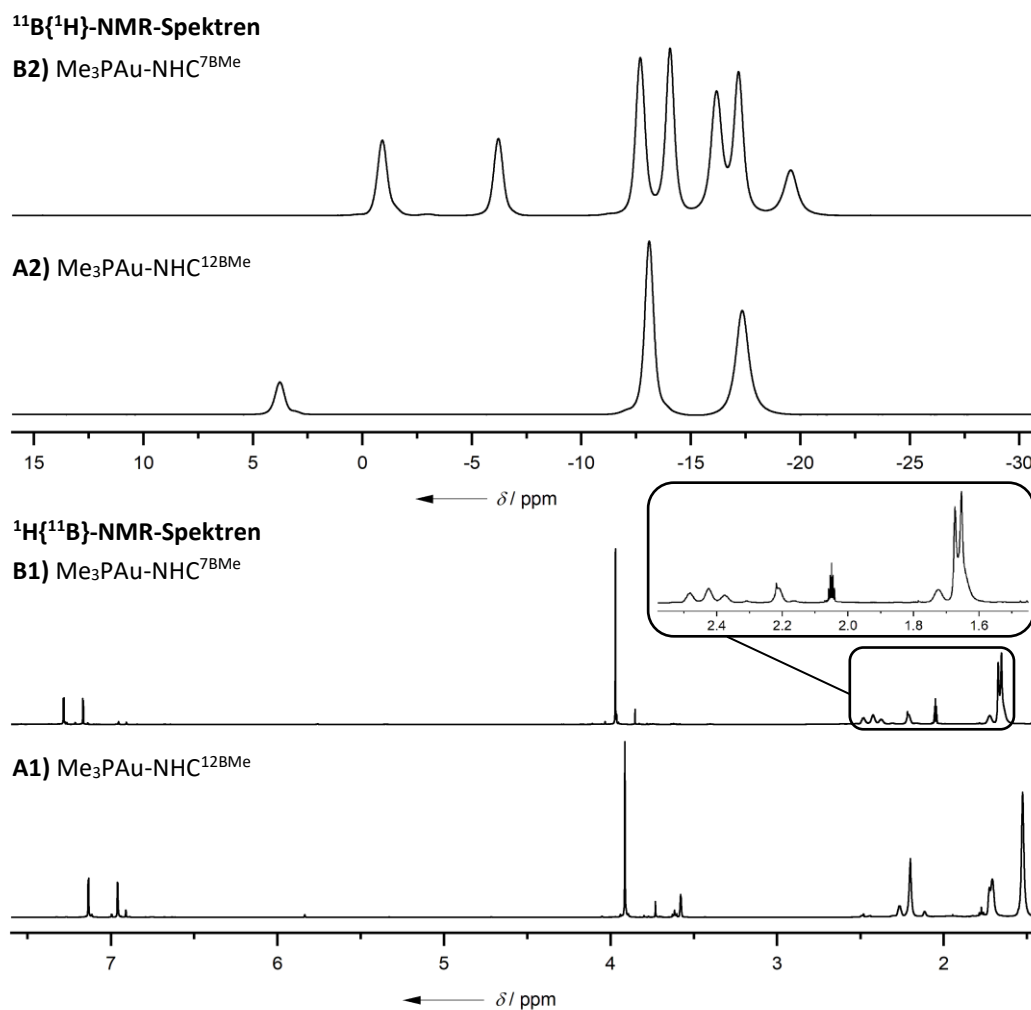


Abb. 3.4.3.5: ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren (oben) und ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren (unten) von 7- (B) und 12-(2-Me₃PAu-3-methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ (A).

Erwartungsgemäß können im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum für Me₃PAu-NHC^{7BMe} sieben Signale in einem Intensitätsverhältnis von 1:1:2:2:2:2:1 beobachtet werden. Das zu höheren Frequenzen verschobene Signal bei -0.9 ppm kann im ¹¹B-NMR-Spektrum als Singulett beobachtet werden, die übrigen Signale der Boratome B2–6/8–12 spalten in Dubletts mit einer

Kopplungskonstante von ${}^1J\{{}^{11}\text{B},{}^1\text{H}\} = 135\text{--}157$ Hz auf. Die experimentellen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 3.5.3.5 mit den berechneten chemischen Verschiebungen tabelliert. Für die Verbindung $\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{BMe}}$ werden aufgrund der Symmetrie drei Signale mit einem Verhältnis von 1:5:5 beobachtet. Das Signal des antipodalen Boratoms kann bei 3.8 ppm beobachtet werden. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass bei der Umsetzung von $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ mit Tetrahydrothiophengold(I)-chlorid für den Mono-NHC-Gold(I)-Komplex ein Signal für das antipodale Boratom bei 3.8 ppm beobachtet werden konnte, bevor die Verbindung zum Di-NHC-Gold(I)-Komplex $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ ($\delta(\text{B12}) = 2.9$ ppm) weiterreagierte. Die Signale der Boratomkerne B7–11 und B2–6 spalten im ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum durch die Kopplung der Boratomkerne mit den Wasserstoffatomkernen in Dubletts mit einer Kopplungskonstante von ${}^1J\{{}^{11}\text{B},{}^1\text{H}\} = 138\text{--}148$ Hz auf. Im ${}^1\text{H}\{{}^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum können neben den beiden Signalen für die Wasserstoffatomkerne $\text{C}_{\text{im}4}$ und $\text{C}_{\text{im}5}$ des Imidazol-Rückgrats von $\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{BMe}}$ und $\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{7\text{BMe}}$ auch die Signale für die am Phosphor gebundenen Methylgruppen bei 1.5–1.7 ppm beobachtet werden. In Lösung konnte dabei für $\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{BMe}}$ und $\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{7\text{BMe}}$ eine Instabilität beobachtet werden. Diese ist wesentlich schwächer ausgeprägt im Gegensatz zum Mono-NHC-(tht)Gold(I)-Komplex, welcher rasch zum Di-NHC-Gold(I)-Komplex weiterreagierte, jedoch können auch in den ${}^{11}\text{B}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Signale bei 3.0 ppm ($\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{BMe}}$) und -1.5 ppm ($\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{7\text{BMe}}$) beobachtet werden. Besonders stark ausgeprägt ist die Instabilität für $\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{7\text{BMe}}$ in Tetrahydrofuran (25% nach zwei Stunden). In d_6 -Aceton hingegen konnte eine wesentlich langsamere Gleichgewichtsverschiebung zum Di-NHC-Gold(I)-Komplex beobachtet werden (5% nach zwei Stunden), weswegen letztendlich die NMR-spektroskopische Charakterisierung in d_6 -Aceton erfolgte. In der Literatur wird für die chemische Verschiebung des Phosphoratoms von $[\{12\text{-(Me}_3\text{PAu)}_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2]$ $\delta(^{31}\text{P}) = -10.39$ ppm angegeben.^[194] Für $\text{Me}_3\text{P-NHC}^{12\text{BMe}}$ konnte ein Wert von $\delta(^{31}\text{P}) = 8.26$ ppm und für $\text{Me}_3\text{P-NHC}^{7\text{BMe}}$ konnte ein Wert von $\delta(^{31}\text{P}) = 7.90$ ppm ermittelt werden und liegen gegenüber des Ethinylfunktionalisierten $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Clusters zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Ähnliche NHCs der Form 1,3-Diethyl-2- R_3P -benzimidazol-2-yliden ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}$) besitzen für das Phosphoranatom eine chemische Verschiebung bei 39.3 ppm ($\text{R} = \text{Me}$), 39.4 ppm ($\text{R} = \text{Et}$) und 66.0 ppm ($\text{R} = {}^i\text{Pr}$).^[199] Der Shift der chemischen Verschiebungen zu höheren Frequenzen hängt hauptsächlich mit dem aromatischen Ring am Imidazolrückgrat und dem damit einhergehenden $-I$ -Effekt zusammen.

In Tabelle 3.4.3.5 sind die experimentellen und berechneten IR- und Raman-spektroskopischen Daten aufgeführt.

Tab. 3.4.3.5: Experimentelle sowie berechnete^[a] IR- und Raman-Schwingungsbanden^[b,c] von Me₃PAu-NHC^{12BMe} und Me₃PAu-NHC^{7BMe} (links); ausgewählte experimentelle und berechnete^[d] chemische Verschiebungen von Me₃PAu-NHC^{12BMe} und Me₃PAu-NHC^{7BMe} (rechts).^[e]

	IR- und Raman-Daten				NMR-Verschiebungen von Me ₃ PAu-NHC ^{xBMe}					
	Me ₃ PAu-NHC ^{7BMe}		Me ₃ PAu-NHC ^{12BMe}		x = 7 ^[f]		x = 12 ^[g]			
	exp.	ber. ^[a]	exp.	ber. ^[a]						
C _{cluster} -H	3058	3204	3062	3213	C _{im} 2	188.3	188.5	H _{Methyl}	3.97	3.91
	3058		3061			177.1	178.5		3.99	4.11
	3166, 3138		3168, 3138			122.1	121.4	B12	-6.2	3.8
C _{arom.} -H	3301, 3276		3301, 3275		C _{im} 4	120.8	120.6	B7	-0.9	-13.1
	3168, 138		3170, 3141						-9.5	0.1
									-5.2	-16.2
	2943, 2910,	3146, 3132,	2946, 2909,	3146, 3131,		126.5	126.3	B8+11	-12.7	-13.1
C _{aliph.} -H	2870-2848	3129, 3121,	2870, 2848	3128, 3120,				B9+10	-14.0	-13.1
		3119, 3105,	2982, 2947,	3118, 3104,	C _{im} 5	134.8	133.5		-14.9	-16.2
	3291, 2948,	3046, 3040,	2910, 2833,	3045, 3040,					-15.3	-16.2
			2799	3039						
	2532		2534			7.17	6.96	B2+3	-16.2	-17.3
B-H	2682-2620		2686-2602		H-C _{im} 4			B4+6	-17.2	-17.3
	2573		2574			6.97	6.92	B5	-19.6	-17.3
									-20.3	-19.9
									-19.2	-19.9
									-21.1	-19.9
C=C/C=N	1561, 1449	1598, 1512	1560, 1448	1597, 1512	H-C _{im} 5	7.28	7.14	H _{Me3P}	1.66	1.53
	1563, 1450		1562, 1448			8.05	7.90		1.55	1.59

[a] B3LYP/def2TZVP. [b] $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹. [c] Raman-Schwingungsbanden kursiv. [d] B3LYP/def2TZVP; berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [e] chemische Verschiebungen in ppm. [f] Me₃PAu-NHC^{7BMe}; gemessen in d₆-Aceton. [g] Me₃PAu-NHC^{12BMe}; gemessen in d₈-THF.

3.4.4 Kristallstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle der Selenverbindungen $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}_3}$, $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ wurden durch Eindampfen von Diethylether in eine gesättigte Acetonlösung erhalten. $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}_3}$ kristallisierte monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle aus. $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ hingegen kristallisierte triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Allerdings kristallisierte $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ nicht als Monomer aus, sondern als Trimer, wobei es zu einer Se–Se–Se Bindungsknüpfung unter Oxidation kam (siehe Abbildung 3.4.4.1).

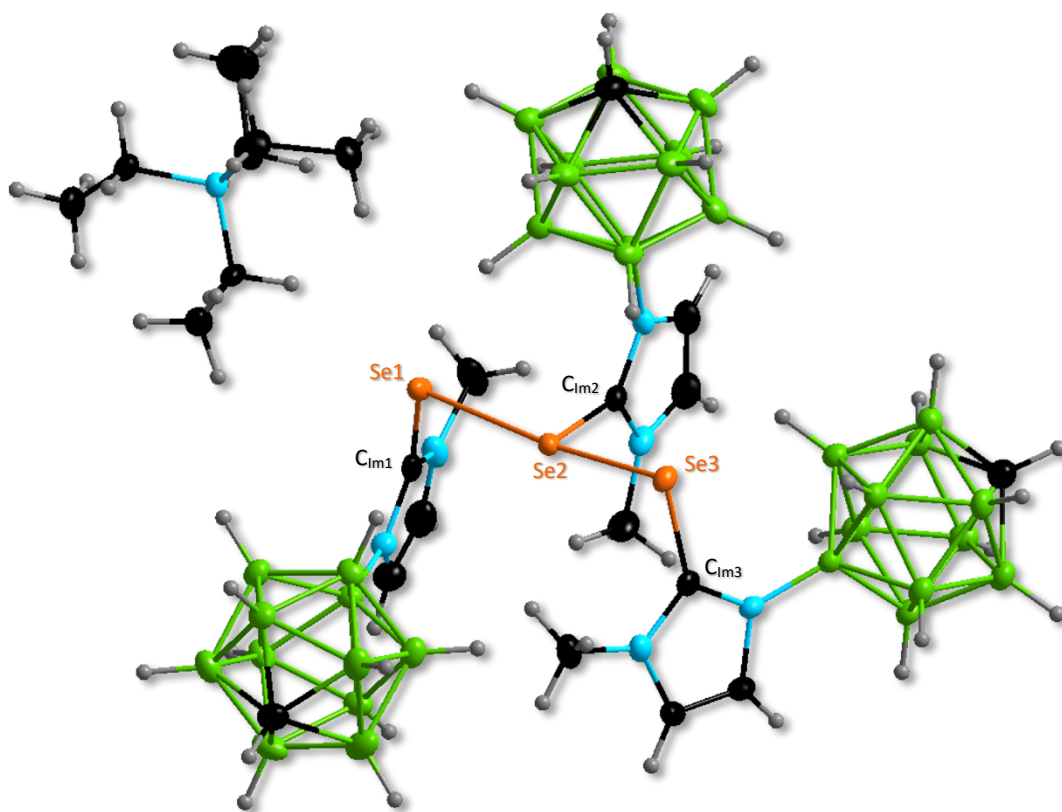


Abb. 3.4.4.1: Molekülstruktur des Trimers von $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$.

Die Nettoladung eines Monomers beträgt -1 , die Nettoladung von $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})\text{Se}-\text{Se}(\text{NHC}^{12\text{BMe}})-\text{Se}(\text{NHC}^{12\text{BMe}})$ weist ebenso eine Nettoladung von -1 auf, da zu dem Trimer als Einheit nur noch ein Tetraethylammoniummolekül als Gegenkation auftritt und somit die Selenatome um insgesamt $+2$ oxidiert werden. Für die elektronische Verteilung

sind mehrere Varianten denkbar (siehe Abbildung 3.4.4.2). Anhand der experimentell bestimmten Bindungslängen wird allerdings deutlich, dass zwischen den Selenatomen Se1 und Se2 mit 2.827(1) Å eine dative Bindung und zwischen den Selenatomen Se2 und Se3 mit 2.497(1) Å eine Einfachbindung vorliegt und somit eine Ladungsverteilung von 0 für Selenatom 1 sowie jeweils +1 für die Selenatome 2 und 3 vorliegt (s. Abbildung 3.4.4.2). Dies deckt sich auch mit den berechneten Bindungslängen ($d_{\text{Se1Se2}} = 2.824$ Å; $d_{\text{Se2Se3}} = 2.646$ Å). In Tabelle 3.4.4.1 sind die theoretischen und experimentellen Bindungsparameter sowie in Abbildung 3.4.4.3 die geometrieoptimierte berechnete Struktur des Trimers (ohne Kation) dargestellt.

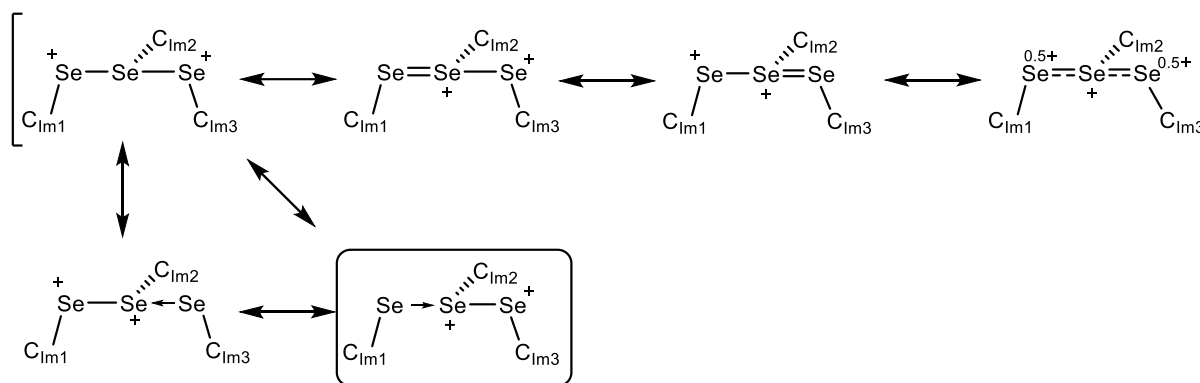


Abb. 3.4.4.2: Postulierte Grenzstrukturen innerhalb der $\text{C}_{1\text{m}1}\text{-Se-Se-Se-C}_{1\text{m}3}$ -Kette des Trimers von $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$.

Tab. 3.4.4.1: Bindungslängen und -winkel^[b] des Trimers von $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$.

Trimer von $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$: [NEt ₄][12-(2-Se-3-methylimidazolyl)-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁] ₃		
Bindungsparameter	expt.	ber. ^[a]
$d(\text{B-N}_{1\text{m}1})$	1.539(4)	1.555
$d(\text{B-N}_{1\text{m}2})$	1.541(4)	1.561
$d(\text{B-N}_{1\text{m}3})$	1.541(4)	1.554
$d(\text{C}_{1\text{m}2}\text{-Se1})$	1.872(3)	1.878
$d(\text{C}_{1\text{m}2}\text{-Se2})$	1.897(3)	1.903
$d(\text{C}_{1\text{m}3}\text{-Se3})$	1.887(3)	1.896
$d(\text{Se1-Se2})$	2.827(1)	2.824
$d(\text{Se2-Se3})$	2.497(1)	2.646
$\sphericalangle(\text{B-N}_{1\text{m}1}\text{-C}_{1\text{m}2})$	131.7(2)	131.8
$\sphericalangle(\text{B-N}_{1\text{m}2}\text{-C}_{1\text{m}2})$	130.1(2)	131.8
$\sphericalangle(\text{B-N}_{1\text{m}3}\text{-C}_{1\text{m}2})$	128.8(2)	131.1
$\sphericalangle(\text{N}_{1\text{m}1}\text{-C}_{1\text{m}2}\text{-Se1})$	130.9(2)	130.6
$\sphericalangle(\text{N}_{1\text{m}2}\text{-C}_{1\text{m}2}\text{-Se2})$	129.4(2)	129.1
$\sphericalangle(\text{N}_{1\text{m}3}\text{-C}_{1\text{m}3}\text{-Se3})$	128.4(2)	129.1
$\sphericalangle(\text{C}_{1\text{m}2}\text{-Se1-Se2})$	103.8(1)	102.4
$\sphericalangle(\text{Se2-Se3-C}_{1\text{m}3})$	98.9(1)	98.4

[a] B3LYP/def2TZVP. [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°].

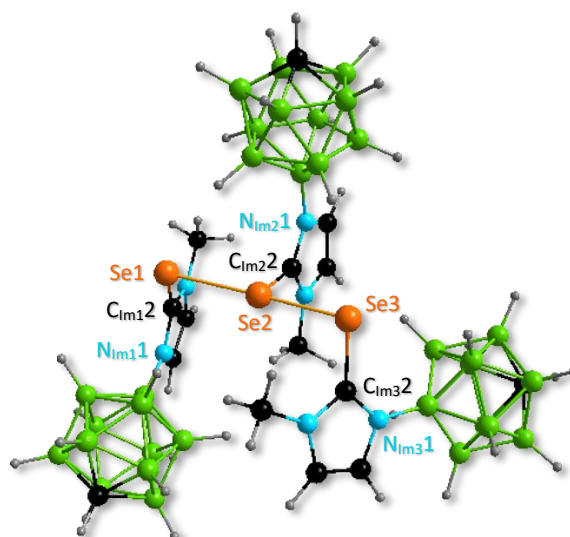


Abb. 3.4.4.3: Geometrieoptimierte Struktur des anionischen Trimers von $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$, berechnet mit B3LYP/def2TZVP. Die Nomenklatur bezieht sich auf Tabelle 3.4.4.1.

Für eine Seleneinfachbindung konnte beispielsweise für R–Se–Se–R (R = 2,5-Dibromopyrid-3-yl) experimentell ein Bindungsabstand von $d(\text{Se–Se}) = 2.314(2) \text{ \AA}$ bestimmt werden.^[200] Die berechneten und experimentell bestimmten Werte stimmen sehr gut überein. Die Ausrichtung der drei monomeren Einheiten des Trimers der geometrieoptimierten Version aus Abbildung 3.4.4.3 weist ebenso eine sehr gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Molekülstruktur aus Abbildung 3.4.4.1 auf. Der Winkel $\angle(\text{C}_{\text{Im}1}\text{–Se1–Se2})$ beträgt $103.8(1)^\circ$ und der Winkel $\angle(\text{Se2–Se3–C}_{\text{Im}2}) = 98.9(1)^\circ$. Eine klassische H–Se–H-Bindung besitzt einen Winkel von etwa 91° .^[201] Durch den erhöhten sterischen Anspruch im Trimer liegt dieser erwartungsgemäß etwas höher. Vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs der Mesitylgruppe von $\text{Se=NHC}^{12\text{BMes}}$ ist es während der nicht-inerten Kristallisation nicht zur Oxidation und Bildung eines Trimers gekommen. In Abbildung 3.4.4.4 sind die berechneten und experimentell bestimmten Bindungsparameter aufgeführt sowie die experimentell bestimmte und geometrieoptimierte Molekülstruktur abgebildet. Die Bindungslängen $\text{C}_{\text{Im}2}=\text{N}_{\text{Im}3}$ und $\text{N}_{\text{Im}1}=\text{C}_{\text{Im}2}$ des Trimers von $\text{Se=NHC}^{12\text{BMe}}$ liegen in einem Bereich von $1.349(3)\text{–}1.357(3) \text{ \AA}$ und weisen gegenüber $\text{Se=NHC}^{12\text{BMes}}$ mit einer Bindungslänge von $1.361(2) \text{ \AA}$ und $1.369(2) \text{ \AA}$ einen minimal erhöhten Doppelbindungscharakter auf, die Werte befinden sich allerdings in einem ähnlichen Bereich. Auf der anderen Seite ist die Bindung $\text{Se}=\text{C}_{\text{Im}2}$ von $\text{Se=NHC}^{12\text{BMes}}$ mit $1.851(2) \text{ \AA}$ gegenüber den Werten des Trimers um 2–5 pm kleiner. Beide Effekte sowie die experimentellen und berechneten Bindungsparameter bestätigen bei $\text{Se=NHC}^{12\text{BMe}}$ die

Tab. 3.4.4.2: Bindungslängen und -winkel^[b] von $\text{Se=NHC}^{12\text{BMes}}$.

Se=NHC ^{12BMes} . [NET ₄][12-(2-Se-3-mesitylimidazolyl)-closo-1-CB ₁₁ H ₁₁]		
Bindungsparameter	expt.	ber. ^[a]
$d(\text{B–N}_{\text{Im}1})$	1.530(2)	1.540
$d(\text{B12–B(7–11)})^{[c]}$	1.786(3)	1.787
$d(\text{B–Bunterer Borring})^{[c]}$	1.786(3)	1.789
$d(\text{B–Boberer Borring})^{[c]}$	1.773(3)	1.764
$d(\text{C}_{\text{cluster}}\text{–B(2–6)})^{[c]}$	1.706(3)	1.702
$d(\text{N}_{\text{Im}1}\text{–C}_{\text{Im}2})$	1.361(2)	1.371
$d(\text{C}_{\text{Im}2}\text{–N}_{\text{Im}3})$	1.369(2)	1.378
$d(\text{N}_{\text{Im}3}\text{–C}_{\text{Im}4})$	1.386(2)	1.387
$d(\text{C}_{\text{Im}4}=\text{C}_{\text{Im}5})$	1.340(3)	1.346
$d(\text{C}_{\text{Im}5}\text{–N}_{\text{Im}1})$	1.397(2)	1.388
$d(\text{N}_{\text{Im}3}\text{–C}_{\text{Mesityl}})$	1.442(2)	1.431
$d(\text{C}_{\text{Im}2}=\text{Se})$	1.851(2)	1.848
$\angle(\text{C}_{\text{Im}2}\text{–N}_{\text{Im}3}\text{–C}_{\text{Mesityl}})$	125.8(2)	126.4
$\angle(\text{B–N}_{\text{Im}1}\text{–C}_{\text{Im}2})$	130.2(2)	130.9
$\angle(\text{N}_{\text{Im}1}\text{–C}_{\text{Im}2}\text{–Se})$	130.7(1)	131.7

[a] B3LYP/def2TZVP. [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]. [c] Durchschnittswerte.

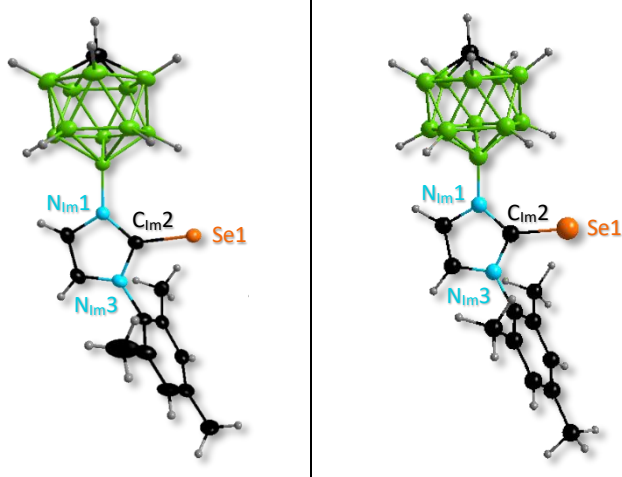


Abb. 3.4.4.4: Experimentelle (links) und geometrieoptimierte (rechts) Struktur von $\text{Se=NHC}^{12\text{BMes}}$, berechnet mit B3LYP/def2TZVP. Die Nomenklatur bezieht sich auf Tabelle 3.4.4.2.

Trimerbildung, während bei $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}_5}$ monomere Einkristalle ohne Oxidationsreaktion gebildet wurden. Einkristalle zur strukturellen Aufklärung der Di-NHC-Goldverbindung $[\text{NEt}_4][1,3\text{-Bis}(\text{carba-}i\text{-closo-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol-2-yl}]\text{aurat}(\text{I})$ ($(\text{NHC}^{12\text{BMe}_5})_2\text{Au}$) wurden ebenfalls durch Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Acetonlösung erhalten. $(\text{NHC}^{12\text{BMe}_5})_2\text{Au}$ kristallisierte monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. In Abbildung 3.4.4.5 ist die experimentelle Struktur und in Abbildung 3.4.5.6 die berechnete geometrieoptimierte Struktur dargestellt. Die beiden Imidazoleinheiten der NHCs liegen nicht in einer Ebene. Der Torsionswinkel beträgt in der experimentellen Molekülstruktur $15.8(2)^\circ$; in der berechneten Geometrieoptimierten Struktur beträgt der Winkel 19.0° . Für den experimentellen Bindungsabstand von $\text{Au}-\text{C}_{\text{Im}1}$ und $\text{Au}-\text{C}_{\text{Im}2}$ kann eine Bindungslänge von $2.015(9) \text{ \AA}$ bzw. $2.032(10) \text{ \AA}$ beobachtet werden, der berechnete Wert stimmt annähernd mit dem Wert überein ($d(\text{Au}-\text{C}_{\text{Im}}) = 2.065 \text{ \AA}$). Der Winkel $\angle(\text{C}_{\text{Im}12}-\text{Au}-\text{C}_{\text{Im}2})$ ist sowohl in der experimentellen als auch in der berechneten Molekülstruktur nahezu linear (experimentell: $178.5(4)^\circ$; berechnet: 179.5°). Alle weiteren Bindungsabstände und Bindungswinkel der experimentellen Molekülstruktur weisen ebenso eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Struktur von $(\text{NHC}^{12\text{BMe}_5})_2\text{Au}$ auf. Die experimentellen und berechneten Bindungsparameter sind in Tabelle 3.4.4.3 aufgeführt.

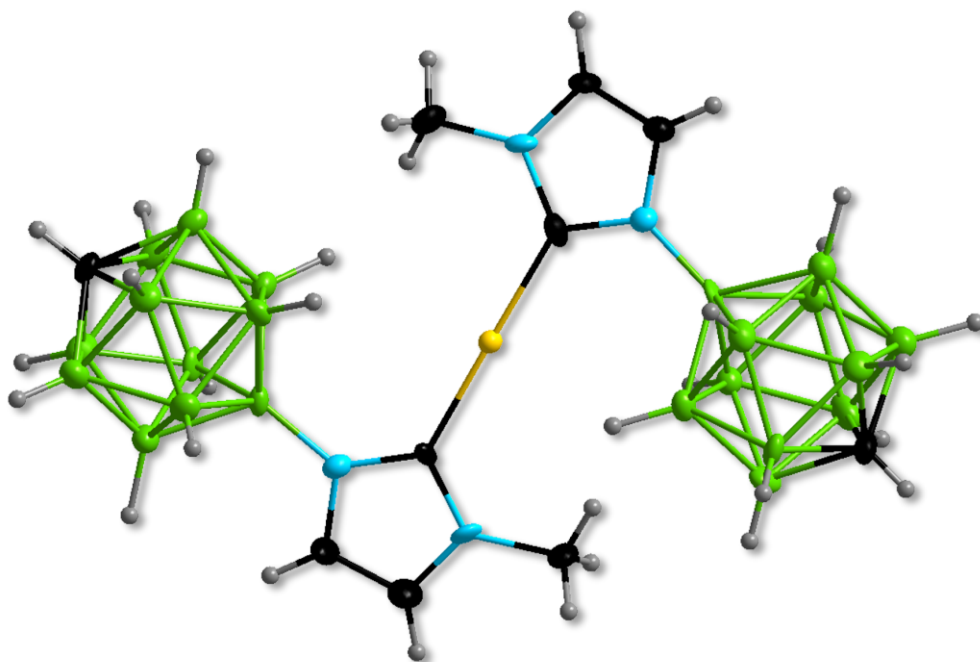
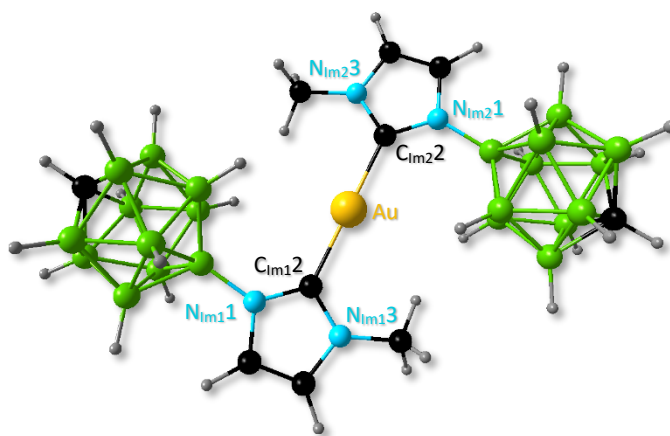


Abb. 3.4.4.5: Molekülstruktur des $(\text{NHC}^{12\text{BMe}_5})_2\text{Au}$; der Übersichtlichkeit halber wurde das Kation weggelassen.

Tab. 3.4.4.3: Bindungslängen und -winkel^[b] von (NHC^{12BMe})₂Au.

(NHC ^{12BMe}) ₂ Au: [NEt ₄][1,3-Bis(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yl)aurat(I)]		
Bindungsparameter	expt.	ber. ^[a]
$d(\text{B-N}_{\text{im}1})$	1.520(14)	1.536
$d(\text{B-N}_{\text{im}2})$	1.522(14)	1.536
$d(\text{B}12-\text{B}(7-11))^{[c]}$	1.774(17)	1.782
$d(\text{B}-\text{Bunterer Borring})^{[c]}$	1.778(17)	1.787
$d(\text{B}-\text{Booberer Borring})^{[c]}$	1.769(18)	1.775
$d(\text{C}_{\text{cluster}}-\text{B}(2-6))^{[c]}$	1.697(17)	1.702
$d(\text{C}_{\text{im}12}-\text{Au})$	2.032(9)	2.065
$d(\text{C}_{\text{im}2}-\text{Au})$	2.015(10)	2.065
$\sphericalangle(\text{B}-\text{N}_{\text{im}1}-\text{C}_{\text{im}12})$	128.1(9)	129.3
$\sphericalangle(\text{B}-\text{N}_{\text{im}2}-\text{C}_{\text{im}2})$	126.3(9)	129.3
$\sphericalangle(\text{C}_{\text{im}12}-\text{Au}-\text{C}_{\text{im}2})$	178.5(4)	179.5
$\sphericalangle(\text{C}_{\text{im}12}-\text{N}_{\text{im}13}-\text{C}_{\text{Me}})$	126.2(9)	125.9
$\sphericalangle(\text{C}_{\text{im}2}-\text{N}_{\text{im}23}-\text{C}_{\text{Me}})$	124.8(9)	125.9
$\sphericalangle(\text{N}_{\text{im}21}-\text{C}_{\text{im}2}-\text{Au})$	129.7(7)	131.3
$\sphericalangle(\text{N}_{\text{im}11}-\text{C}_{\text{im}12}-\text{Au})$	130.3(8)	131.3

[a] B3LYP/def2TZVP. [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]. [c] Durchschnittswerte.

**Abb. 3.4.4.6:** Berechnete geometrieoptimierte Struktur von (NHC^{12BMe})₂Au, berechnet mit B3LYP/def2TZVP. Die Nomenklatur bezieht sich auf Tabelle 3.4.4.3.

Bei den in der Literatur bekannten Di-NHC-Verbindungen [Bis(1,3-R,R'-imidazol-2-yl)aurat][X]^[196] (R/R'/X = Me/Me/Br, ⁱPr/ⁱPr/Cl, *n*-Bu/*n*-Bu/Cl und Cy/Cy/Cl) treten Winkel von $\sphericalangle(\text{C}_{\text{im}12}-\text{Au}-\text{C}_{\text{im}2}) = 180^\circ$ auf. Für R/R'/X = Me/Et/[PF₆] und R/R'/X = *t*-Bu/*t*-Bu/Cl beträgt der Winkel 178.5(8)° und 176.1(1)°. Die Beobachtung eines vom linearen Zustand abweichenden Winkel bei [Bis(1,3-Et,Me-imidazol-2-yl)aurat][PF₆] deckt sich mit dem Winkel bei (NHC^{12BMe})₂Au. Für die Verbindungen [Bis(1,3-R,R'-imidazol-2-yl)aurat][X]^[196] (R/R'/X = Me/Me/Br, ⁱPr/ⁱPr/Cl und *n*-Bu/*n*-Bu/Cl) beträgt der Torsionswinkel 0°, bei R/R'/X = Me/Et/[PF₆] beträgt der Winkel 11(1)°, bei R/R'/X = Cy/Cy/Cl bereits 17.1(6)° und für R/R'/X = *t*-Bu/*t*-Bu/Cl wurde sogar ein Winkel von 86.9(1)° beobachtet. Die Zunahme des Torsionswinkel ist auf die zunehmende Sterik zurückzuführen.

Geeignete Einkristalle der Trimethylphosphangold(I)-komplexe 7- und 12-(2-(Me₃PAu)-3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden durch Abdampfen einer gesättigten Acetonlösung erhalten. 12-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kristallisierte triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 2 Formeleinheiten je Elementarzelle. 7-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kristallisierte triklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten je Elementarzelle. Zusätzlich koordinierte ein Acetonmolekül über das Sauerstoffatom an das Wasserstoffatom von C_{im}5 über eine Wasserstoffbrückenbindung. Einkristalle der Verbindungen 12-(2-(R₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Et, ⁱPr) wurden ebenfalls durch Abdampfen einer gesättigten Acetonlösung erhalten. 12-(2-(Et₃PAu)-3-

methylimidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ kristallisierte genauso wie der Trimethylphosphangold(I)-komplex triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, allerdings mit 8 Moleküleinheiten je Elementarzelle. Für 12-(2-(ⁱPr₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde ein monoklines Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Moleküleinheiten je Elementarzelle gefunden. In Abbildung 3.4.4.7 sind die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen von 7- und 12-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie 12-(2-(R₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Et, ⁱPr) dargestellt, in Tabelle 3.4.4.4 sind ausgewählte berechnete und experimentelle Bindungsparameter der vier Gold(I)-Komplexe aufgeführt.

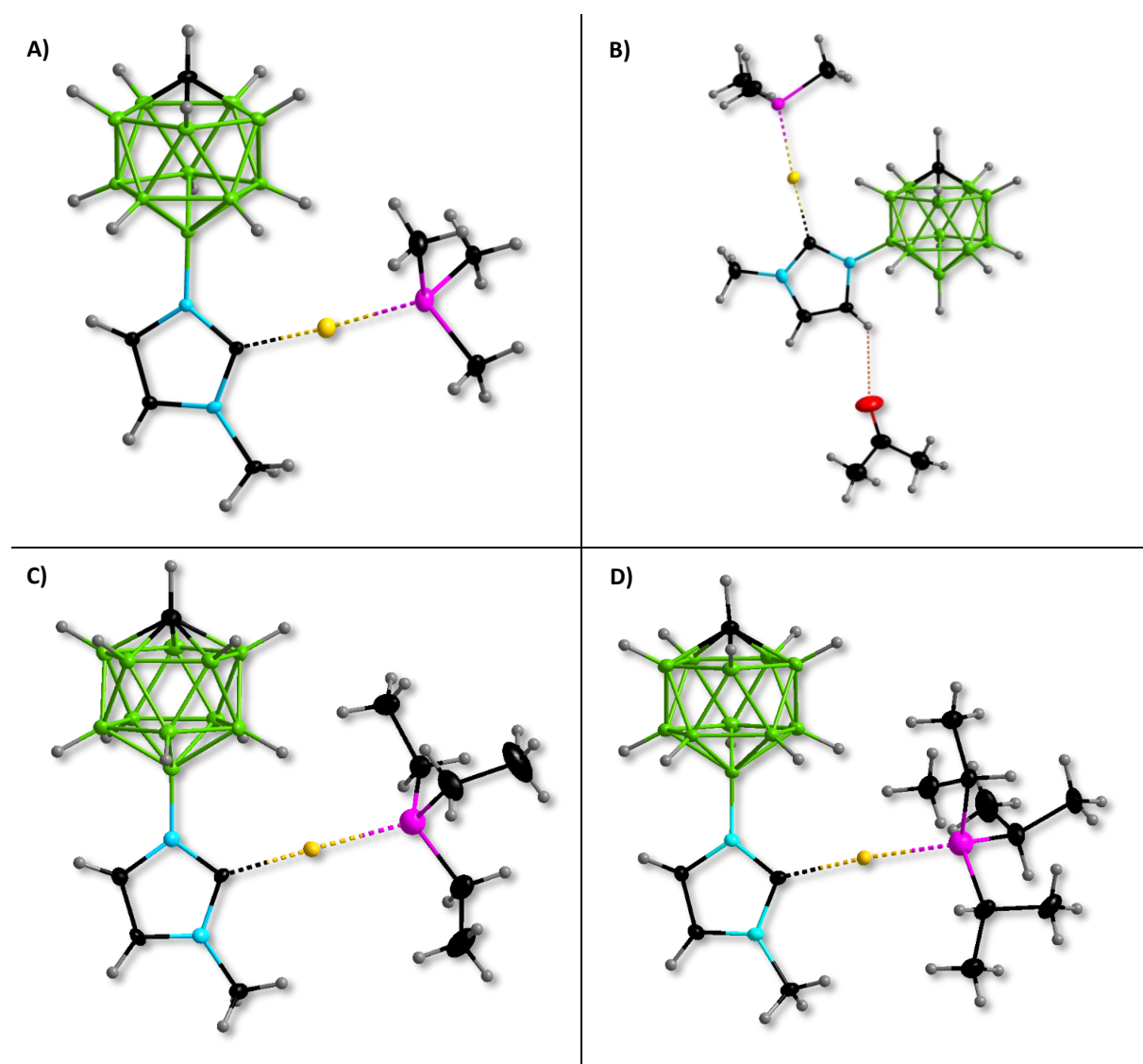


Abb. 3.4.4.7: Molekülstrukturen von 7- und 12-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie 12-(2-(R₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Et, ⁱPr).

Die berechneten und experimentellen Daten stimmen gut miteinander überein. Der P–Au-Bindungsabstand beträgt für die beiden Methylderivate und dem Triethylphosphangold(I)-

komplex in 2.2714(7) Å ($\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{BMe}}$), 2.2751(11) Å ($\text{Et}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{BMe}}$) bzw. 2.2772(8) Å ($\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{7\text{BMe}}$). Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Isopropylsubstituenten ist der Abstand für den Triisopropylphosphangold(I)-komplex etwas länger. Die $\text{C}_{\text{Im}2}\text{-Au}$ -Abstände besitzen bei den NHC-Gold(I)-komplexen einen Bindungsabstand zwischen 2.051(3) Å und 2.039(4) Å. Die Bindungsabstände $d(\text{C}_{\text{Im}2}\text{-Au})$ bei den 12-Isomeren sind vergleichbar mit den Bindungsabständen des σ -gebundenen Goldatoms der in der Literatur bekannten Verbindungen $[\{12\text{-}(\text{R}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2]$ (R = Me, Et, i Pr).^[194] Für R = Me beträgt der Abstand $d(\text{C-Au}_\sigma)^{[194]} = 2.004(2)$ Å ($d(\text{C}_{\text{Im}2}\text{-Au}) = 2.051(3)$ Å), für R = Et beträgt der Abstand $d(\text{C-Au}_\sigma)^{[194]} = 2.037(12)$ Å ($d(\text{C}_{\text{Im}2}\text{-Au}) = 2.039(4)$ Å) und für R = i Pr beträgt der Abstand $d(\text{C-Au}_\sigma)^{[194]} = 2.043(8)$ Å ($d(\text{C}_{\text{Im}2}\text{-Au}) = 2.048(2)$ Å). Die größte Abweichung kann für die Verbindung $\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{BMe}}$ beobachtet werden. Die Bindungsabstände $d(\text{C}_{\text{Im}2}\text{-Au})$ für R = Me, Et und i Pr sind jeweils größer als $d(\text{C-Au}_\sigma)$. Im Gegensatz dazu sind die in der Literatur angegeben Bindungsabstände $d(\text{Au}_\sigma\text{-P})$ der Verbindungen $[\{12\text{-}(\text{R}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2]$ (R = Me, Et, i Pr)^[194] für R = Me, Et größer und für R = i Pr kleiner als die Bindungslängen $d(\text{Au}_{\text{NHC}}\text{-P})$ der Verbindungen $\text{R}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{BMe}}$ (R = Me, Et, i Pr), befinden sich aber alle in einem ähnlichen Bereich: Für R = Me beträgt der Abstand $d(\text{Au}_\sigma\text{-P})^{[194]} = 2.282(-)$ Å ($d(\text{Au}_{\text{NHC}}\text{-P}) = 2.2714(7)$ Å), für R = Et beträgt der Abstand $d(\text{Au}_\sigma\text{-P})^{[194]} = 2.281(4)$ Å ($d(\text{Au}_{\text{NHC}}\text{-P}) = 2.2751(11)$ Å) und für R = i Pr beträgt der Abstand $d(\text{Au}_\sigma\text{-P})^{[194]} = 2.292(2)$ Å ($d(\text{Au}_{\text{NHC}}\text{-P}) = 2.2996(6)$ Å).

Tab. 3.4.4.4: Experimentelle und berechnete^[a] Bindungslängen und -winkel^[b] von von $X\text{-}(2\text{-}(\text{Me}_3\text{PAu})\text{-3-methylimidazolyl})\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ (X = 12 (A), 7 (B)) sowie $12\text{-}(2\text{-}(\text{R}_3\text{PAu})\text{-3-methylimidazolyl})\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ (R = Et (C), i Pr (D)).

Bindungsparameter	A		B		C		D	
	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]	expt.	ber. ^[a]
$d(\text{B-N}_{\text{Im}1})$	1.523(3)	1.539	1.519(4)	1.538	1.518(5)	1.539	1.519(3)	1.539
$d(\text{N}_{\text{Im}1}\text{-C}_{\text{Im}2})$	1.360(3)	1.352	1.355(4)	1.352	1.351(5)	1.352	1.362(3)	1.353
$d(\text{C}_{\text{Im}2}\text{-N}_{\text{Im}3})$	1.344(3)	1.355	1.353(4)	1.356	1.352(5)	1.356	1.358(3)	1.357
$d(\text{N}_{\text{Im}3}\text{-C}_{\text{Im}4})$	1.374(3)	1.380	1.377(4)	1.380	1.375(5)	1.380	1.379(3)	1.380
$d(\text{C}_{\text{Im}4}\text{-C}_{\text{Im}5})$	1.350(4)	1.353	1.346(5)	1.353	1.346(6)	1.353	1.348(3)	1.352
$d(\text{C}_{\text{Im}5}\text{-N}_{\text{Im}1})$	1.389(3)	1.380	1.384(4)	1.380	1.383(5)	1.380	1.383(3)	1.381
$d(\text{B12-B}(7\text{-}11))^{[c]}$	1.781(4)	1.777	1.785(5)	1.779	1.783(6)	1.777	1.782(3)	1.776
$d(\text{B-Bunterer Borring})^{[c]}$	1.793(4)	1.787	1.786(5)	1.784	1.791(7)	1.787	1.793(4)	1.787
$d(\text{B-Boberer Borring})^{[c]}$	1.781(5)	1.787	1.778(5)	1.776	1.774(7)	1.777	1.779(4)	1.777
$d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{-B}(2\text{-}6))^{[c]}$	1.706(4)	1.702	1.708(5)	1.702	1.706(6)	1.702	1.708(3)	1.702
$d(\text{C}_{\text{Im}2}\text{-Au})$	2.051(3)	2.069	2.041(3)	2.068	2.039(4)	2.070	2.048(2)	2.074
$d(\text{P-Au})$	2.2714(7)	2.316	2.2772(8)	2.317	2.2751(11)	2.323	2.2996(6)	2.341
$\angle(\text{B-N}_{\text{Im}1}\text{-C}_{\text{Im}2})$	126.3(2)	127.52	127.4(3)	128.27	126.6(3)	127.5	126.72(18)	128.07
$\angle(\text{N}_{\text{Im}1}\text{-C}_{\text{Im}2}\text{-Au})$	126.12(18)	126.96	128.1(2)	126.92	128.9(3)	126.2	129.26(15)	127.81
$\angle(\text{C}_{\text{Im}2}\text{-Au-P})$	177.07(7)	176.32	178.13(9)	178.24	178.76(11)	176.2	175.43(6)	178.88
$\angle(\text{C}_{\text{Im}2}\text{-N}_{\text{Im}3}\text{-C}_{\text{Me}})$	124.8(2)	125.84	125.2(3)	126.01	125.1(3)	125.8	125.03(19)	125.99

[a] B3LYP/def2TZVP. [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]. [c] Durchschnittswerte.

3.5 Biscarboranyl-substituierte Imidazolium-Derivate

3.5.1 Einleitung

Ein weiterer Fokus in der Synthese neuartiger carboranyl-substituierter *N*-heterocyclischer Carbene lag auf dem disubstituierten Vertreter [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻. Gegenüber den bisher in dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.2) diskutierten carboranyl-substituierten Imidazoliumverbindungen, welche als innere Salze nach außen hin ungeladen sind und so durch Umsetzung mit einer starken Base zu einem einfach negativ geladenen NHC führen (siehe Kapitel 3.3), resultiert der Einsatz von zwei negativ geladenen Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen zu einem negativ geladenen Imidazoliumsalz und wird durch anschließende Deprotonierung zu einem zweifach negativ geladenen Carben umgesetzt. Bereits 2014 konnten Lavallo^[128] und Mitarbeiter zeigen, dass mit dem analogen biscarboranyl-substituierten 1-Isomer [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-1-yl)imidazol]⁻ die Synthese von dianionischen normalen C2-, abnormalen C5- und den zweifach deprotonierten trianionischen C2/C5-Carbenen möglich ist. Das C5-Carben konnte dabei kinetisch bei tieferen Temperaturen durch eine entsprechend sterisch gehinderte Base synthetisiert werden und zeigte in Lösung eine Stabilität von $t_{1/2} = 2$ Wochen. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Bisadamantylimidazoliumchlorid unter gleichen Reaktionsbedingungen (LDA als sterisch gehinderte Base und tiefe Temperaturen) führte nur zum normalen C2-Carben. Adamantan eignet sich deswegen als organische Vergleichsverbindung, da diese ein ähnliches van-der-Waals-Volumen wie das {*closo*-1-CB₁₁}-Anion aufweist ($V_{\text{vdW}}(\text{Adamantan}) = 136 \text{ \AA}^3$; $V_{\text{vdW}}(\{\textit{closo}\text{-1-CB}_{11}\}) = 141\text{--}148 \text{ \AA}^3$).^[128, 202] An dieser von Lavallo und Mitarbeitern untersuchten Synthese abnormaler NHCs anstatt klassischer Carbene zeigt sich der elektronische und sterische Einfluss durch die negativ geladenen {*closo*-1-CB₁₁}-Anionen. Anhand von DFT-Kalkulationen konnte bereits gezeigt werden, dass der {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster gegenüber der Verbindung IMe zu einer erhöhten σ -Donorfähigkeit führt ($\Delta E_{\text{HOMO}}(\text{NHC}^{1\text{BMe}}) = +0.47 \text{ eV}$; ($\Delta E_{\text{HOMO}}(\text{NHC}^{1\text{B}1\text{B}}) = +1.16$). Ein über das Boratom gebundener Cluster führt allerdings zu einer erhöhten Steigerung der σ -Donorfähigkeit ($\Delta E_{\text{HOMO}}(\text{NHC}^{12\text{BMe}}) = +0.97 \text{ eV}$; ($\Delta E_{\text{HOMO}}(\text{NHC}^{1\text{B}1\text{B}}) = +1.88 \text{ eV}$) (siehe Kapitel 3.3). Dies ist auf den +I-Effekt des Clusters in Richtung C₁-B₁₂ zurückzuführen.

3.5.2 Untersuchung und Diskussion verschiedener Syntheserouten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Reaktionswege zur Synthese von $[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol}]^-$ untersucht. Die möglichen Reaktionswege sind in Abbildung 3.5.2.1 dargestellt.

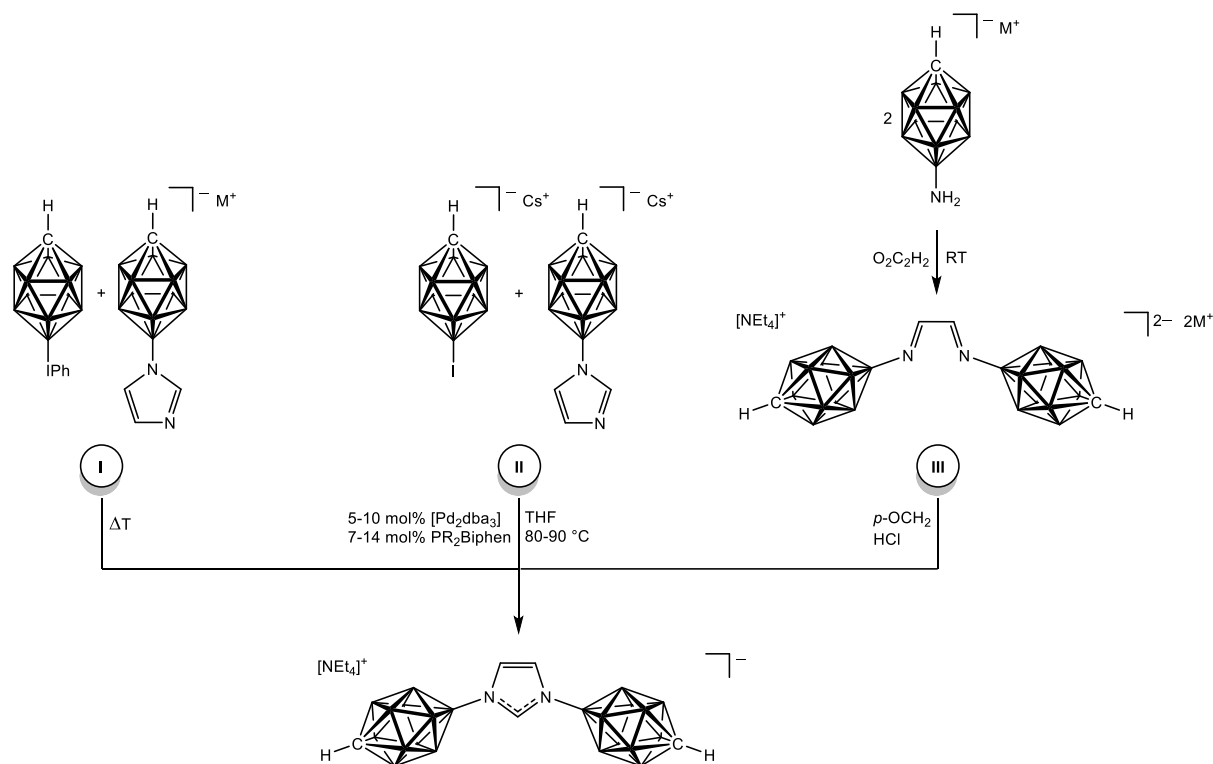


Abb. 3.5.2.1: Mögliche Reaktionsrouten zu $[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol}]^-$. **Route I:** Katalysatorfreie Umsetzung von 12-Phenylidodonium-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit $\text{M}[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$; **Route II:** Palladium-katalysierte Umsetzung von $\text{Cs}[12\text{-Iod-}closo\text{-1-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit $\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$; **Route III:** Umsetzung von 2 Äquivalenten $\text{M}[12\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Glyoxal und anschließendem Ringschluss mit *para*-Formaldehyd und Salzsäure.

Bei der Umsetzung von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-1-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit 0.5 Äquivalenten Glyoxal konnte NMR-spektroskopisch eine unvollständige Umsetzung beobachtet werden. Erwartet wird das Signal für den Kern des antipodalen Boratoms der Zielverbindung ($[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{-1,4-diazabuta-dien}]^{2-}$) im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in einem chemischen Verschiebungsbereich von 2.5–3.5 ppm (vergleiche analoge Verbindung $[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-1-}\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$: $\delta(\text{B12}) = 3.0 \text{ ppm}$ (s. Kapitel 3.1)), im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle konnten allerdings weitere Signale bei 6.7 ppm, 5.5 ppm, 1.3 ppm und 0.0 ppm beobachtet werden. Eine konkrete Zuordnung dieser Signale war nicht möglich, es kann

allerdings davon ausgegangen werden, dass neben dem gewünschten 1,4-Diazabutadien-Derivat auch die Bildung von Aminen als Nebenreaktion sowie Einfachsubstitution an Glyoxal auftreten können. Letzteres konnte im ESI-Massenspektrum nachgewiesen werden (Molekülpeak bei $m/z = 198.20$ (gefunden); berechnet: $m/z = 198.21$). Nach Umsetzung mit *para*-Formaldehyd und Salzsäure und anschließender Aufarbeitung konnten im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 bei 7.61 und 7.00 ppm beobachtet werden. Das Signal für die Clusterwasserstoffatomkerne kann mit einem Integral von 2 beobachtet werden. Die Integrale für das $[\text{NEt}_4]^+$ -Kation sowie die Borgebundenen Wasserstoffatome stimmen allerdings nicht mit den erwarteten Verhältnissen überein (erwartet: 8:20:12; gefunden: 30:45:45).

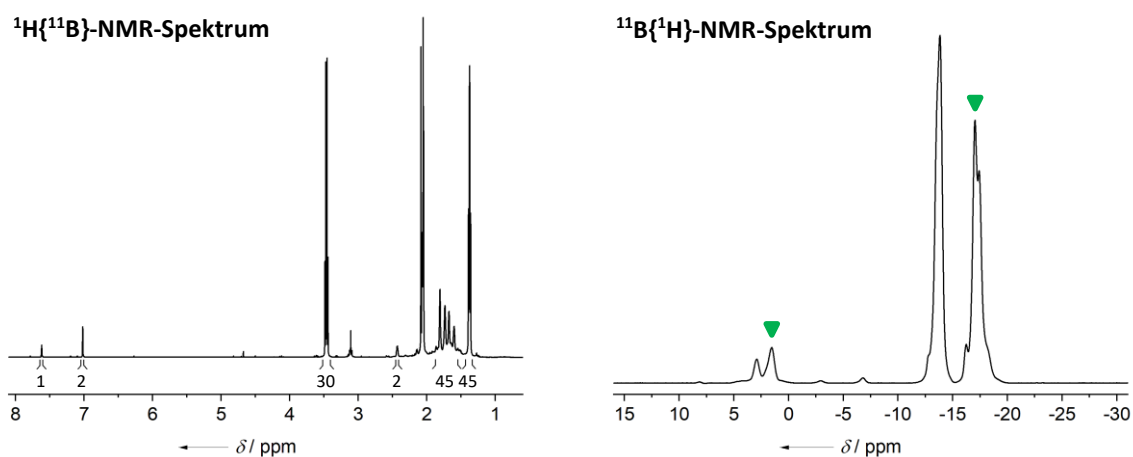


Abb. 3.5.2.2: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum der Synthese von $[\text{NEt}_4][1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol}]$ (links) und das entsprechende $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts; ▼ = $[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol}]^-$).

Im ESI-MS-Spektrum wurde für das zum Teil hergestellte gewünschte Produkt ein Molekülpeak bei $m/z = 351.42$ identifiziert, daneben wurden eine Reihe weiterer Signale bei $m/z = 143.20$ ($[closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$), 158.21 ($[12\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$), 168.20 (unbekannte Spezies), 186.21 ($[12\text{-(CH}_3\text{CH}_2\text{-(HN))-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$), 198.20 ($[12\text{-(CHOCH)=N-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$) sowie bei $m/z = 212.7$ beobachtet. Der letzte Molekülpeak kann der Verbindung $[12\text{-(CHOCNH)-N-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ zugeordnet werden, deren Bildung durch Abspaltung einer Clustereinheit eines Amins erklärt werden kann. Anhand der Integrale der Borwasserstoffatome im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum kann eine Umsetzung zum gewünschten Produkt von weniger als 50% angenommen werden. Ein weiterer Nachteil der klassischen Route ist, dass die Verbindung $[12\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ bisher nicht isomerenrein dargestellt worden ist. Der Anteil an $[7\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ liegt bei etwa 10–15%. Daraus resultiert bei

einer erfolgreichen Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ ein Anteil von 72–81% bzw. für das 7-12-Isomerengemisch ein Anteil von 18–26%. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Fokus auf die isomerenreine Synthese gelegt. Wie in Kapitel 3.2 und 3.3 diskutiert zeigt das isomerenrein darstellbare 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ bemerkenswerte Reaktivitäten gegenüber Alkyl- und Arylimidazol-Derivaten. Auf analoge Weise wurden zunächst Umsetzungen von 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit dem Isomerengemisch M[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] durchgeführt, um geeignete Reaktionsbedingungen für eine erfolgreiche Umsetzung zu finden. In Tabelle 3.5.2.1 auf der nachfolgenden Seite sind die verschiedenen Reaktionsbedingungen sowie die Angabe der erzielten Reaktionsumsätze zum gewünschten Produkt zusammengefasst. Die Umsätze variierten zwischen 0 und 28%, wobei in Dimethylformamid als Lösemittel keine Umsetzung beobachtet werden konnte, sondern das Lösemittel selbst mit 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ zu [12-MeNO-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ reagierte. Dies konnte ESI-massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine temperaturabhängige Umsetzung in 1,2-Difluorbenzol bei 30 °C, 40 °C, 55 °C und 80 °C lieferte bei steigender Reaktionstemperatur von 30 °C bis 55 °C einen zunehmenden prozentualen Umsatz (9 bis 28%), anschließend ist der erzielte Umsatz zugunsten der Bildung von [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ gesunken. NMR-spektroskopisch konnte hier bereits nach 18 Stunden keine weitere Veränderung mehr festgestellt werden. Auch bei der Verwendung unterschiedlicher Gegenkationen können Unterschiede festgestellt werden. Bei M⁺ = [NMe₄]⁺ konnte NMR-spektroskopisch im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum kein Umsatz festgestellt werden, für [BMPL]⁺ betrug der Umsatz 7%. Bei Verwendung von [BMPy]⁺ konnte ein ähnlicher Umsatz wie bei [NEt₄]⁺ erreicht werden (25%). Die jeweils entstandene protonierte Verbindung 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde durch Zugabe von Kaliumhydroxid und anschließender NMR-Messung identifiziert und so der Anteil der gewünschten Zielverbindung ermittelt. Gegenüber 1,2-Difluorbenzol konnte bei Umsetzung von 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit M[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] in den Lösemitteln Acetonitril und Dichlormethan nur mittels ESI-Massenspektrometrie das Zielprodukt beobachtet werden. Analog zu den erfolgreichen kupferkatalysierten Umsetzungen mit Bisarylidoniumtriflat (Aryl = Mesityl, Phenyl, *p*-Fluorphenyl, siehe Kapitel 3.2) wurden in Dimethylformamid, Acetonitril und Dichlormethan kupferkatalysierte Reaktionen durchgeführt. Dabei wurde allerdings keine analoge Reaktivität der

Tab. 3.5.2.1: Übersicht ausgewählter Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit M[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁].

M =	Katalysator	Ladung (in mol%)	Lösemittel	Reaktions- bedingungen	Reaktions- zeit (in h)	Interne Ausbeute in %	Nebenprodukte oder Zersetzungsprodukte
Cs ⁺	Cu(OTf) ₂	10%	DMF	100 °C	37	0%	[12-MeNo- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
Cs ⁺	Pd ₂ dba ₃ / PCy ₂ Biphen	10% / 14%	DMF	100 °C	72	0%	[12-MeNo- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
Cs ⁺	-	-	Acetonitril	55 °C	66	n. a.	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ , [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
Cs ⁺	-	-	Acetonitril	RT	66	n. a.	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ , [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
[NEt ₄] ⁺	-	-	Dichlormethan	55 °C	22	n. a.	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ ; 12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ , wenig Produkt
[NEt ₄] ⁺	-	-	1,2-Difluorbenzol	55 °C	54	<20%	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
[NEt ₄] ⁺	Cu(OTf) ₂	25%	Acetonitril	55 °C	42	n. a.	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
[NEt ₄] ⁺	Cu(OTf) ₂	110%	Dichlormethan	55 °C	42	0%	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
[NEt ₄] ⁺	Cu(OTf) ₂	110%	Acetonitril	55 °C	20	0%	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
[NEt ₄] ⁺ [a]	-	-	1,2-Difluorbenzol	55 °C	52	n. a.	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ [b]
[NEt ₄] ⁺	-	-	1,2-Difluorbenzol	30 °C	156	9%	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ [b]
[NEt ₄] ⁺	-	-	1,2-Difluorbenzol	40 °C	156	10%	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ [b]
[NEt ₄] ⁺	-	-	1,2-Difluorbenzol	55 °C	156	28%	[12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻ , 12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ , [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
[NEt ₄] ⁺	-	-	1,2-Difluorbenzol	80 °C	18	17%	12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ , [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
NMe ₄ ⁺	-	-	1,2-Difluorbenzol	55 °C	18	0%	12-(3-MeIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ , [12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
Cs ⁺	-	-	1,2-Difluorbenzol	95 °C	192	4–8%	12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ (Basentest), [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
Cs ⁺	-	-	Kein Lösemittel	160 °C	0.5	0%	12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ (Basentest), [12-Ph- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
[BMPyL] ⁺	-	-	Kein Lösemittel	150 °C	0.33	0%	12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ (Basentest), [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
[BMPyL] ⁺	-	-	Kein Lösemittel	120 °C	0.33	0%	12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ (Basentest), [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
[BMPyL] ⁺	-	-	1,2-Difluorbenzol	55 °C	18	7%	12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ (Basentest), [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻
[BMPyL] ⁺	-	-	1,2-Difluorbenzol	55 °C	18	25%	12-(3-HIm)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ (Basentest), [12- <i>n</i> - <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁] ⁻

[a] 2 Äquivalente. [b] auch Zersetzung von 12-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ zu [12-*n*-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻.

Funktionalisierung von $M[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit dem $\{closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\}$ -Cluster beobachtet. Wie in Kapitel 3.2 ebenso diskutiert, konnten die besten Umsetzungen durch lösemittelfreie Umsetzungen von 12-Phenylidonium- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ mit den Aryl- und Alkylimidazolderivaten als Lösemittel erzielt werden. Als Beispiel ist die Reaktion mit Imidazol bei 55 °C in 1,2-Difluorbenzol und bei 100 °C lösemittelfrei anzuführen. Aus diesem Grund wurden Feststoffsynthesen mit den Verbindungen $M[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($M = \text{Cs}^+$, $[\text{BMPL}]^+$, $[\text{BMPy}]^+$, $[\text{NEt}_4]^+$, $[\text{NMe}_4]^+$) durchgeführt und jeweils bis zum Schmelzpunkt der Verbindung mit dem niedrigeren Schmelzpunkt für 20–30 Minuten erhitzt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte zusammengefasst (Tabelle 3.5.2.2).

Tab. 3.5.2.2: Schmelz- beziehungsweise Zersetzungspunkt von $M[7/12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ $M^+ = [\text{NEt}_4]^+$, $[\text{NMe}_4]^+$, $[\text{BMPL}]^+$, $[\text{BMPy}]^+$ und Cs^+ .

	$[\text{NEt}_4]^+$	$[\text{NMe}_4]^+$	$[\text{BMPL}]^+$	$[\text{BMPy}]^+$	Cs^+	12-Phl- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$
Schmelz-/Zersetzungspunkt	220 °C	237 °C	143 °C	118 °C	240 °C	160 °C

Bei keinem der Umsetzungen wurde eine erfolgreiche Synthese von $[1,3\text{-Bis(carba-}closo\text{-}dodecaboran\text{-}12\text{-yl)imidazol}]^-$ erzielt. Entweder wurde überwiegend die protonierte Form der Ausgangsverbindung $[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ gebildet oder – für $M = [\text{NMe}_4]^+$ eine Übertragung einer Methylgruppe beobachtet. In einem NMR-Experiment konnte bei $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ die Übertragung einer Ethylgruppe auf das Stickstoffatom des Imidazolyl-Rings beobachtet werden. Bei den niedrig schmelzenden Salzen wurde für $M^+ = [\text{BMPL}]^+$ und $[\text{BMPy}]^+$ im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR die protonierte Form durch ein Triplett bei etwa 12 ppm beobachtet. Als dritte mögliche Route zur Synthese von $[1,3\text{-Bis(carba-}closo\text{-}dodecaboran\text{-}12\text{-yl)imidazol}]^-$ ist die palladiumkatalysierte Reaktion untersucht worden, bei der $\text{Cs}[12\text{-I-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit $\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ umgesetzt werden. Wie in der Einleitung zu Kapitel 3.1 bereits angeführt, reagiert $\text{Cs}[12\text{-I-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit Imidazol allerdings nur unter sehr harschen Reaktionsbedingungen: bis zu 14 Äquivalente müssen von Imidazol in äquimolarer Menge an *n*-Butyllithium für eine erfolgreiche Umsetzung eingesetzt werden. Bei beispielsweise 1-Methylimidazol hingegen ist keine Deprotonierung mehr möglich; eine erfolgreiche Umsetzung konnte hier daher nur unter stetiger Zugabe weiterer Äquivalente 1-Methylimidazol und Katalysatoren und sehr langen Reaktionszeiten erfolgen. Zur Veranschaulichung sind in der Tabelle 3.5.2.3 die experimentellen Daten der Umsetzung von $\text{Cs}[12\text{-I-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ mit 1-Methylimidazol angegeben.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3.5.2.3: Übersicht des Reaktionsverlaufs für die Kreuzkupplungsreaktion von Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit 1-Methylimidazol unter thermischen Bedingungen bei 100 °C in THF mit den beiden Phosphanliganden SPhos und CyJohnphos.

[Pd ₂ dba ₃] (in mol%)	CyJohnphos (in mol%)	Reaktionszeit (in d)	Interne Ausbeute	[Pd ₂ dba ₃] (in mol%)	SPhos (in mol%)	Reaktionszeit (in d)	Interne Ausbeute
+20%	+28%	1	13%	+20%	+28%	3	40%
+20%	+28%	4	48%	+20%	+28%	5	n. a.
+20%	+28%	12	58%	+20%	+28%	7	78%
+40%	+56%	17	62%	+20%	+28%	13	93%
+20%	+28%	20	68%	+20%	+28%	17	95%
+40%	+56%	24	n. a.				
+40%	+56%	27	71%				
+40%	+56%	29	76%				

In Tabelle 3.5.2.4 sind ausgewählte Reaktionsbedingungen analog durchgeführter Umsetzungen von Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] zusammengefasst.

Tab. 3.5.2.4: Übersicht der Reaktionsbedingungen für die Kreuzkupplungsreaktion von Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]. MW = Mikrowellen-Reaktion, T = thermische Bedingungen.

Katalysator	Ladung (in mol%)	Cs[12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	Reaktionsbedingungen	Reaktionszeit (in h)	Interne Ausbeute
[Pd ₂ dba ₃] / PCy ₂ Biphen	20 / 28%	1 Äq.	MW, 55 °C ^[a,b]	18h	100%
[Pd ₂ dba ₃] / PCy ₂ Biphen	20 / 28%	1 Äq.	MW, 80 °C ^[b]	18h	100%
[Pd ₂ dba ₃] / PCy ₂ Biphen	20 / 28%	1 Äq.	T, 80 °C	18h	92% ^[e]
Cu(OTf) ₂	10%	1 Äq.	T, 100 °C	96h	0%
[Pd(dba) ₂] / RuPhos	24% / 33% ^[c]	1 Äq.	T, 85 °C	144h ^[f]	≈97% ^[f]
[Pd(dba) ₂] / RuPhos	20% / 28% ^[d]	1 Äq.	T, 85 °C	192h	100%
[Pd₂dba₃] / RuPhos	5% / 7%	1 Äq.	T, 85 °C	15h	100%

[a] Nebenprodukt bei 0 ppm. [b] Modus: temperaturkontrolliert. [c] Zugabe in 3 Portionen zu Beginn sowie nach 3 und 5 Tagen. [d] Zugabe in 4 Portionen zu Beginn und nach 1, 2, 7 Tagen. [e] Da Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] nicht beobachtet wird, wird von einem leichten Überschuss an Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] ausgegangen. [f] Reaktion wurde nach 3 weiteren Tagen im Heizbad direkt aufgearbeitet.

Im Vergleich zu 1-Methylimidazol wird die Reaktivität durch den {*closo*-1-CB₁₁} Cluster bei [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ erheblich gesteigert, was auf den elektronenschiebenden Effekt (+I-Effekt) des Clusters zurückzuführen ist. Alle in Tabelle 3.5.2.4 aufgeführten Umsetzungen konnten jeweils im Verhältnis 1:1 der beiden Edukte Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] und Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] durchgeführt werden und führten bei allen palladiumkatalysierten Reaktionen zu einer vollständigen Umsetzung – im Falle von [Pd₂dba₃] / PCy₂Biphen in der Mikrowelle innerhalb von nur 18 Stunden, während bei 1-Methylimidazol eine stetige Zugabe der Katalysatoren und eine lange Reaktionszeit erforderlich gewesen ist. Mit dem Phosphankatalysator RuPhos wurden zwei verschiedene Palladiumkatalysatoren verwendet. Die Kombination aus [Pd(dba)₂] / RuPhos wurde zunächst

mit einer Kombination aus 5mol% / 7mol% bzw. 8mol% / 11mol% durchgeführt, jedoch nach 24 Stunden keine vollständige Umsetzung beobachtet. Durch weitere portionsweise Zugabe der katalytischen Spezies bis auf 20mol% / 28mol% bzw. 24mol% / 33mol% Pd(dba)₂ / RuPhos (siehe Tab 3.5.2.4) konnte ein vollständiger Umsatz nach circa 1 Woche erzielt werden. Die Kombination aus [Pd₂(dba)₃] / RuPhos führte mit einer Katalysatorladung von 5mol% / 7mol% zu einer vollständigen Umsetzung nach 15 Stunden. In Abbildung 3.5.2.3 ist der Reaktionsverlauf für die Umsetzung mit [Pd(dba)₂] / RuPhos (**1**) bzw. [Pd₂(dba)₃] / RuPhos (**4**) sowie die Reaktionskontrollen der thermischen (**2**) sowie Mikrowellen-unterstützten Umsetzungen mit Pd₂dba₃ / CyJohnPhos (**3**) dargestellt. Neben der Zielverbindung entstand ein nicht näher identifiziertes Nebenprodukt (Signale für die Borringe B2–11 bei $\delta = -13.0$ ppm / -16.2 ppm) mit einem Anteil von circa 5%.

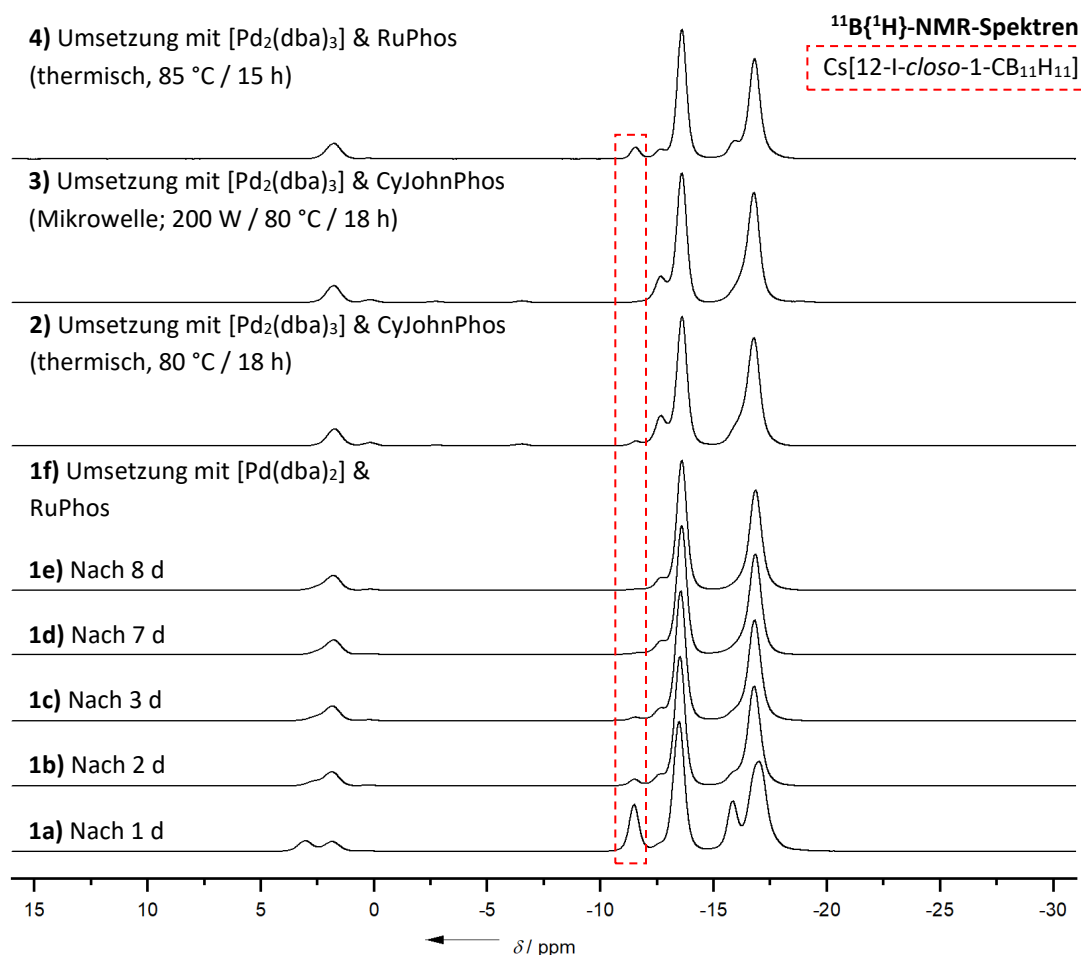


Abb. 3.5.2.3: Reaktionsverlauf für die Umsetzung von Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit Cs[12-*l*-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit [Pd(dba)₂] / RuPhos (**Spektrum 1a–1f**); Reaktionskontrollen der thermischen (**Spektrum 2**) sowie Mikrowellen-unterstützten (**Spektrum 3**) Umsetzungen mit [Pd₂dba₃] / CyJohnPhos und der thermischen Umsetzung mit [Pd₂dba₃] / RuPhos (**Spektrum 4**) dargestellt.

Bei -11.9 ppm kann eines der beiden Edukte $\text{Cs}[12\text{-}l\text{-}closo\text{-}1\text{-}CB_{11}H_{11}]$ beobachtet werden, welches zum Teil im Überschuss eingesetzt worden ist, um eine vollständige Umsetzung von $\text{Cs}[12\text{-}l\text{-}m\text{-}closo\text{-}1\text{-}CB_{11}H_{11}]$ zu erreichen. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch (Kat. = $[\text{Pd}(\text{dba})_2] / \text{RuPhos}$) zunächst mit Wasser versetzt und das Tetrahydrofuran entfernt. Nach Filtration der Katalysatorbestandteile wurden diese jeweils dreimal mit Dichlormethan / Wasser behandelt. Durch Extraktion wurde das Produkt in Diethylether überführt, die etherische Phase mit 50 mL Wasser versetzt, der Ether vollständig entfernt und das ausgefallene Rohprodukt durch Filtration isoliert. Hierdurch konnten die besser löslichen nicht umgesetzten Edukte $\text{Cs}[12\text{-}l\text{-}closo\text{-}1\text{-}CB_{11}H_{11}]$ und $\text{Cs}[12\text{-}l\text{-}imidazolyl\text{-}closo\text{-}1\text{-}CB_{11}H_{11}]$ weitestgehend entfernt werden. Das Rohprodukt wurde anschließend zum H^+ -Salz umgesalzen, in Tetrahydrofuran gelöst, erneut mit Wasser versetzt und das organische Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend konnte das Produkt aus der erhaltenen Suspension durch Fällung mit Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung als $[\text{NEt}_4]$ -Salz isoliert werden. Über Säulenchromatographie wurde $[\text{NEt}_4][1,3\text{-}Bis(\text{carba}\text{-}closo\text{-}dodecaboran\text{-}12\text{-}yl)\text{imidazol}]$ anschließend von den enthaltenen Katalysatorbestandteilen getrennt. Dabei wurde bei einem Laufmittelgemisch DCM / Hexan in einem Verhältnis von 50:50 begonnen und innerhalb von 1 Stunde ein Gradient bis 100% Dichlormethan eingestellt. Das Produkt konnte bei etwa 95% Dichlormethan zum ersten Mal detektiert werden. Durch die Verwendung von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] / \text{RuPhos}$ als Katalysatorsystem anstelle von $[\text{Pd}(\text{dba})_2] / \text{RuPhos}$ konnte nicht nur die Katalysatormenge auf ein Minimum von 5mol% und 7mol% reduziert und die Reaktionszeit optimiert werden (vollständiger Umsatz wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch nach 15 Stunden), sondern auch eine alternative Aufarbeitungsrouten zur Isolierung des Produkts als Cäsiumsalz durchgeführt werden. Hierfür wurde die Reaktionslösung zunächst mit Wasser versetzt, das Tetrahydrofuran im Vakuum entfernt und die unlöslichen Bestandteile filtriert. Anstelle von Dichlormethan wurde der Filtrerrückstand anschließend mit Tetrahydrofuran behandelt und so die Palladium-Reste direkt abgetrennt. Zum Tetrahydrofuran wurde anschließend Wasser gegeben und das Tetrahydrofuran erneut entfernt. Dieser Vorgang wurde ein zweites Mal durchgeführt und so $\text{Cs}[1,3\text{-}Bis(\text{carba}\text{-}closo\text{-}dodecaboran\text{-}12\text{-}yl)\text{imidazol}]$ als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von bis zu 70% erhalten. RuPhos sowie nicht umgesetztes Edukt ($\text{Cs}[12\text{-}l\text{-}closo\text{-}1\text{-}CB_{11}H_{11}]$) verblieben bei dieser Aufarbeitungsrouten in Lösung.

3.5.3 Spektroskopische Charakterisierung

[NEt₄][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] wurde vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert und die Signale über die geläufigen 2D-NMR-Spektren den entsprechenden Atomen der Verbindung zugeordnet. Im ¹¹B-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.5.3.1) kann ein Singulett für die beiden chemisch äquivalenten antipodalen Boratome bei 1.53 ppm im erwarteten Bereich beobachtet werden und zeigt gegenüber den bisherigen in Kapitel 2 diskutierten Imidazoliumsalzen keine nennenswerten Unterschiede. Den Boratomkernen B7–11 und B2–6 können die beiden Dubletts bei –13.89 ppm und –17.02 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J\{^{11}\text{B},^1\text{H}\} = 139.9$ Hz bzw. 154.5 Hz zugeordnet werden.

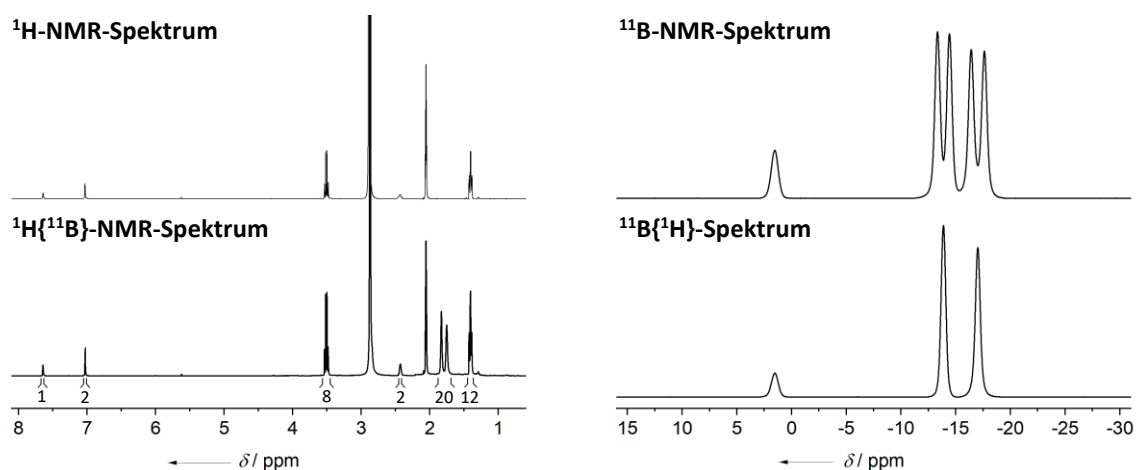


Abb. 3.5.3.1: ¹H{¹¹B}- und ¹H-NMR-Spektrum der Synthese von [NEt₄][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] (links) und das entsprechende ¹¹B{¹H}-/¹¹B-NMR-Spektrum (rechts).

Den an den Boratomen gebundenen Wasserstoffatomen können im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum die Signale bei 1.82 ppm und 1.75 ppm zugeordnet werden. Für die aromatischen Protonen können zwei Signale bei 7.63 ppm und 7.02 ppm beobachtet werden, welche mit dem Signal für das am Clusterkohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatom bei 2.43 ppm erwartungsgemäß in einem Verhältnis von 1:2:2 vorliegen (siehe Abb. 3.5.3.1). Aufgrund des zweiten {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters wird das Signal für das Wasserstoffatom HC_m2 gegenüber den bisher diskutierten monocarboranyl-substituierten Imidazolium-Derivaten zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Bei 3.50 ppm und 1.40 ppm werden die Protonen für das [NEt₄]⁺-Kation mit einem Integral von 8 und 12 beobachtet. Für die Verbindung Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] werden in den NMR-Spektren keine nennenswerten Unterschiede beobachtet. In Abbildung 3.5.3.2 ist ein vergrößerter Ausschnitt des

aromatischen Bereichs dargestellt. Für das Signal des Wasserstoffatomkerns HC_{Im2} kann ein Triplet durch die Kopplung zu den beiden Wasserstoffatomen des Imidazol-Rückgrats und für die Wasserstoffatomkerne HC_{Im4} und HC_{Im5} ein Dublett durch Kopplung mit HC_{Im2} beobachtet

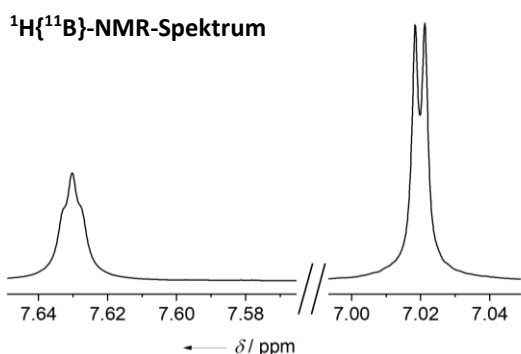


Abb. 3.5.3.2: Ausschnitt des aromatischen Bereichs von [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻.

werden. Sämtliche 1D- und 2D-NMR-Spektren von M[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] (M = Cs⁺, [NEt₄]⁺) befinden sich im Anhang in Kapitel 9.8. In Tabelle 3.5.3.1 sind die experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungen aufgelistet.

Darüber hinaus wurde die Verbindung IR- und Raman-spektroskopisch charakterisiert. Die experimentellen und berechneten Schwingungsbanden sind ebenfalls in Tabelle 3.5.3.1 aufgeführt.

Tab. 3.5.3.1: Experimentelle sowie berechnete^[a] IR- und Raman-Schwingungsbanden^[b,c] von [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ (links); ausgewählte experimentelle und berechnete^[d] chemische Verschiebungen von M[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] (M = Cs⁺, [NEt₄]⁺) (rechts).^[e,f]

IR- und Raman-Daten			NMR-Verschiebungen von [1,3-Bis(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol] ⁻			
$\tilde{\nu}$	exp.	ber. ^[a]				
C _{cluster} -H	3075–3069	3201	C _{Im2}	137.80	H _{B7-11}	1.82
	3078–3065		142.8	2.10		
C _{arom.} -H	3156–3154, 3140–3135	3301, 3296, 3282	C _{Im4/5}	125.09	H _{B2-6}	1.75
	3158, 3138		128.3	1.97		
C _{aliph.} -H	3008, 2991, 2932, 2849 ^[g]	.. ^[h]	HC _{Im2}	7.64	B12	1.53
	-		7.91	-0.71		
B-H	2566–2529	2669–2617	HC _{Im4/5}	7.02	B7–11	-13.89
	2584, 2559, 2544		6.91	-16.06		
C=C/C=N	1622–1614, 1537–1536	1570, 2558, 1381	H-C _{cluster}	2.43	B2–6	-17.03
	1625, 1598, 1540		1.99	-19.88		

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹. [c] Raman-Schwingungsbanden kursiv. [d] B3LYP/def2TZVP; berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [e] chemische Verschiebungen in ppm. [f] gemessen in d₆-Aceton. [g] für M = [NEt₄]⁺. [h] Tetraethylammonium-Kation wurde nicht zusammen mit dem Anion berechnet, das Anion besitzt keine aliphatischen H-Atome.

Für die Verbindung Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-1-yl)imidazol] wird das Signal des Wasserstoffatoms HC_{Im2} bei 8.36 ppm beobachtet.^[128] Das Imidazolrückgrat weist ein Signal bei 7.41 ppm auf.^[128] Dieser Tieffeldshift deckt sich mit dem -I-Effekt des {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters in Richtung B12–C1 und führt gegenüber Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] zu Signalen bei höheren Resonanzfrequenzen. Bemerkenswert ist der weitaus höhere Schmelzpunkt von 474–482 °C für Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)-

imidazolat] (vgl. m.p. = 245–246 für CsH-NHC^{1B1B}).^[128] Selbst eine Zersetzung konnte bis 550 °C nicht beobachtet werden.

Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abdampfen aus einer Acetonlösung erhalten. [NEt₄][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazolat] kristallisierte monoklin in der Raumgruppe *P2₁/n* mit vier Moleküleinheiten je Elementarzelle aus. Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazolat] kristallisierte im orthorombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pna2₁* mit vier Moleküleinheiten je Elementarzelle aus. In Abbildung 3.5.3.2 ist die Molekülstruktur von M[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazolat] (M = [NEt₄]⁺, Cs⁺) abgebildet, in Tabelle 3.5.3.2 sind die experimentellen und berechneten Bindungsparameter und in Abbildung 3.5.3.4 die berechnete geometrieoptimierte Struktur des Anions dargestellt.

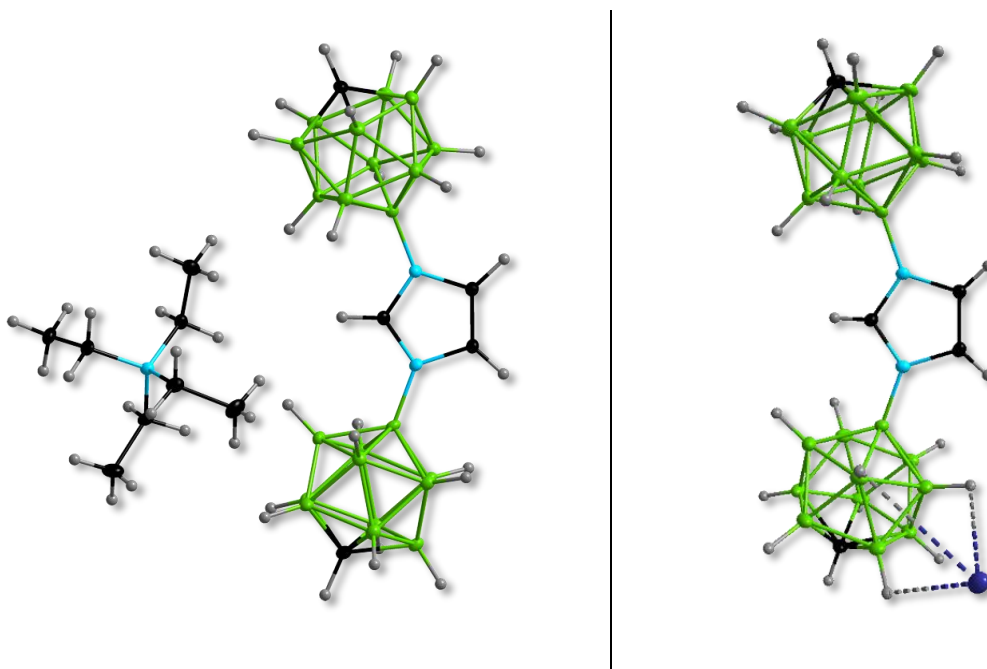


Abb. 3.5.3.3: Molekülstrukturen von M[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazolat] (M = [NEt₄]⁺, Cs⁺).

Während bei der geometrieoptimierten Struktur aufgrund der Symmetrie die Wasserstoffatome HC_{m2}, H_{B7.1} und H_{B7.2} mit dem Imidazolring in einer Ebene liegen, ist bei Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazolat] ein Cluster um 19.1(3)° aus der Ebene herausgedreht, der zweite Cluster wird um 1.3(3)° in die gleiche Richtung gedreht. Bei der literaturbekannten Verbindung des 1-Isomers werden beide Cluster in gleicher Weise um jeweils 9.5(2)° in die entgegengesetzte Richtung gedreht.^[128] Aufgrund der um 7 pm kürzeren

Bindung N–C_{Cluster} ($d(\text{N–C}_{\text{Cluster}}) = 1.455(3) \text{ \AA}$)^[128] bei CsH-NHC^{1B1B} gegenüber der B–N-Bindung bei CsH-NHC^{12B12B} ($d(\text{N–C}_{\text{Cluster}}) = 1.527\text{--}1.528(3) \text{ \AA}$) ist der Abstand H_{B7.1} und H_{B7.2} bei CsH-NHC^{12B12B} um 57.1 pm größer im Vergleich zu H_{B2.1} und H_{B2.2} bei CsH-NHC^{1B1B} ($d(\text{H}_{\text{B2.1}}\text{--}\text{H}_{\text{B2.2}}) = 3.742(2) \text{ \AA}$). Ein weiterer Aspekt für den kleineren Abstand von H_{B2.1} und H_{B2.2} ist der kleinere Winkel $\angle(\text{C–N}_{\text{Im}}\text{–C}_{\text{Im}2})$ mit $124.1(2)^\circ$.

Tab. 3.5.3.2: Bindungslängen und -winkel^[b] von M[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] (M = Cs⁺, [NEt₄]⁺).

[NEt ₄][1,3-Bis(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)imidazol]			
Bindungsparameter	expt. ^[d]	expt. ^[e]	ber. ^[a]
$d(\text{B–N}_{\text{Im}1})$	1.527(3)	1.522(5)	1.535
$d(\text{B–N}_{\text{Im}3})$	1.528(3)	1.526(5)	1.535
$d(\text{B12–B(7–11)})$ ^[c]	1.774(4)	1.771(6)	1.777
$d(\text{B–Bunterer Borring})$ ^[c]	1.796(4)	1.789(6)	1.794
$d(\text{B–Booberer Borring})$ ^[c]	1.783(4)	1.779(6)	1.782
$d(\text{C}_{\text{Cluster}}\text{–B(2–6)})$ ^[c]	1.708(4)	1.706(5)	1.706
$d(\text{N}_{\text{Im}1}\text{–C}_{\text{Im}2})$	1.335(3)	1.330(4)	1.338
$d(\text{C}_{\text{Im}2}\text{–N}_{\text{Im}3})$	1.329(3)	1.327(4)	1.338
$d(\text{N}_{\text{Im}3}\text{–C}_{\text{Im}4})$	1.381(3)	1.380(4)	1.383
$d(\text{C}_{\text{Im}4}\text{–C}_{\text{Im}5})$	1.351(3)	1.343(4)	1.362
$d(\text{C}_{\text{Im}5}\text{–N}_{\text{Im}1})$	1.386(3)	1.388(4)	1.383
$d(\text{H}_{\text{B7.1}}\text{–}\text{H}_{\text{B7.2}})$	4.313(39)	4.110(44)	4.261
$\angle(\text{B–N}_{\text{Im}1}\text{–C}_{\text{Im}2})$	126.1(2)	125.1(3)	126.9

[a] B3LYP/6-311++G(d,p). [b] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]. [c] Durchschnittswerte. [d] M = Cs⁺. [e] M = [NEt₄]⁺.

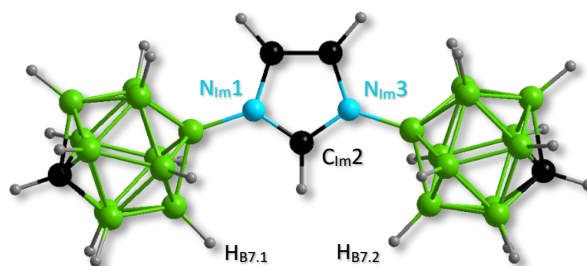


Abb. 3.5.3.4: Berechnete geometrieoptimierte Struktur von [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol].

Darüber hinaus tragen auch die unterschiedlichen geometrischen Parameter des clusterverbrückenden Imidazolrings zu einem Unterschied in den Abständen der beiden Cluster bei: Für CsH-NHC^{1B1B} [128] beträgt der Winkel $\angle(\text{N}_{\text{Im}1}\text{–C}_{\text{Im}2}\text{–N}_{\text{Im}3})$ $108.8(3)^\circ$; bei CsH-NHC^{12B12B} kann ein Winkel von $\angle(\text{N}_{\text{Im}1}\text{–C}_{\text{Im}2}\text{–N}_{\text{Im}3}) = 110.8(2)^\circ$ gefunden werden, was zu einem größeren Abstand der beiden Stickstoffatome von CsH-NHC^{12B12B} führt. Die Bindungslängen des Imidazolrings weisen ansonsten keine signifikanten Unterschiede auf.

3.5.4 *N*-heterocyclische Carbene mit Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] – Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung

3.5.4.1 Synthese von CsM[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yliden] (M = Li⁺, Na⁺)

Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] wurde mit *n*-Butyllithium und Natriumhydrid/Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert und so das einfach deprotonierte Carben NHC^{12B12B} erhalten (siehe Abbildung 3.5.4.1).

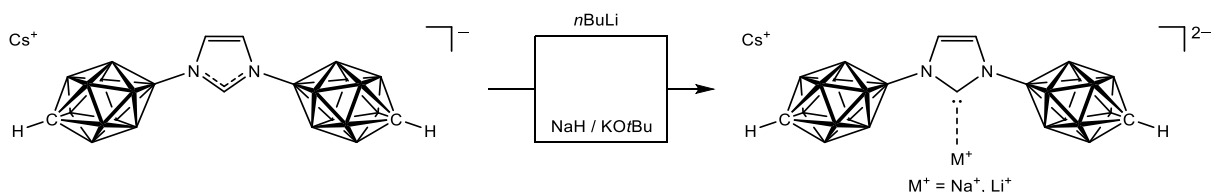


Abb. 3.5.4.1: Synthese von NHC^{12B12B} ausgehend von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium bzw. Natriumhydrid / Kalium-*tert*-butanolat.

Anders als bei der Deprotonierung der Alkyl- und Arylfunktionalisierten NHC-Vorstufen konnte durch Umsetzung mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium keine vollständige einfache Deprotonierung beobachtet werden. Anhand von ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie und ¹H-NMR-Spektroskopie wurden die detektierten Signale dem C2-NHC^{12B12B}, der protonierten NHC-Vorstufe sowie der zweifach deprotonierten Variante C_{Cluster1}-C5-NHC^{12B12B} zugeordnet. Nach Erhitzen bei 80 °C über Nacht konnten im Bereich des antipodalen Boratoms im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum nur ein Signal für C2-NHC^{12B12B} sowie für die protonierte NHC-Vorstufe beobachtet werden. Nach weiterer Zugabe von 0.44 Äquivalenten *n*-Butyllithium konnte kein Edukt mehr nachgewiesen werden, jedoch zu einem geringen Anteil erneut die zweifach deprotonierte abnormale Carben-Form C_{Cluster1}-C5-NHC^{12B12B}, welche durch Erhitzen über Nacht in die einfach deprotonierte Form (Deprotonierung am C_{Im2}) und die protonierte NHC-Vorstufe weiterreagierte. Durch Verwendung von Natriumhydrid / Kalium-*tert*-butanolat und Erhitzen über Nacht bei 60 °C wurde eine Umsetzung zu C2-NHC^{12B12B} zu 66% beobachtet. Bei weiterer Zugabe von einem Äquivalent Natriumhydrid und 5 mol% Kalium-*tert*-butanolat und Erhitzen über Nacht konnte eine vollständige Umsetzung erzielt werden. Das Signal im Bereich von

3.0 ppm kann dem antipodalen Boratom von Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] zugeordnet werden. Die NMR-Spektren sind in Abbildung 3.5.4.2 dargestellt.

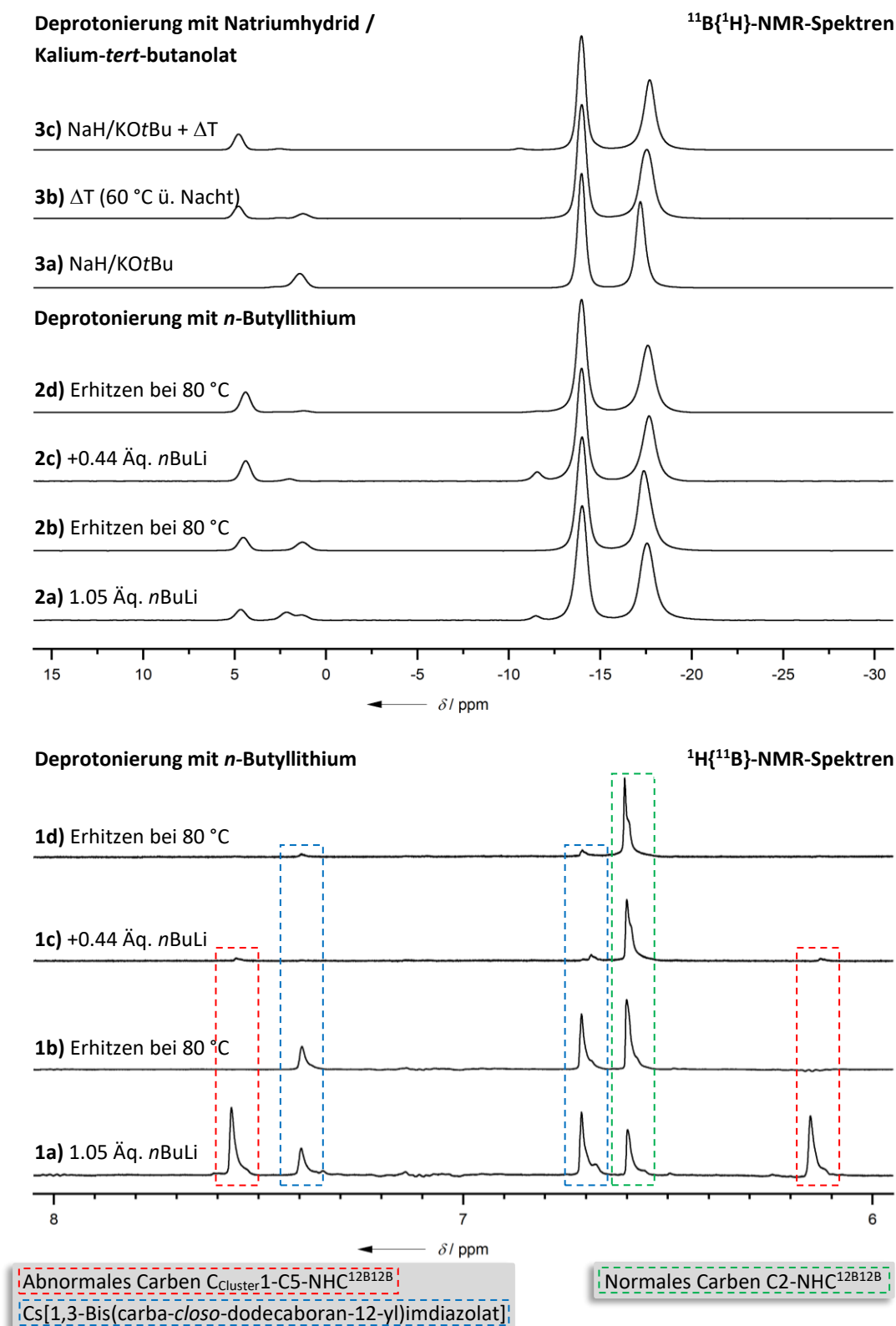


Abb. 3.5.4.2: Oberer Spektrenplot: ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren der Deprotonierung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazoliat] mit *n*-Butyllithium (**Spektren 2a–d**) sowie mit Natriumhydrid / Kalium-*tert*-butanolat (**Spektren 3a–d**).
Unterer Spektrenplot: ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren der Deprotonierung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazoliat] mit *n*-Butyllithium (**Spektren 1a–d**).

Für die chemischen Verschiebungen der Boratome B2–6 und B7–11 von $\text{CsNaNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ und $\text{CsLiNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ ergeben sich keine signifikanten Unterschiede. Die Signale der entsprechenden Boratomkerne können bei einer chemischen Verschiebung von -13.7 ppm und -17.4 ppm beobachtet werden. Das Signal für das antipodale Boratom kann im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für $\text{CsNaNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ bei 5.1 ppm und für $\text{CsLiNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ bei 4.9 ppm beobachtet werden. Der Unterschied kann durch die Koordination des Lithiumkations an das Carbenkohlenstoffatom von $\text{NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ erklärt werden. Für die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatomkerne können durch die unterschiedlichen Gegenkationen Unterschiede beobachtet werden. Das Signal für das Imidazol-Rückgrat von $\text{CsLiNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ kann bei 6.74 ppm beobachtet werden, für $\text{CsNaNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ wird das Signal bei 6.82 ppm dem Imidazolring zugeordnet (s. Abb. 3.5.4.3).

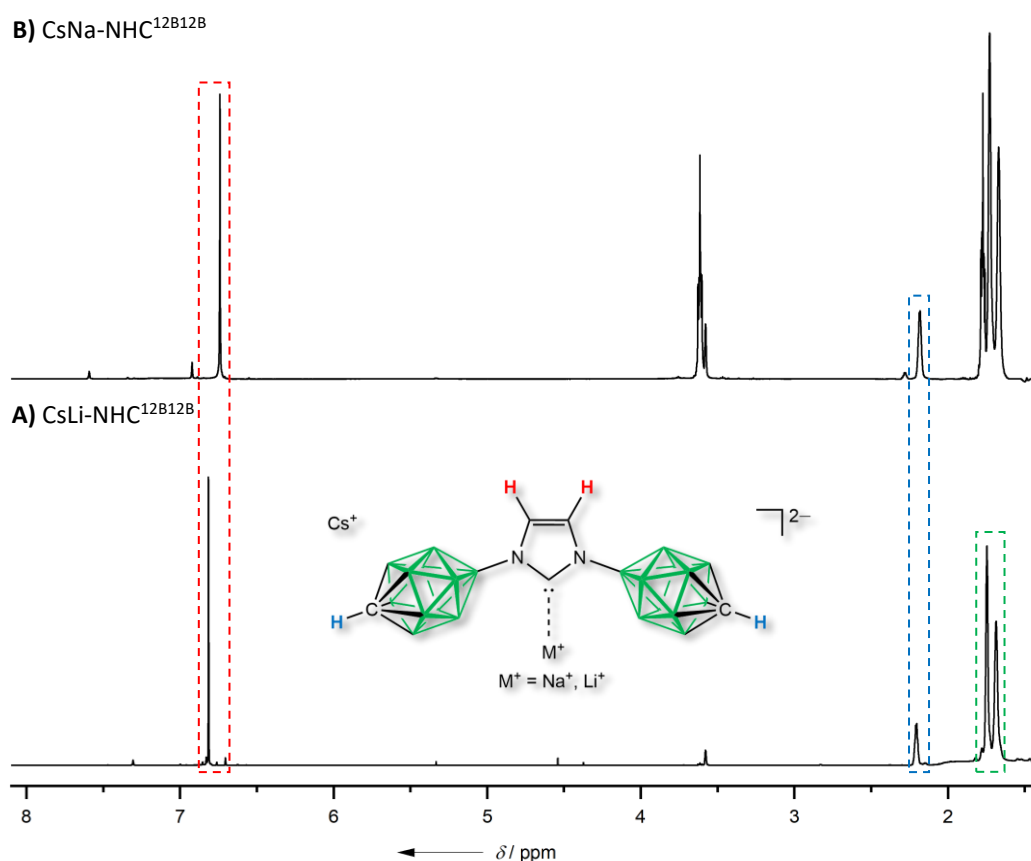


Abb. 3.5.4.3: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{CsLiNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ (Spektrum B) und $\text{CsNaNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ (Spektrum A).

Das Signal der Wasserstoffatome des Imidazol-Rückgrats von $\text{Li}_2\text{NHC}^{1\text{B}1\text{B}}$ ist erwartungsgemäß bei höheren Resonanzfrequenzen lokalisiert ($\delta(\text{C}_{\text{im}4/5}) = 6.91$ ppm).^[128] Die Signale bei 6.92 ppm und 7.59 ppm mit einem integralen Intensitätsverhältnis von 1:2 im oberen $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -

NMR-Spektrum (siehe Abb. 3.5.4.3, Spektrum B) werden der Carbovorstufe $\text{H-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ zugeordnet und weisen das für das Edukt typische Aufspaltungsmuster (Dublett für $\text{HC}_{\text{Im}2}$; Triplet für $\text{HC}_{\text{Im}4/5}$) auf. Die an das Lithiumkation koordinierenden zwei THF-Moleküle besitzen eine chemische Verschiebung bei 3.62 ppm und 1.77 ppm. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{CsLiNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ kann kein Edukt mehr beobachtet werden. Zur Einordnung der σ -Donorfähigkeit von NHCs nach Ganter^[171] *et al.* wurde erneut die Kopplungskonstante $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{Im}2}, ^1\text{H}\}$ von $\text{CsH-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ anhand von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC-Korrelationspektroskopie ermittelt. Diese beträgt 211.5 Hz und kann in der Reihe der in Kapitel 3.3 diskutierten literaturbekannten und im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten monocarboranyl-substituierten NHCs als Vertreter von NHCs mit guter σ -Donorfähigkeit einordnet werden. In Abbildung 3.5.4.3 ist die σ -Donorfähigkeit einiger von Ganter untersuchten Carbene, NHC^{XBMe} ($X = 7, 12$) sowie die Einordnung von $\text{NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ schematisch dargestellt (s. auch Kapitel 3.3.4).

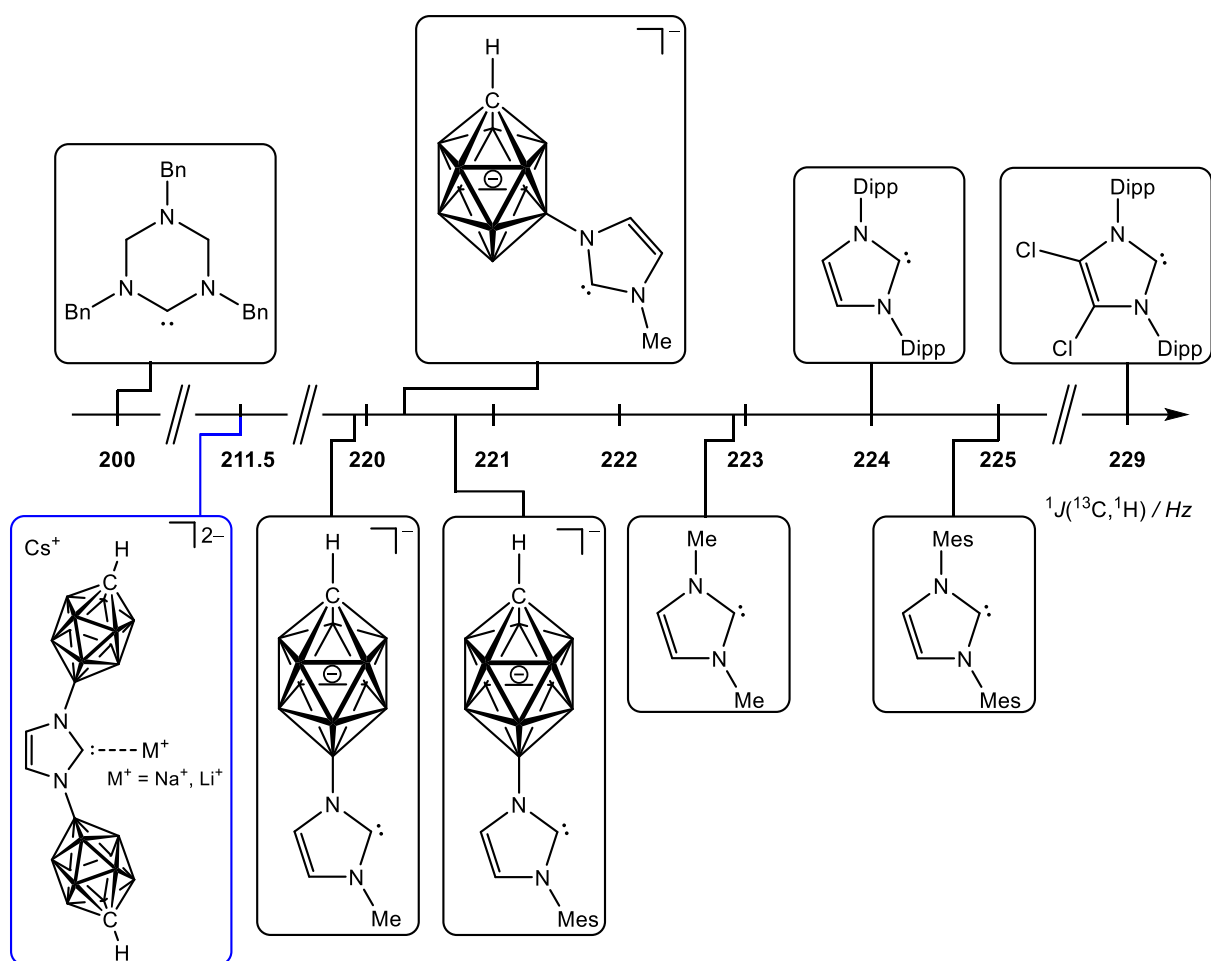


Abb. 3.5.4.4: $^1J\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ -Kopplungskonstanten von [7- und [12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻; [12-(3-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻; 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IME)^[171]; 1,3,5-Tribenzyl-1,3,4-triazinan-2-yliden (IBn_{Triazinan})^[171]; 4,5-Dichlor-1,3-dimethylimidazol-2-yliden (4,5-Dichlor-IME)^[171]; 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMES)^[171] und Cs[1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol]. Die Kopplungskonstanten sind in d_6 -DMSO gemessen worden.

Die bereits durch DFT-Rechnungen postulierte Steigerung der σ -Donorfähigkeit durch Carboran-12-yl-Liganden kann im Vergleich von $\text{NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ zu $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ experimentell bestätigt werden. Der gleiche Effekt zeigte sich auch bei $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ im Vergleich zu NHC^{MeMe} . Zur Einordnung der biscarboranyl-substituierten NHCs hinsichtlich der π -Rückbindungsstärke wurde $\text{CsLiNHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ mit Selen versetzt und die Selenverbindung als $[\text{NEt}_4]_2\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ isoliert. Nach Ganter^[171] *et al.* gibt die chemische Verschiebung des Selenatomkerns im ^{77}Se -NMR-Spektrum Rückschlüsse auf die Stärke der π -Rückbindung. Das Signal für den Selenatomkern kann bei 110.5 ppm beobachtet werden und befindet sich gegenüber den Verbindungen $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ und $\text{Se}=\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben (siehe Abb. 3.5.4.5).

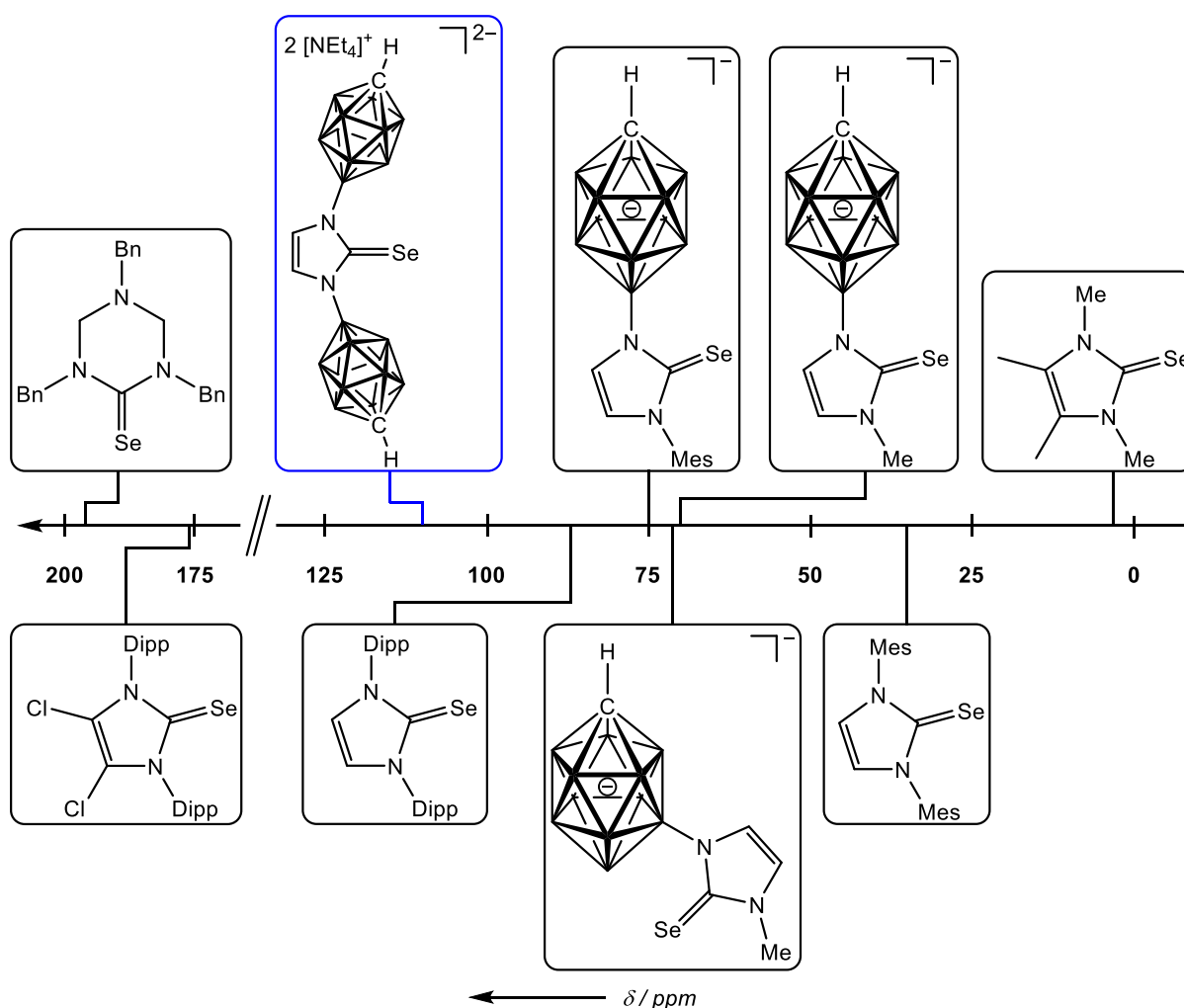


Abb. 3.5.4.5: ^{77}Se -NMR-Verschiebungen von [7- und [12-(2-Seleno-3-methylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻; [12-(2-Seleno-3-mesitylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB₁₁H₁₁]⁻; 1,3-Dimethyl-2-selenoimidazol-2-yliden (2-SeIme)^[171]; 1,3,5-Tribenzyl-2-seleno-1,3,4-triazinan-2-yliden (2-SeIBn_{Triazinan})^[171]; 4,5-Dichlor-1,3-dimethyl-2-selenoimidazol-2-yliden (4,5-Dichlor-2-SeIme)^[171]; 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (2-SeImes)^[171, 182] und [NEt₄]₂[1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)-2-selenoimidazol-2-yliden]. Die chemischen Verschiebungen sind in d₆-Aceton gemessen worden.

Damit ist nach Ganter *et al.* die Fähigkeit der π -Rückbindungsstärke gegenüber den Verbindungen $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ und $\text{NHC}^{7\text{BMe}}$ erhöht und deckt sich mit dem bereits diskutierten experimentellen Vergleich zur Verbindung NHC^{MeMe} , gegenüber die $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ aufgrund des {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters ebenso eine erhöhte π -Rückbindungsstärke aufweist. Durch den zweiten {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster wird demzufolge eine weitere Erhöhung der π -Rückbindungsstärke erwartet.

3.5.4.2 Weitere Deprotonierungsuntersuchungen von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] durch Einsatz verschiedener Basen und Reaktionsbedingungen

Lavallo und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die Verbindung [NMe₃H][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-1-yl)imidazol] durch Einsatz verschiedener Basen selektiv zu normalen, abnormalen und zweifachen Carbenen umgesetzt werden kann (siehe Abbildung 3.5.4.6).^[128]

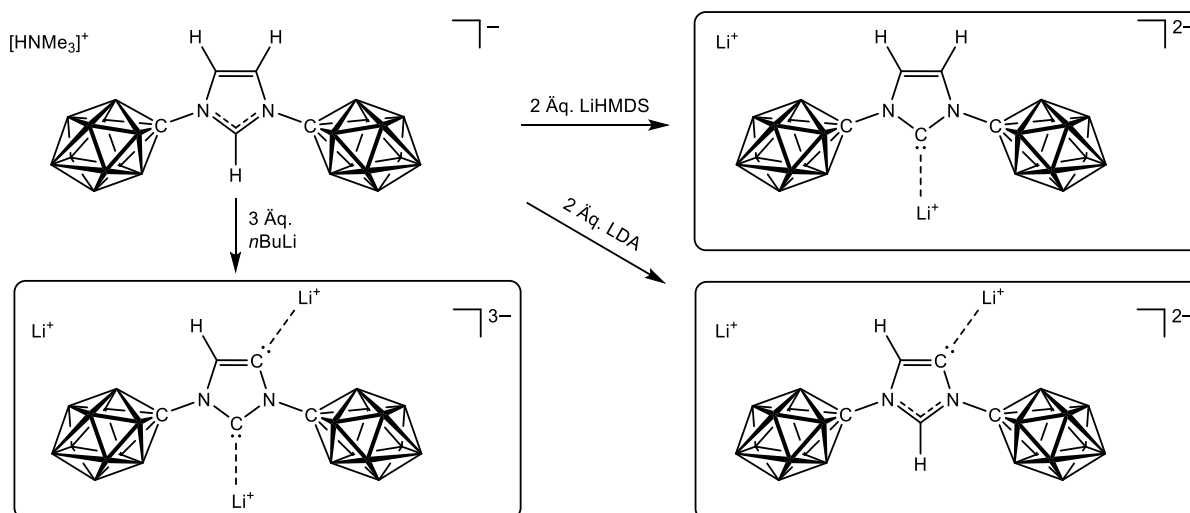


Abb. 3.5.4.6: Deprotonierung von [NMe₃H][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-1-yl)imidazol] mit 2 Äquivalenten LiHMDS zur Synthese des normalen Carbens C2-NHC^{1B1B}, mit 2 Äquivalenten LDA zur Synthese des abnormalen Carbens C5-NHC^{1B1B}, sowie mit 3 Äquivalenten *n*BuLi zur Synthese des zweifach deprotonierten Carbens C2-C5-NHC^{1B1B}.^[128]

Zur Synthese des normalen Carbens C2-NHC^{1B1B} wurden zwei Äquivalente LiHMDS eingesetzt (ein Äquivalent diente dabei der Umsalzung von [NMe₃H]⁺ zu Li⁺). Durch die sterisch anspruchsvollere Base LDA konnte bei tiefen Temperaturen selektiv das in C5-Position deprotonierte abnormale Carben C5-NHC^{1B1B} synthetisiert werden. Durch Einsatz von 3 Äquivalenten *n*-Butyllithium ist eine zweifache Deprotonierung zu C2-C5-NHC^{1B1B} beobachtet worden.^[128] Im Fokus der Deprotonierungsstudien von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-

dodecaboran-12-yl)imidazol] stand die Umsetzung mit den drei Basen Lithiumdiisopropylamid, Lithexamethyldisilazid und *n*-Butyllithium. Bei der Umsetzung mit LiHMDS konnte keine Reaktion beobachtet werden. Dies ist auf den elektronenschiebenden Effekt des {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters und damit auf die dadurch herabgesetzte Basizität gegenüber Lavallos {*closo*-1-CB₁₁}₂-Imidazolderivat zurückzuführen. Die Reaktionslösung wurde hierbei mit einem Überschuss an LiHMDS versetzt und 6 Tage bei 60 °C gerührt (siehe Abb. 3.5.4.7).

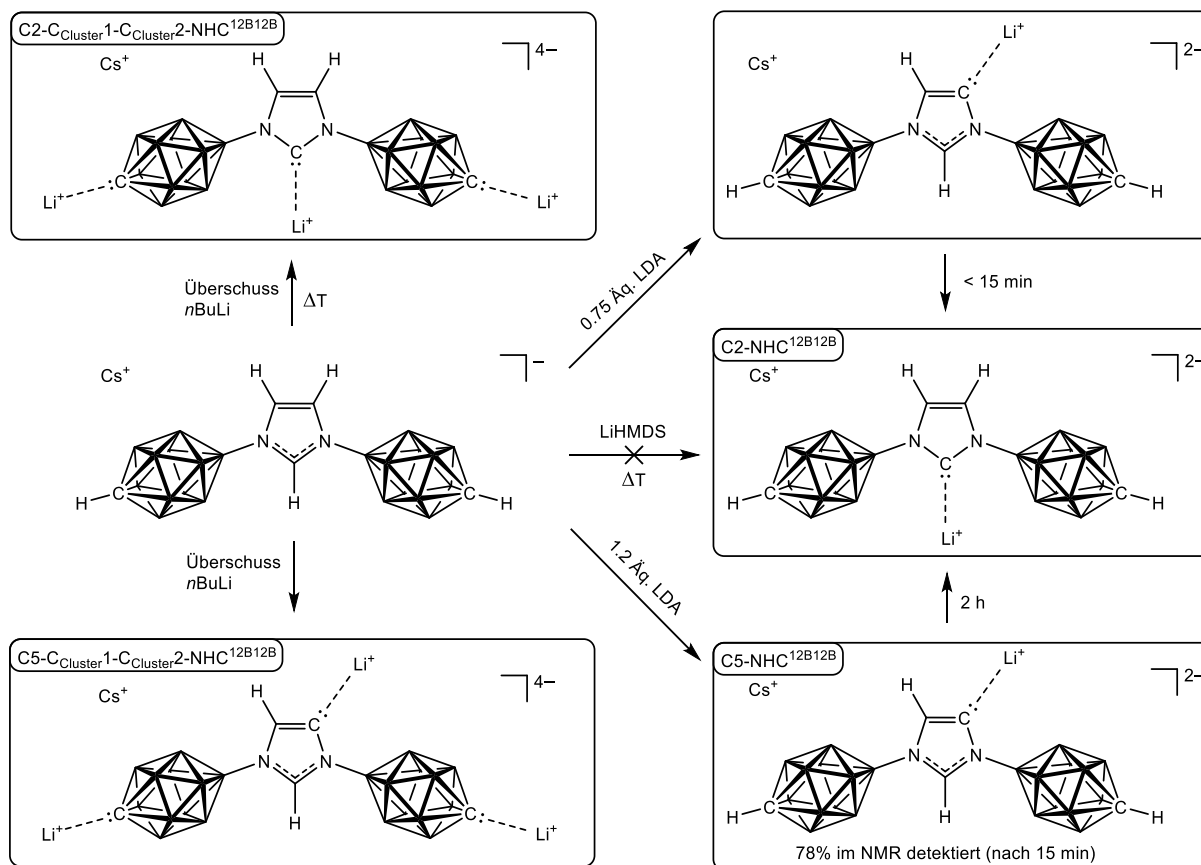


Abb. 3.5.4.7: Deprotonierung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] mit LiHMDS, LDA und *n*BuLi.

Bei der Umsetzung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium konnte – im Gegensatz zu den Deprotonierungen der aryl- und alkylsubstituierten {*closo*-1-CB₁₁}-Imidazolderivate – keine direkte selektive Einfach-deprotonierung erreicht werden. Stattdessen ist ein Gemisch aus dem Carben C2-NHC^{12B12B} und C5-NHC^{12B12B} entstanden (siehe Abb. 3.5.4.2 in Kapitel 3.5.4.1). Zum Teil konnte auch eine Deprotonierung des clusterkohlenstoff-gebundenen Wasserstoffatoms beobachtet werden. Durch thermische Umsetzung wurde eine Isomerisierung zu C2-NHC^{12B12B} und teilweise eine Re-Protonierung von C2-NHC^{12B12B} zur Ausgangsverbindung beobachtet, sodass erneut Base

zugegeben werden musste, um das verbliebene Edukt zu C2-NHC^{12B12B} umzusetzen. Durch Umsetzung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] mit Lithiumdiisopropylamid wurde nach Zugabe von 1.2 Äquivalenten zur selektiven Synthese von C5-NHC^{12B12B} eine identische NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle (Gemisch aus 7% C2-NHC^{12B12B}, 77% C5-NHC^{12B12B} sowie 16% der protonierten Vorstufe, z. T. wurde auch die Deprotonierung an C_{Cluster} beobachtet) gemessen (siehe Abb. 3.5.4.8, **1** und **2a**). Nach einer weiteren Stunde wurde im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum und im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum eine Isomerisierung von C5-NHC^{12B12B} zu C2-NHC^{12B12B} (Anteil = 53%) beobachtet. Das Edukt ist nach einer Stunde reduziert worden (13%; siehe Abb. 3.5.4.8, **2b**); gleichzeitig ist auch die Intensität des Signals für die am Clusterkohlenstoffatom deprotonierte Spezies geringer geworden (siehe Abbildung 3.5.4.8). Nach einer weiteren Stunde konnte von C2-NHC^{12B12B} bereits ein Anteil von 87% beobachtet werden (Abb. 3.5.4.8, **2c**). Von C5-NHC^{12B12B} konnte noch ein Anteil von 8% detektiert werden und vom Edukt 5%. Am nächsten Tag wurde C2-NHC^{12B12B} mit einem Anteil von 100% beobachtet, sowie kein Edukt, kein C5-NHC^{12B12B} oder mehrfach deprotonierter Spezies (Abb. 3.5.4.8, **2d**). Das Signal bei 2.7 ppm im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum kann der Verbindung Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] zugeordnet werden, welches in geringer Menge im Edukt nach Isolierung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] ausgefallen ist. In den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren werden für das Carben C5-NHC^{12B12B} zwei Signale bei 5.0 ppm und 2.5 ppm beobachtet, wobei bei 5.0 ppm auch das antipodale Boratom für das symmetrische Carben C2-NHC^{12B12B} zu sehen ist und mit dem Signal des Carbens C5-NHC^{12B12B} überlagert.

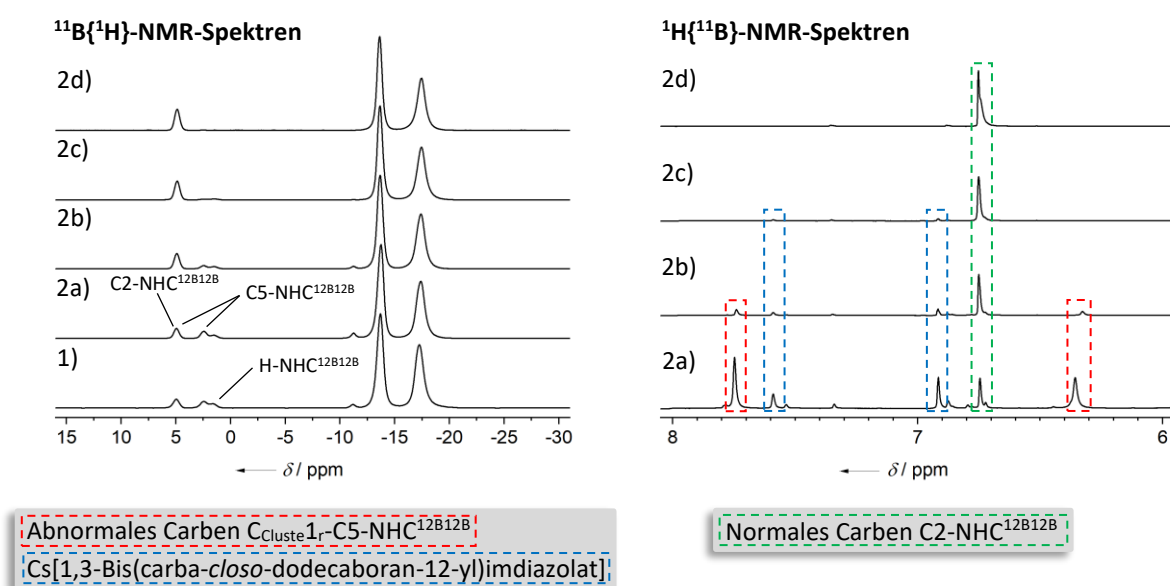


Abb. 3.5.4.8: Links: ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren (v.u.: nach Zugabe von *n*-Butyllithium (**1**), nach Zugabe von LDA (**2a**) und anschließenden Reaktionskontrollen nach 1 h, 2 h und 3 h (**2b–d**). Rechts: ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren (v.u.: nach Zugabe von LDA (**2a**) und anschließenden Reaktionskontrollen nach 1 h, 2 h und 3 h (**2b–d**)).

Anhand der durch die Deprotonierungsstudien mit *n*-Butyllithium und Lithiumdiisopropylamid erhaltenen Befunde kann gefolgert werden, dass zwar keine sofortige Umsetzung von H-NHC^{12B12B} zu C2-NHC^{12B12B} stattfindet, da kinetisch – bedingt durch den sterischen Anspruch an C_m2 – die Bildung von C5-NHC^{12B12B} sowie teilweise Deprotonierungen am Clusterkohlenstoffatom schneller ablaufen, dennoch selektiv die Synthese von C2-NHC^{12B12B} durch Isomerisierung ohne Erhitzen möglich ist. Schlechtere Ergebnisse wurden hingegen erzielt, als die Reaktionslösung nach Zugabe von einem Äquivalent an *n*-Butyllithium bei 80 °C erhitzt worden ist. Anhand der gemessenen NMR-Spektren kann verdeutlicht werden, dass es unter kinetischen Bedingungen möglich ist in situ das C5-NHC^{12B12B} als Hauptprodukt (> 77%) zu synthetisieren. Dieses muss in Folgereaktionen allerdings direkt mit dem gewünschten Folgeagens umgesetzt werden. Eine Stabilität von zwei Wochen wie bei Lavallos Carben C5-NHC^{1B1B} ist nicht beobachtet worden.^[128] Wird Lithiumdiisopropylamid im Unterschuss eingesetzt, isomerisiert das entstandene abnormale Carben unmittelbar zum normalen Carben C2-NHC^{1B1B}. Bereits nach 15 Minuten konnte im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum nur ein Signal bei 5.0 ppm für das normale Carben und ein Signal für übrig gebliebenes Edukt beobachtet werden. Nach Lavallo und Mitarbeitern läuft der Mechanismus der Isomerisierung protonenkatalysiert durch Deprotonierung von H-NHC^{1B1B} durch C5-NHC^{1B1B} ab.^[128] Sie bestätigten in einem Experiment eine Isomerisierung binnen weniger Sekunden nach Zugabe von CsH-NHC^{1B1B}, während C5-NHC^{1B1B} andernfalls eine Stabilität von 2 Wochen aufweist.^[128] Da auch nach Zugabe von > 1 Äquivalent *n*-Butyllithium oder LDA CsH-NHC^{12B12B} vorhanden ist, findet eine sofortige Isomerisierung statt. Durch Zugabe von 3 Äquivalenten *n*-Butyllithium konnte Lavallo das trianionische Carben C2-C5-NHC^{1B1B} synthetisieren.^[128] Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] wurde zunächst mit zwei Äquivalenten *n*BuLi versetzt und erhitzt, anschließend erneut *n*BuLi (1.5 Äq.) zugegeben und abermals erhitzt. Es wurde wiederholt 1 Äquivalent *n*BuLi zugegeben, über Nacht bei 80 °C erhitzt und erneut 2.5 Äquivalente *n*BuLi zugegeben. Nach wiederholtem Erhitzen wurde als fünfte Portion erneut 1 Äquivalent *n*-Butyllithium zugegeben. Der Reaktionsverlauf der einzelnen Schritte wurde NMR-spektroskopisch untersucht (siehe Abb. 3.5.4.9). In einem weiteren Ansatz wurde ein Überschuss an *n*-Butyllithium (> 4 Äquivalente) zugegeben und ohne Erhitzen ein NMR-Spektrum zu Beginn und nach 10 Tagen gemessen. In einem dritten Ansatz wurde ebenfalls ein Überschuss *n*-Butyllithium (> 4 Äquivalente) zugegeben und die Reaktionslösung anschließend bei 60 °C über Nacht erhitzt. Anschließend sind erneut 3 Äquivalente *n*-

Butyllithium zugegeben worden und die Reaktionslösung über Nacht bei 60 °C erhitzt worden.

Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Spektren sind in Abbildung 3.5.4.9–11 abgebildet.

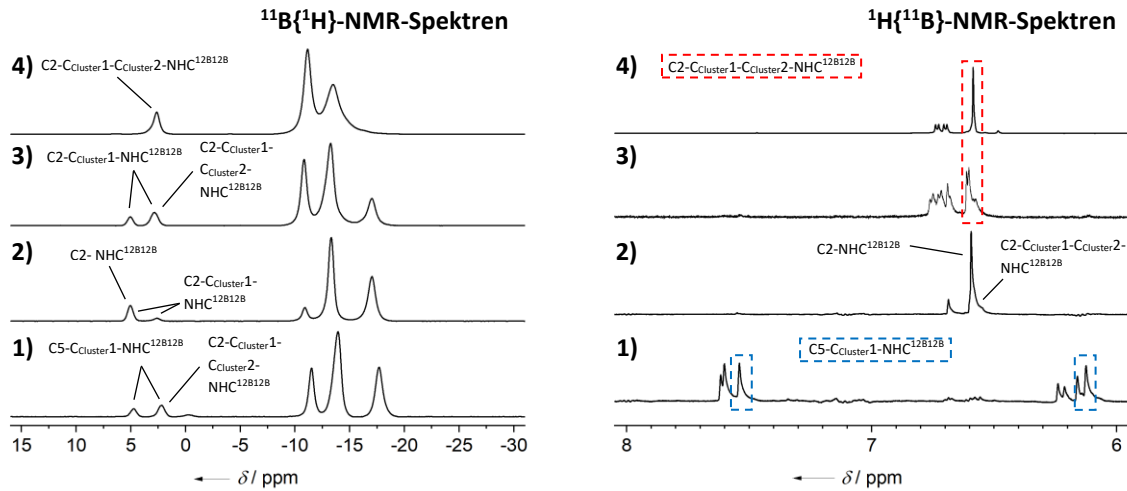


Abb. 3.5.4.9: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren (links) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Spektren (rechts). Von unten: Zugabe von 2.2 Äq. *n*BuLi (1), Erhitzen bei 80 °C (2), Zugabe weitere 2.5 Äquivalente *n*BuLi und Erhitzen bei 80 °C (3) und Zugabe von 1 Äquivalent *n*BuLi (4).

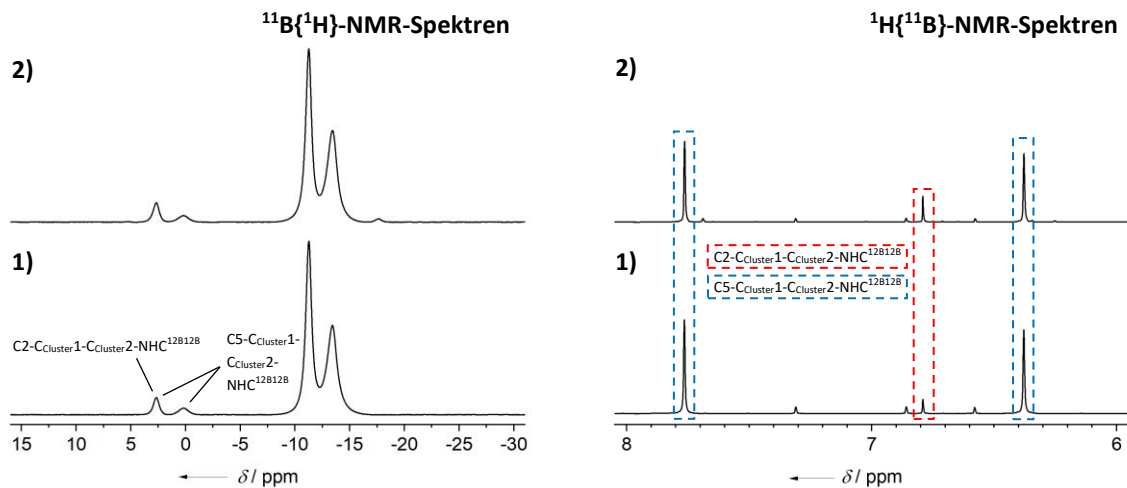


Abb. 3.5.4.10: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren (links) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Spektren (rechts). Von unten: Zugabe von > 4 Äq. *n*BuLi (1) und Messung nach 10 Tagen Standzeit bei Raumtemperatur (2).

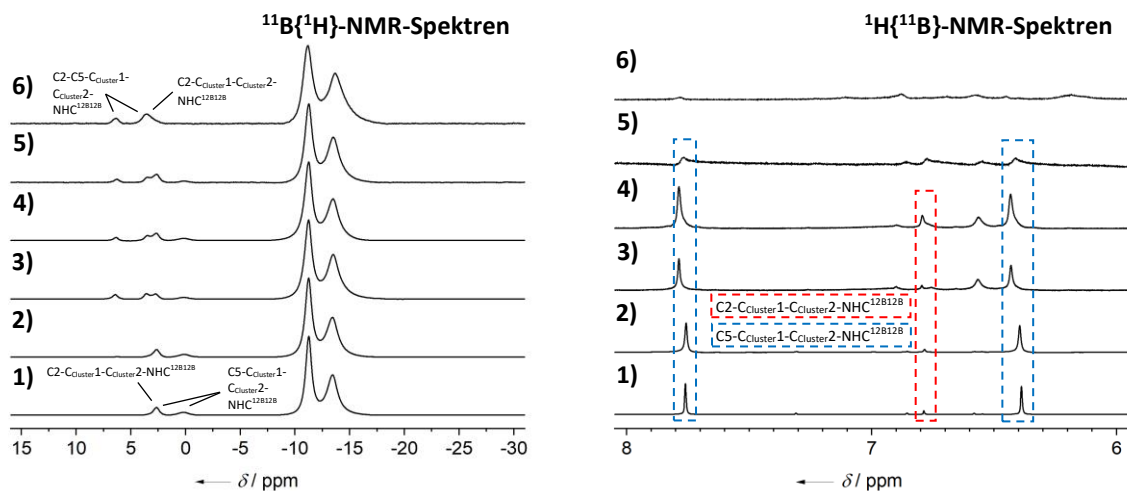


Abb. 3.5.4.11: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren (links) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Spektren (rechts). Von unten: Zugabe von > 4 Äquivalente *n*BuLi (1), erneute Zugabe von 1–2 Äquivalente *n*BuLi (2), erhitzen über Nacht bei 60 °C (3), 1 Woche Standzeit bei Raumtemperatur (4), Zugabe weiterer 3 Äquivalente *n*BuLi (5) und erhitzen über Nacht bei 60 °C (6).

Bei der Zugabe von 2.2 Äquivalenten *n*BuLi (siehe Abb. 3.5.4.9) wurde ein Gemisch aus dem abnormalen Carben C₅-NHC^{12B12B} und dem am Clusterkohlenstoffatom deprotonierten abnormalen Carben C_{Cluster1}-C₅-NHC^{12B12B} generiert. Die Menge an Base reichte nicht aus, um eine vollständige zweifache Deprotonierung herbeizuführen (Spektrum 1), da das Signal bei -17.5 ppm der Verbindung mit protoniertem Clusterkohlenstoffatom zugeschrieben werden kann. Durch Erhitzen auf 80 °C konnte das abnormale Carben zum normalen Carben isomerisiert werden, wobei nur ein geringer Anteil der am Clusterkohlenstoffatom deprotonierten Spezies übrigblieb. Durch Zugabe weiterer 2.5 Äquivalente *n*BuLi und Erhitzen wurde das Gleichgewicht weiter zum trianionischen Carben C_{Cluster1}-C₂-NHC^{12B12B} verschoben. Vervollständigt wurde die Deprotonierung anschließend durch erneute Zugabe von einem Äquivalent *n*BuLi. NMR-spektroskopisch konnte im ¹³C{¹H}-NMR ein einziges Signal für das quartäre Clusterkohlenstoffatom bei ca. 62 ppm gefunden werden. Dies deutet auf die Entstehung des dreifach deprotonierten tetraanionischen C_{Cluster1}-C_{Cluster2}-C₂-NHC^{12B12B} hin. Im ¹³C{¹H}-¹H-HMBC-Korrelationsspektrum konnte für das Imidazol-Rückgrat ein Dublett von Dubletts beobachtet werden (siehe Abbildung 3.5.4.12).

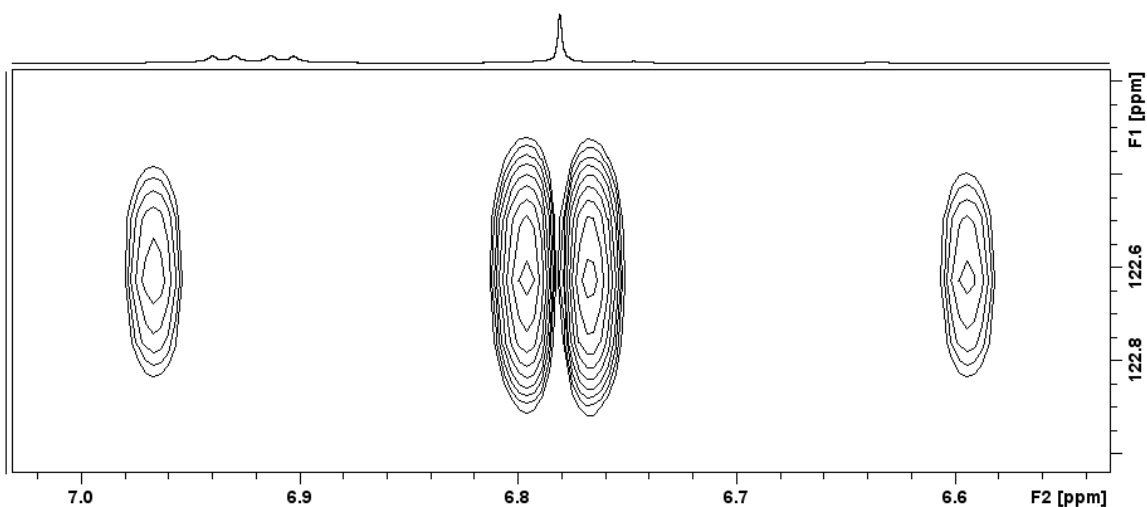


Abb. 3.5.4.12: ¹³C{¹H}-¹H-HMBC-Korrelationsspektrum des dreifach deprotonierten symmetrischen Tetraanions C_{Cluster1}-C_{Cluster2}-C₂-NHC^{12B12B}.

Trotz der Zugabe von einem Überschuss an *n*BuLi ist es folglich – anders als bei Lavallos Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-1-yl)imidazol^{at}]^[128] – nicht zu einer Deprotonierung an C_{Im2} in Zusammenhang mit C_{Im5} gekommen. Diese Beobachtung deckt sich auch mit der bereits diskutierten geringeren Basizität von C_{Im2}, welche durch den elektronenschiebenden Effekt des Clusters herbeigeführt wird. Da das Kohlenstoffatom C_{Im5} im Imidazolring grundsätzlich

aufgrund der Stabilisierung von nur noch einem Stickstoffatom gegenüber C_{im2} eine noch geringere Basizität aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass die Clusterkohlenstoffatome gegenüber C_{im5} hier bevorzugt deprotoniert werden. Bei Lavallos Carbenen konnte dieses Problem nicht auftreten, da durch die Bindung des $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Clusters an den Imidazolring über das Kohlenstoffatom keine aziden Clusterwasserstoffatome vorhanden sind. Ein weiterer Aspekt, der für die Deprotonierung der Clusterkohlenstoffatome spricht, ist die Änderung der chemischen Verschiebung der Boratomringe B2–11. Finze *et al.* haben die Deprotonierung von $12-H_3N-closo-1-CB_{11}H_{11}$ hinsichtlich der Deprotonierungsstufen untersucht.^[138] Bei der ersten Deprotonierung an der Ammoniumgruppe wurde das Signal für das antipodale Boratom von -1.8 ppm zu 4.7 ppm verschoben. Eine zweifache Deprotonierung fand ebenfalls an der H_2N -Gruppe statt. Das Signal für das antipodale Boratom wurde zu 12.2 ppm verschoben. Eine gleiche Verschiebungstendenz wird erwartet, wenn eine zweifache Deprotonierung im Imidazolring stattfindet, wie DFT-Rechnungen belegen (siehe Tabelle 3.5.4.2). Bei Zugabe von einem Überschuss an $nBuLi$ ist zu keiner Zeit ein Signal über 6 ppm beobachtet worden. Beiden Deprotonierungsstufen von $12-H_3N-closo-1-CB_{11}H_{11}$ gemein ist, dass die Signale für die Boratomringe B2–11 in einem ähnlichen Verschiebungsbereich von -14.2 ppm bis -18.7 ppm gefunden werden können. Bei der Deprotonierung am Clusterkohlenstoffatom wurden die Signale zu -12.5 ppm (B7–11) und -14.7 ppm (B2–6) und damit deutlich zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Zusätzlich sind die Signale stark verbreitert worden. Der gleiche Effekt kann auch bei $Cs[1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol]$ während der Deprotonierung mit $nBuLi$ beobachtet werden. Bei der einfachen Deprotonierung am Kohlenstoffatom C_{im2} wurden die beiden Signale der Boratomkerne B2–11 kaum verändert (siehe hierzu Abb. 3.5.4.2; -13.6 ppm/ -17.4 ppm \rightarrow -13.9 ppm/ -17.1 ppm). Nach Deprotonierung an den beiden Clusterkohlenstoffatomen wurden zwei verbreiterte und zu höheren Frequenzen verschobene Signale bei -11.1 ppm und -13.5 ppm beobachtet. Bei Zugabe von vier Äquivalenten $nBuLi$ ohne Erhitzen konnte im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erneut aufgrund der Verschiebung der Signale der Boratomkerne B2–11 zu höheren Resonanzfrequenzen die Deprotonierung am Clusterkohlenstoffatom beobachtet werden. Zwei weitere Signale, welche im ^{11}B -NMR-Spektrum als Singulets auftreten, können bei 2.7 ppm und 0.2 ppm in einem Verhältnis von 61:39 beobachtet werden. Daraus folgt, dass das Signal bei 2.7 ppm zu 22% dem symmetrischen Tetraanion $C_{Cluster1}1-C_{Cluster2}1-C2-NHC^{12B12B}$

zugeordnet werden kann und zu 78% dem abnormalen Tetraanion $C_{\text{Cluster1}1}\text{-}C_{\text{Cluster2}1}\text{-}C5\text{-NHC}^{12B12B}$. Dieser Befund kann anhand von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}$ -Korrelationspektroskopie belegt werden (siehe Abbildung 3.5.4.13). Während beim symmetrischen normalen Tetraanion ein Dublett von Dublett beobachtet wird, können für das unsymmetrische abnormale Tetraanion zwei Signale beobachtet werden, die jeweils ein Kreuzsignal eines Wasserstoffatoms über zwei Bindungen zum benachbarten protonierten Kohlenstoffatom aufweisen.

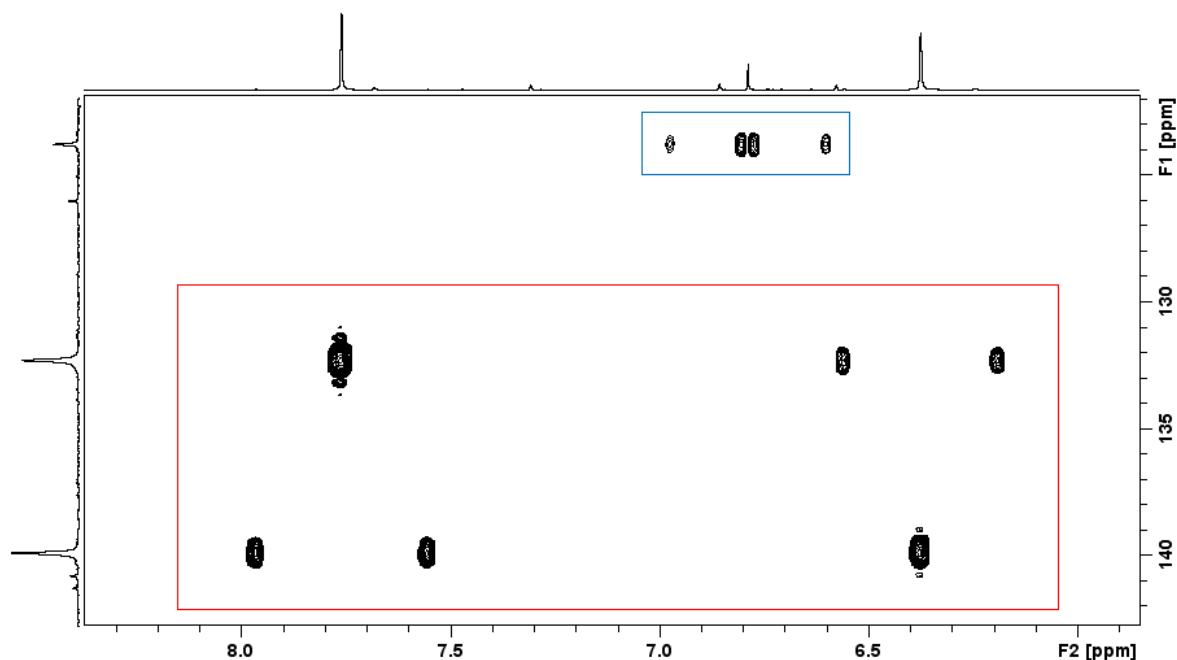


Abb. 3.5.4.13: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}$ -HMBC-Korrelationsspektrum mit einem Dublett von Dublett für das dreifach deprotonierte symmetrische Tetraanion $C_{\text{Cluster1}1}\text{-}C_{\text{Cluster2}1}\text{-}C2\text{-NHC}^{12B12B}$ (blaue Markierung) und zwei Signale des dreifach deprotonierten unsymmetrischen abnormalen Tetraanions $C_{\text{Cluster1}1}\text{-}C_{\text{Cluster2}1}\text{-}C5\text{-NHC}^{12B12B}$ (rote Markierung).

Für die Wasserstoffatomkerne $C_{\text{Im}2}$ und $C_{\text{Im}5}$ werden zwei Singulets im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bei 7.76 ppm und 6.38 ppm beobachtet und weisen damit eine Differenz von $\Delta\delta = 1.38$ ppm auf. Beim symmetrischen normalen Tetraanion wird ein Signal bei 6.78 ppm beobachtet. Lavallos einfach deprotoniertes Carben $C2\text{-NHC}^{1B1B}$ weist für das Imidazol-Rückgrat ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 6.91 ppm auf. Für das abnormale Carben $C5\text{-NHC}^{1B1B}$ werden für die Wasserstoffatomkernen $C_{\text{Im}2}$ und $C_{\text{Im}5}$ zwei Signale bei 8.21 ppm und 6.31 ppm beobachtet.^[128] Die Trends bei den symmetrischen normalen und unsymmetrischen abnormalen Tetraanionen stehen mit den in der Literatur bekannten Werten normaler und abnormaler Carbene im Einklang. Für die Verschiebung der Carbenkohlenstoffatomkerne werden von Lavallo und Mitarbeiter für das normale Carben im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 196.9 ppm und für das abnormale Carben bei 174.7 ppm

angegeben.^[128] Für das symmetrische Tetraanion $C_{\text{Cluster}1}1-C_{\text{Cluster}2}1-C2-NHC^{12B12B}$ kann im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 202.6 ppm beobachtet werden. Für das unsymmetrische Tetraanion wird ein Signal bei 175.1 ppm gefunden. Ein kleines Signal kann im gleichen NMR-Spektrum auch für das symmetrische Tetraanion beobachtet werden. Für den Clusterkohlenstoffatomkern können für das symmetrische normale Tetraanion ein Signal bei 63.4 ppm und für das unsymmetrische abnormale Tetraanion zwei Signale bei 64.6 ppm und 64.0 ppm beobachtet werden (siehe Abbildung 3.5.4.14). Die Verschiebungen stimmen mit den in der Literatur bekannten Werten deprotonierter Clusterkohlenstoffatome überein.^[138] In Tabelle 3.5.4.1 sind die chemischen Verschiebungen des Clusterkohlenstoffatoms der unterschiedlichen Deprotonierungsstufen von 12- H_3N -*closo*-1- $CB_{11}H_{11}$ aufgeführt. Durch die zweifache Deprotonierung an der Ammoniumfunktion wird das Signal für das Clusterkohlenstoffatom zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Bei Deprotonierung des Clusterkohlenstoffatoms wird das Signal um 17.4 ppm zu höheren Frequenzen verschoben.

Tab. 3.5.4.1: Chemische Verschiebung des Clusterkohlenstoffatoms der verschiedenen Deprotonierungsstufen von 12- H_3N -*closo*-1- $CB_{11}H_{11}$ im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR.^[138]

	12- H_3N - <i>closo</i> -1- $CB_{11}H_{11}$ (protonierte Form)	[12- H_2N - <i>closo</i> -1- $CB_{11}H_{11}$] ⁻ (einfach deprotonierte Form)	[12-HN- <i>closo</i> -1- $CB_{11}H_{11}$] ²⁻ (zweifach deprotonierte Form)	[12-HN- <i>closo</i> -1- $CB_{11}H_{10}$] ²⁻ (dreifach deprotonierte Form)
$^{13}C_{\text{Cluster}}^{[a]}$	45.6	40.5	33.6	50.2

[a] in ppm.

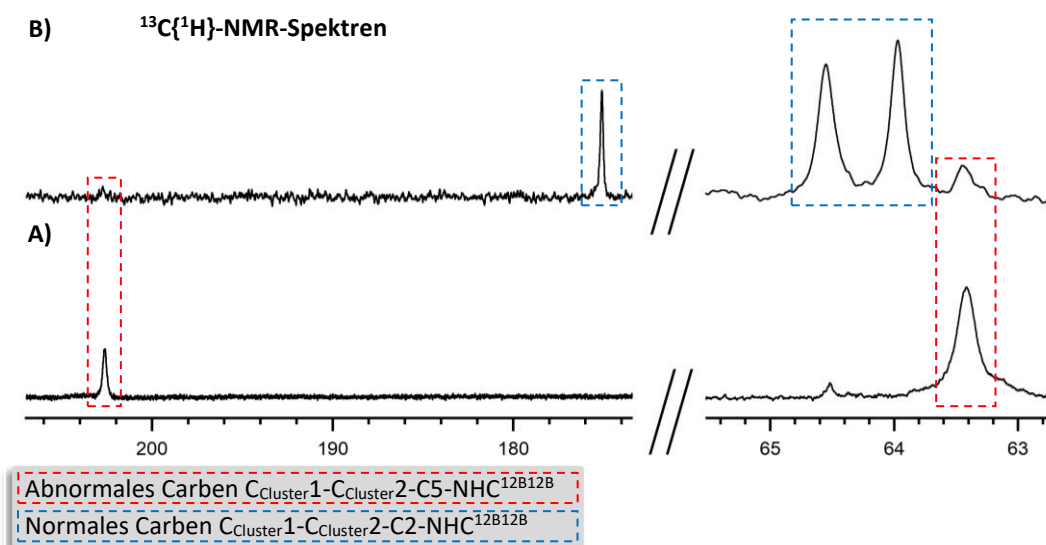


Abb. 3.5.4.14: Ausschnitt aus den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren des symmetrischen normalen Tetraanions (**Spektrum A**, rote Markierung) und des unsymmetrischen abnormalen Tetraanions (**Spektrum B**, blaue Markierung).

Entsprechend des Trends bei 12-H₃N-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wird nach der Deprotonierung des Clusterkohlenstoffatoms im ¹³C-NMR-Spektrum eine Verschiebung um den Bereich von 61 ppm erwartet. Beim einfach deprotonierten normalen Carben C₂-NHC^{12B12B} wird für das Clusterkohlenstoffatom ein Signal bei 44.4 ppm beobachtet.

Während bei der Einfachdeprotonierung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] mit LDA bzw. *n*BuLi bei Raumtemperatur eine Isomerisierung vom abnormalen Carben zum normalen Carben beobachtet worden ist, blieb das unsymmetrische abnormale Tetraanion auch nach 10 Tagen bei Raumtemperatur weitestgehend stabil (siehe Abbildung 3.5.4.10). Der Anteil des symmetrischen normalen Tetraanions ist von 23% auf 34% angestiegen. In einem weiteren Deprotonierungsversuch wurde durch erneute Zugabe von *n*BuLi zunächst die Vervollständigung der Deprotonierung überprüft und anschließend die Reaktionslösung bei 60 °C über Nacht erhitzt (siehe Abbildung 3.5.4.11). Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum kann eine Veränderung der Signale der Boratomkerne im Bereich des antipodalen Boratoms beobachtet werden. Neben den beiden Signalpaaren für das unsymmetrische abnormale Tetraanion können zwei neue Signalpaare bei höheren Frequenzen beobachtet werden. Anhand der aromatischen Signale ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrums wird beim Erhitzen keine Isomerisierung zum symmetrischen normalen Carben beobachtet. Nach erneuter Zugabe von 3 Äquivalenten *n*BuLi und Erhitzen bei 60 °C über Nacht sind die Signale des unsymmetrischen abnormalen Tetraanions verschwunden und es blieben nur noch die zu höheren Frequenzen neuen Signale übrig, die die Annahme erlauben, dass auch hier keine Isomerisierung zum symmetrischen normalen Tetraanion stattgefunden hat. Anhand des ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrums konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit des entstandenen Produkts keine Aussage über die Signale gemacht werden. Möglich wäre an dieser Stelle allerdings die Deprotonierung am C_{im2}-Kohlenstoffatom zum pentaanionischen Carben C_{Cluster1}1-C_{Cluster2}1-C₂-C₅-NHC^{12B12B}. Darauf deuten auch die berechneten chemischen Verschiebungen hin, dass es gegenüber C_{Cluster1}1-C_{Cluster2}1-C₅-NHC^{12B12B} bei der vierten Deprotonierung zu einer Verschiebung der Signale der antipodalen Boratome zu höheren Resonanzfrequenzen kommt.

3.5.4.2.1 Theoretische NMR-Betrachtungen verschiedener Deprotonierungsstufen

In Tabelle 3.5.4.2 sind die berechneten und experimentellen Daten der Deprotonierungsstufen aufgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3.5.4.2: Ausgewählte und berechnete^[a] chemische Verschiebungen verschiedener Deprotonierungsstufen von Cs{1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol}; jeweils mit und ohne Koordination von {Li⁺}.^{b)}

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$			$\delta(^{11}\text{B})$			$\delta(^{13}\text{C})$			
	HC _m 5 / HC _m 4 / HC _m 2	B12	B7–11	B2–6	C _{cluster1+2}	C _m 2	C _m 4	C _m 5		
C2-NHC^{12B12B}	exp.^[c]	7.74 / 7.74 / -	4.9	-13.6	-17.4	44.3	203.7	123.6	123.6	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	6.80 / 6.80 / -	2.80	-15.06	-21.58	45.9	247.6	123.9	123.9	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	6.80 / 6.80 / -	3.10	-15.77	-20.21	48.5	206.9	125.7	125.7	
C5-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	- / 6.12 / 8.00	5.50 ^[e] / 2.83	-15.08 ^[e] / -15.56	-21.59 ^[e] / -21.36	46.2 ^[e] / 46.8	143.5	132.9	207.5	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	- / 6.61 / 8.03	2.63 ^[e] / 0.09	-16.32 ^[e] / -15.90	-19.64 ^[e] / -20.29	49.6 ^[e] / 49.9	143.2	136.2	170.5	
C2-C5-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	- / 5.94 / -	12.60 ^[e] / 10.10	-14.37 ^[e] / -15.09	-23.27 / -23.14 ^[e]	40.7	243.3	125.6	190.5	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	- / 6.47 / -	5.92 ^[e] / 4.28	-16.20 ^[e] / -15.70	-20.10 ^[e] / -20.52	46.6 ^[e] / 47.3	204.7	133.7	164.8	
C4-C5-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	- / - / 7.61	8.05	-15.32	-21.70	41.1	132.2	235.5	235.5	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	- / - / 8.35	3.70	-16.27	-20.06	48.45	144.7	180.7	180.7	
C_{cluster1}1-C2-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	7.10 / 6.56 / -	8.77 ^[d] / 0.34	-14.91 ^[d] / -12.82	-22.27 ^[d] / -15.01	43.5 ^[d] / 81.6	247.6	118.4	127.7	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	6.85 / 6.78 / -	2.66 ^[d] / 1.50	-15.63 ^[d] / -12.63	-20.50 ^[d] / -16.11	65.1 ^[d] / 87.5	224.0	143.4	140.2	
C_{cluster1}1-C4-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	6.23 / - / 7.92	7.40 ^[d] / -2.71 ^[e]	-14.92 ^[d] / -13.25 ^[e]	-22.29 ^[d] / -14.92 ^[e]	44.0 ^[d] / 83.6 ^[e]	143.0	201.8	135.0	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	6.65 / - / 7.94	2.86 ^[d] / -1.77 ^[e]	-16.29 ^[d] / -12.26 ^[e]	-19.73 ^[d] / -16.85 ^[e]	49.3 ^[d] / 72.7 ^[e]	142.8	170.0	136.3	
C_{cluster1}1-C5-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	- / 5.80 / 8.02	4.67 ^[d] / -0.11 ^[e]	-15.42 ^[d] / -12.81 ^[e]	-22.10 ^[d] / -14.97 ^[e]	61.0 ^[d] / 98.8 ^[e]	162.1	146.5	222.3	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	- / 6.56 / 7.95	0.31 ^[d] / 0.71 ^[e]	-15.88 ^[d] / -12.68 ^[e]	-20.38 ^[d] / -16.58 ^[e]	66.3 ^[d] / 89.0 ^[e]	159.3	152.4	187.4	
C_{cluster1+2}1-C2-NHC^{12B12B} [c]	6.78 / 6.78 / -	2.66	-11.15	-13.49	63.4	202.6	123.8	123.8		
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	6.81 / 6.81 / -	2.67	-12.73	-15.20	79.2	247.7	121.8	121.8	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	6.75 / 6.75 / -	1.55	-12.28	-16.98	70.5	209.7	124.1	124.1	
C_{cluster1}1-C2-C4-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	6.83 / - / -	11.06 ^[d] / 1.79 ^[e]	-14.65 ^[d] / -13.38 ^[e]	-23.84 ^[d] / -15.39 ^[e]	48.8 ^[d] / 81.5	197.2	275.1	108.7	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	6.45 / - / -	6.02 ^[d] / 2.42 ^[e]	-16.07 ^[d] / -12.61 ^[e]	-20.29 ^[d] / -16.93 ^[e]	46.9 ^[d] / 70.1	204.3	165.7	131.6	
C_{cluster1}1-C2-C5-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	- / 5.75 / -	6.71 ^[d] / 3.0 ^[e]	-16.71 ^[d] / -10.59 ^[e]	-17.97 ^[d] / -15.19 ^[e]	106.1 ^[e] / 7.6 ^[d]	234.3	115.3	225.2	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	- / 6.43 / -	4.58 ^[d] / 4.30 ^[e]	-15.65 ^[d] / -12.73 ^[e]	-20.65 ^[d] / -17.01 ^[e]	68.2 ^[e] / 47.0 ^[d]	204.7	133.1	165.1	
C_{cluster1+2}1-C5-NHC^{12B12B} [c]	- / 6.38 / 7.76	2.76 / 0.19	-11.27	-13.42	64.6 / 63.0	139.8	132.2	175.1		
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	- / 5.96 / 7.84	1.95 ^[e] / -0.59	-12.73 ^[e] / -13.13	-15.17 ^[e] / -15.18	79.8 ^[e] / 80.8	144.0	132.4	199.8	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	- / 6.51 / 7.96	0.92 ^[e] / -1.51	-12.65 ^[e] / -12.23	-16.64 ^[e] / -16.91	72.1 ^[e] / 72.5	142.8	135.6	170.0	
C_{cluster1+2}1-C2-C5-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	- / 6.50 / -	6.81 ^[e] / 2.76	-12.08 ^[e] / -13.53	-15.26 ^[e] / -16.30	82.1 ^[e] / 84.3	211.4	87.1	303.5	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	- / 6.44 / -	4.28 ^[e] / 2.57	-12.54 ^[e] / 12.60	-17.07 ^[e] / -17.00	69.4 ^[e] / 69.8	203.7	131.1	166.1	
C_{cluster1}1-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	7.08 / 6.52 / 7.76	0.84 ^[d] / -6.37 ^[e]	-15.74 ^[d] / -12.59 ^[e]	-20.61 ^[d] / -13.93 ^[e]	89.8 ^[e] / 49.1 ^[d]	142.2	124.4	130.0	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	6.93 / 6.86 / 7.87	-0.54 ^[d] / -2.74 ^[e]	-16.03 ^[d] / -12.40 ^[e]	-19.96 ^[d] / -12.40 ^[e]	73.4 ^[e] / 50.7 ^[d]	142.1	127.8	128.5	
C_{cluster1+2}1-NHC^{12B12B}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B3LYP/	Ohne {Li ⁺ }	6.75 / 6.75 / 7.62	-4.60	-13.40	-14.46	86.3	141.6	126.4	126.4	
6-311++G(d,p)	Mit {Li ⁺ }	6.88 / 6.88 / 7.81	-2.54	-12.37	-16.63	73.3	141.5	126.4	127.9	

[a] B3LYP/6-311++G(d,p), kursiv. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] experimentell gemessen in d₈-THF; fett gedruckt. [d] protonierter Cluster. [e] Cluster 1 ausgehend vom Stickstoffatom N1.

Der Einfachheit halber und aufgrund der Tatsache, dass die Rechnungen mit zwei Clustern gegenüber den *X*-(3-Methylimidazolyl)-*c*-*oso*-1-CB₁₁H₁₁-Derivaten (*X* = 7, 12) eine wesentlich höhere Rechenleistung benötigen, wurden die chemischen Verschiebungen bei Berücksichtigung von {Li}-Koordination ohne THF oder Me₂O berechnet. Berechnungen der Carbene aus *X*-(3-Methylimidazolyl)-*c*-*oso*-1-CB₁₁H₁₁-Derivaten (*X* = 7, 12) konnten allerdings zeigen, dass hier bereits gute theoretische Werte erzielt werden können, die sich nur unwesentlich von denen mit THF- oder Dimethyletherkoordinationen unterscheiden. Im Folgenden werden die mit {Li}-Koordination berechneten chemischen Verschiebungen zur Diskussion herangezogen. Die charakteristischen Trends unterschiedlicher Deprotonierungsstufen von Cs[1,3-Bis(carba-*c*-*oso*-dodecaboran-12-yl)imidazol] sind ähnlich zu den bereits in Kapitel 3.3.3.3 diskutierten Trends, es lassen sich aber – insbesondere aufgrund zwei Cluster – auch Unterschiede beobachten. Bei Deprotonierung am Kohlenstoffatom C_{1m2} wurde bei den DFT-Berechnungen auf dem Niveau B3LYP/6-311++G(d,p) für das antipodale Boratom eine Verschiebung bei 3.10 ppm erhalten. Wird anstelle von C_{1m2} das Kohlenstoffatom C_{1m5} deprotoniert, erhält man für die Boratome B12 der beiden Cluster eine chemische Verschiebung bei 2.63 ppm und 0.09 ppm, wobei das zu höheren Frequenzen verschobene Signal dem Cluster 1 zuzuordnen ist und gegenüber C2-NHC^{12B12B} einen Hochfeldshift von 0.47 ppm erfährt. Dies steht im Einklang zu C5-NHC^{12BMe}, da hier das antipodale Boratom bei Deprotonierung an C_{1m5} gegenüber C2-NHC^{12BMe} ebenso etwas zu niedrigeren Frequenzen verschoben worden ist. Bei Cluster 2 von C5-NHC^{12BMe} kann das antipodale Boratom bei niedrigeren Frequenzen ($\delta(B_{\text{Cluster}2}12) = 0.09 \text{ ppm}$) zugeordnet werden. Bei Einfachdeprotonierung am Clusterkohlenstoffatom werden die Signale des protonierten Clusters bei $\delta(B12) = -0.54 \text{ ppm}$ und die Signale des deprotonierten Clusters bei $\delta(B12) = -2.74 \text{ ppm}$ beobachtet. Grundsätzlich erhöht damit die Deprotonierung am Clusterkohlenstoffatom die Elektronendichte am antipodalen Boratom des deprotonierten Clusters, was zu einer Abschirmung des antipodalen Boratoms und damit zu einem Hochfeldshift führt, während durch Deprotonierung an C_{1m2} und C_{1m5} die Elektronendichte erniedrigt und damit der Boratomkern entschirmt wird und die Signale in Folge dessen einen Tieffeldshift erfahren. Diese Effekte bleiben auch bei den nachfolgenden mehrfachen Deprotonierungen gleich und erklären die fortlaufenden Trends. Bei Zweifachdeprotonierung an den beiden Clusterkohlenstoffatom wird ein Signal für die beiden antipodalen Boratome bei $\delta(B12) = -2.54 \text{ ppm}$ beobachtet. Bei zweifacher Deprotonierung des Imidazolrings an C_{1m2} und

C_{im5} können für B12 zwei Signale bei 5.92 ppm und 4.28 ppm beobachtet werden. Das zu höheren Frequenzen verschobene Signal ist dem Cluster 1 zuzuordnen. Bei zweifacher Deprotonierung zu $C4-C5-NHC^{12B12B}$ kann ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 3.70 ppm beobachtet werden und ist erwartungsgemäß gegenüber $C2-C5-NHC^{12B12B}$ etwas zu niedrigeren Frequenzen verschoben, da der Einfluss des Tieffeldshifts durch C_{im2} gegenüber C_{im4} und C_{im5} größer ist. Wird anstelle eines zweiten Kohlenstoffatoms im Imidazolring das Clusterkohlenstoffatom deprotoniert, werden die Signale der Boratomkerne B2–11 des deprotonierten Clusters grundsätzlich zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben, während die Signale der Atome B2–11 des protonierten Clusters keinen deutlichen Tieffeldshift erfahren. Ansonsten kann das antipodale Boratom des protonierten Clusters bei höheren Resonanzfrequenzen und das Boratom B12 des deprotonierten Clusters bei niedrigeren Resonanzfrequenzen beobachtet werden, unabhängig davon, ob die erste Deprotonierung an C_{im2} ($\delta(B12_{Cluster2}) = 2.66$ ppm, ($\delta(B12_{Cluster1}) = 1.50$ ppm) oder C_{im4} ($\delta(B12_{Cluster2}) = 2.86$ ppm, ($\delta(B12_{Cluster1}) = -1.77$ ppm) stattfindet. Bei $C_{Cluster11-C5-NHC^{12B12B}}$ befinden sich die beiden Signale der Boratomkerne B12 in einem ähnlichen Bereich, wobei das antipodale Boratom des deprotonierten Clusters bei 0.71 ppm liegt und gegenüber dem protonierten Cluster um 0.4 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist. Für die diskutierten dreifach deprotonierten tetraanionischen normalen und abnormalen Carbene werden Signale für die Boratomkerne B12 der beiden Borcluster in den Bereichen beobachtet, die mit den Experimenten im Einklang stehen. Bei $C_{Cluster11-C_{Cluster21}-C2-NHC^{12B12B}}$ konnte für das antipodale Boratom für die chemische Verschiebung ein theoretischer Wert von 1.55 ppm beobachtet werden (exp.: $\delta(B_{Cluster1+21}) = 2.66$ ppm), bei $C_{Cluster11-C_{Cluster21}-C5-NHC^{12B12B}}$ wurden zwei Signale bei 0.92 ppm und -1.51 ppm erhalten (exp.: $\delta(B_{Cluster11}) = 2.76$ ppm, $\delta(B_{Cluster21}) = 0.19$ ppm). Würde die dritte Deprotonierung nicht am zweiten Clusterkohlenstoffatom stattfinden, sondern neben C_{im2} an C_{im4} oder an C_{im5} , werden nach DFT-Berechnungen Signale für die Boratomkerne B12 bei 6.02 ppm und 2.42 ppm ($C_{Cluster11-C2-C4-NHC^{12B12B}}$) sowie 4.58 ppm und 4.30 ppm ($C_{Cluster11-C2-C5-NHC^{12B12B}}$) erhalten. Diese wurden im Experiment allerdings nicht beobachtet. Bei einer vierfachen Deprotonierung zu $C_{Cluster11-C_{Cluster21}-C2-C5-NHC^{12B12B}}$ können zwei Signale bei $\delta(B_{Cluster112}) = 2.76$ und $\delta(B_{Cluster112}) = 4.28$ ppm beobachtet werden und sind gegenüber dem abnormalen tetraanionischen Carben $C_{Cluster11-C_{Cluster21}-C5-NHC^{12B12B}}$ um 2.33–3.35 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben.

3.5.4.2.2 Methylierungen der mehrfach deprotonierten Biscarboranyl-NHC-Derivate

Zur Verifizierung der Mehrfachdeprotonierungen zum normalen und abnormalen Tetraanion und zum abnormalen Pentaanion wurden alle drei Verbindungen mit Methyljodid versetzt, das Lösemittel entfernt, der Rückstand in d_8 -THF aufgenommen und NMR-spektroskopisch sowie durch ESI-Massenspektrometrie untersucht. In Abbildung 3.5.4.15 sind die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren der methylierten Verbindungen dargestellt. Nach der Methylierung des symmetrischen Tetraanions können zwei Signale bei 2.61 ppm für die an $\text{C}_{\text{m}2}$ gebundene Methylgruppe und bei 1.51 ppm für die beiden an den Clusterkohlenstoffatomen gebundene Methylgruppe beobachtet werden (siehe Abb. 3.5.4.15, Spektrum A).

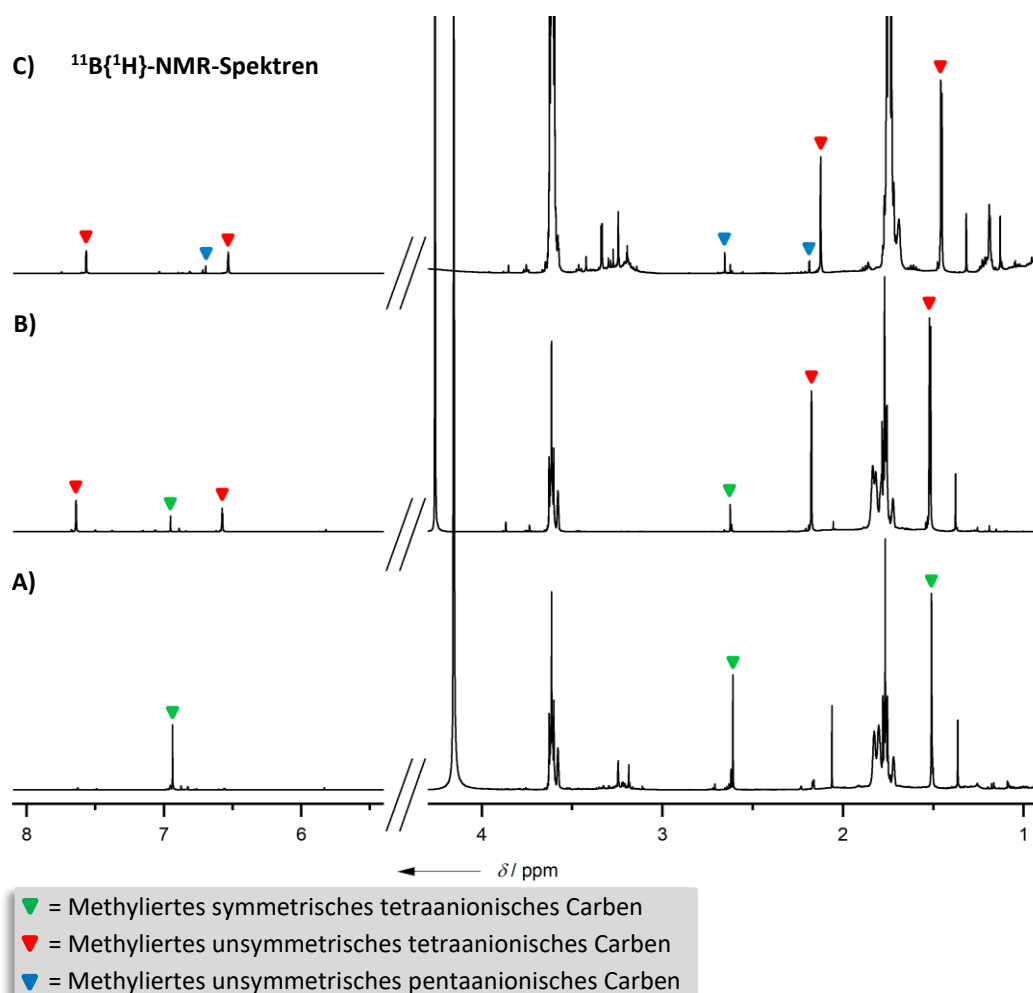


Abb. 3.5.4.15: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren der Methylierung des symmetrischen Carbens $\text{C}_{\text{Cluster}1}\text{-C}_{\text{Cluster}2}\text{-C}2\text{-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ (**Spektrum A**), des unsymmetrischen Carbens $\text{C}_{\text{Cluster}1}\text{-C}_{\text{Cluster}2}\text{-C}5\text{-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ (**Spektrum B**) und des unsymmetrischen Carbens $\text{C}_{\text{Cluster}1}\text{-C}_{\text{Cluster}2}\text{-C}5\text{-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ nach Erhitzen des Tetraanions und anschließender Methylierung (**Spektrum C**).

Über DEPT-135 und DEPT-90-NMR-Spektroskopie konnten die Signale als Methylgruppe nachgewiesen werden. Weiter konnte für das Signal bei 2.61 ppm ein Kreuzsignal zum

Kohlenstoffatom C_{im2} bei 149.9 ppm beobachtet werden. Anhand des DEPT-135-NMR-Spektrums wurde das Signal im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum als quartäres Kohlenstoffatom identifiziert. Für eine am Clusterkohlenstoffatom des $\{c/oso-1-CB_{11}\}$ -Clusters gebundenen Methylgruppe wird für die chemische Verschiebung im $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum ein Literaturwert bei 1.51 ppm angegeben.^[203] Außerdem kann im $^{13}C\{^1H\}$ - 1H -HMBC-Korrelationsspektrum ein Kreuzsignal zwischen dem Signal im 1H -NMR-Spektrum bei 1.51 ppm und dem Signal bei 61.9 ppm im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden (siehe Abbildung 3.5.4.16, Spektrum A). Das Clusterkohlenstoffatom-Signal ist gegenüber den übrigen Signalen aufgrund der Boratome im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum verbreitert. Für die Methylierung des unsymmetrischen Tetraanions $C_{Cluster1}1-C_{Cluster2}1-C5-NHC^{12B12B}$ können neben den beiden aromatischen Signalen für C_{im2} bei 7.64 ppm und für C_{im4} bei 6.58 ppm ein Signal bei 2.17 ppm und zwei Signale bei 1.516 ppm und 1.522 ppm mit jeweils einem Integral von 3 beobachtet werden (siehe Abb. 3.5.4.15, Spektrum B), darüber hinaus wird mit einem geringeren Anteil auch die Verbindung des methylierten symmetrischen Carbens $C_{Cluster1}1-C_{Cluster2}1-C2-NHC^{12B12B}$ beobachtet. Dieser Befund deckt sich mit den NMR-Spektren des unsymmetrischen tetraanionischen Carbens $C_{Cluster1}1-C_{Cluster2}1-C5-NHC^{12B12B}$ (s. Abb. 3.5.4.9). Das Signal bei 2.17 ppm kann der an C_{im5} gebundenen Methylgruppe zugeordnet werden. Im $^{13}C\{^1H\}$ - 1H -HMBC-Korrelationsspektrum können Kreuzsignale zu den Kohlenstoffatomen C_{im4} und C_{im5} beobachtet werden (siehe Abb. 3.5.4.16, Spektrum B). Für die an den Clusterkohlenstoffatomen gebundenen Methylgruppen können zwei Kreuzsignale zu den Signalen der Clusterkohlenstoffatome im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei 61.6 ppm und 60.3 ppm beobachtet werden. Die vorliegenden Daten der methylierten tetraanionischen Carbene sowie die NMR-Spektren der tetraanionischen Carbene legen dar, dass sowohl das symmetrische als auch das unsymmetrische tetraanionische Carben synthetisiert werden konnte. Für das unsymmetrische Tetraanion, welches vor Zugabe von Methyljodid erhitzt worden ist (siehe dazu Abb. 3.5.4.11), können im $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum die Signale für das methylierte unsymmetrische Tetraanion beobachtet werden, die entsprechenden Kreuzsignale zwischen den aromatischen Kohlenstoffatomen und den aliphatischen Wasserstoffatomen der Methylgruppen sind in Abbildung 3.5.4.16 (Spektrum C) rot markiert. Signale der Methylgruppen bzw. des aromatischen Bereichs des symmetrischen Tetraanions werden nur zu einem sehr geringen Anteil beobachtet und werden im $^{13}C\{^1H\}$ - 1H -HMBC-Spektrum gar nicht aufgelöst. Im $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum kann neben den Signalen des

unsymmetrischen methylierten Tetraanions ein Singulett bei 6.70 ppm beobachtet werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC-Korrelationspektrum können dazu zwei Kreuzsignale zu aromatischen Kohlenstoffatomen beobachtet werden, welche darauf hindeuten, dass auch hier eine unsymmetrische Spezies vorliegt.

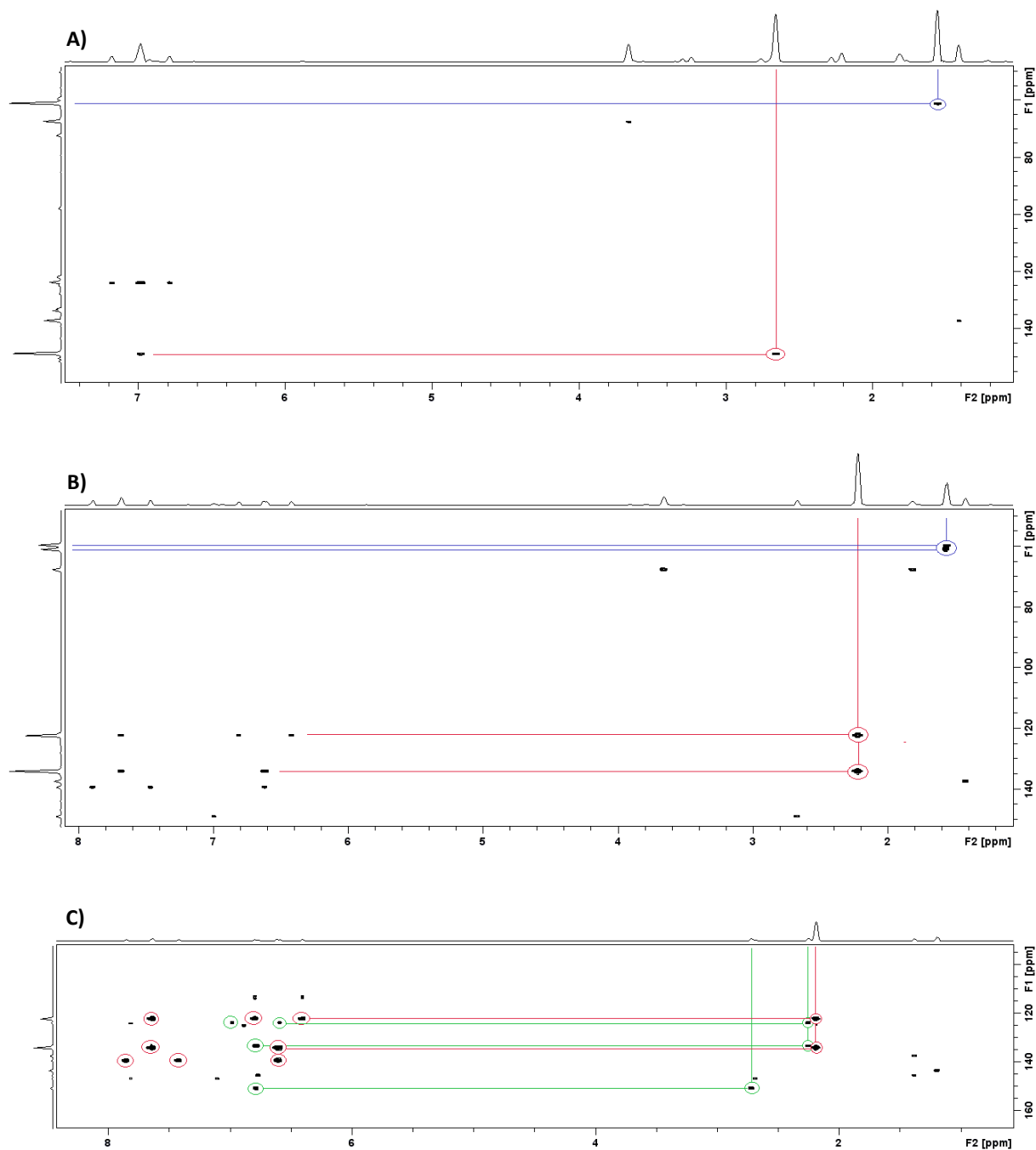


Abb. 3.5.4.16: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC-Spektren der Methylierungen des symmetrischen Tetraanions $\text{C}_{\text{cluster1}}\text{1-C}_{\text{cluster2}}\text{1-C2-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ (**Spektrum A**), des unsymmetrischen Carbens $\text{C}_{\text{cluster1}}\text{1-C}_{\text{cluster2}}\text{1-C5-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ (**Spektrum B**) und des unsymmetrischen Carbens $\text{C}_{\text{cluster1}}\text{1-C}_{\text{cluster2}}\text{1-C5-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ nach Erhitzen des Tetraanions und anschließender Methylierung (**Spektrum C**).

Das zu höheren Frequenzen verschobene Signal bei 151.6 ppm, welches dem Kohlenstoffatom C_{im2} zugeordnet werden kann, weist ein Kreuzsignal zum Signal im $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum bei 2.66 ppm auf und deutet darauf hin, dass C_{im2} methyliert vorliegt. Darüber hinaus haben die beiden Signale der Kohlenstoffatome C_{im4} und C_{im5} bei 134.1 ppm und 124.6 ppm ein Kreuzsignal zum Signal einer weiteren Methylgruppe bei 2.19 ppm. Die Signale der Methylgruppen an den Clusterkohlenstoffatomen liegen unter dem Signal bei 1.51 ppm. Eine Übersicht ausgewählter experimenteller und berechneter NMR-Daten befindet sich im Anhang (Kap. 9.16). Von den tri- und tetramethylierten Verbindungen wurden ESI-Massenspektren aufgenommen (siehe Abb. 3.5.4.17).

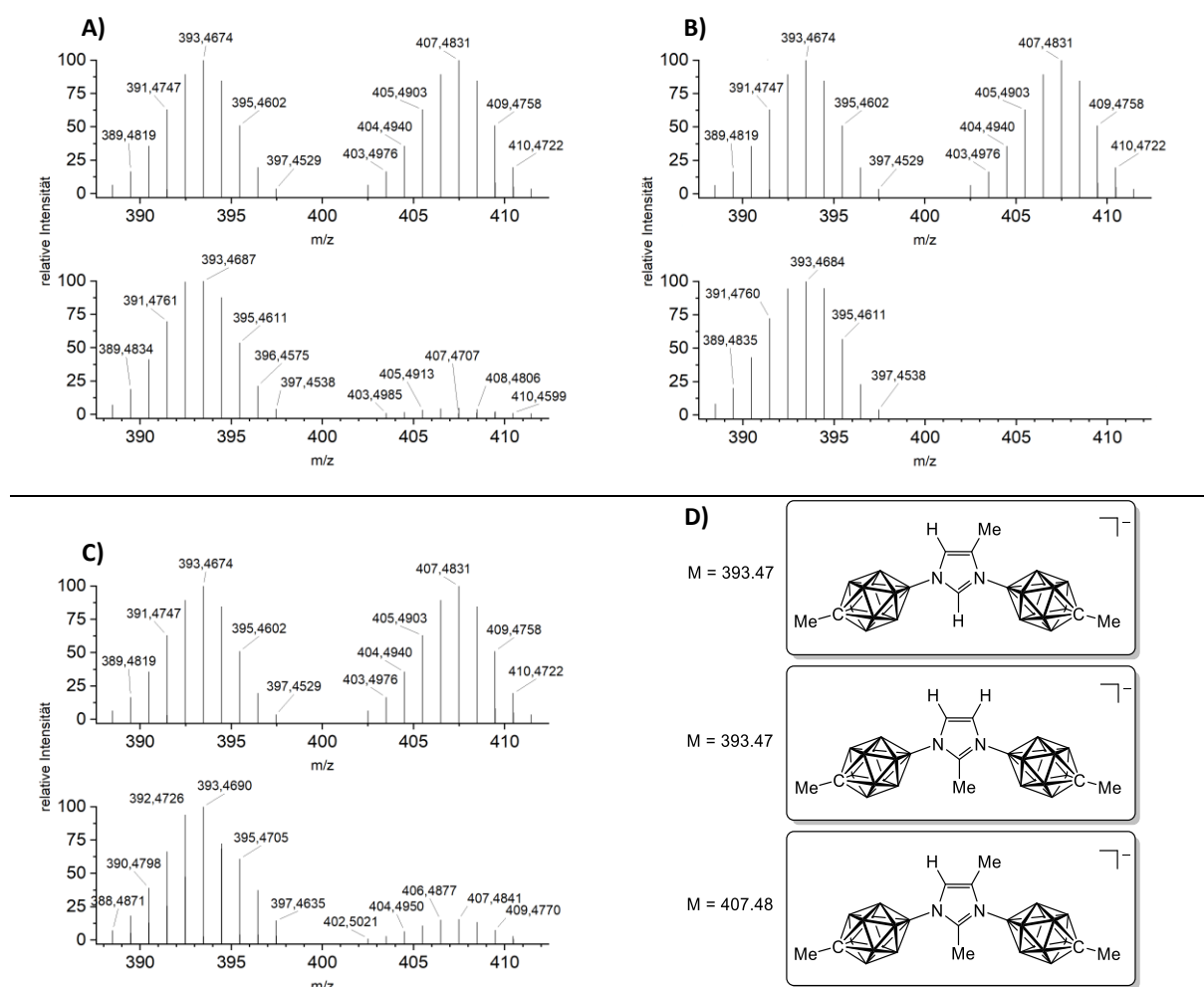


Abb. 3.5.4.17: ESI-Massenspektren der dreifachen Methylierungen des symmetrischen Carbens $C_{cluster1}1-C_{cluster2}1-C2-NHC^{12B12B}$ (**Spektrum A**), des unsymmetrischen Carbens $C_{cluster1}1-C_{cluster2}1-C5-NHC^{12B12B}$ (**Spektrum B**) und des unsymmetrischen Carbens $C_{cluster1}1-C_{cluster2}1-C2-C5-NHC^{12B12B}$ nach Erhitzen des Tetraanions $C_{cluster1}1-C_{cluster2}1-C5-NHC^{12B12B}$ und anschließender Methylierung (**Spektrum C**). Die theoretischen Isotopenmuster sind jeweils oben abgebildet, darunter das experimentell bestimmte Isotopenmuster.

Beim unsymmetrischen Tetraanion $C_{\text{Cluster}1}1-C_{\text{Cluster}2}1-C5-NHC^{12B12B}$, welches ohne weiteres Erhitzen mit Methyljodid umgesetzt worden ist, kann ein Molekülpeak bei $m/z = 393.47$ detektiert werden (s. Abb. 3.5.4.17, Spektrum **B**). Durch die Methylierung liegt final eine einfach negativ geladene Spezies vor. Bei der Methylierung des symmetrischen Tetraanions $C_{\text{Cluster}1}1-C_{\text{Cluster}2}1-C2-NHC^{12B12B}$ sowie bei der Methylierung des unsymmetrischen Pentaanions $C_{\text{Cluster}1}1-C_{\text{Cluster}2}1-C2-C5-NHC^{12B12B}$, welches durch Erhitzen und größerem Überschuss an *n*-Butyllithium erhalten worden ist, kann neben dem Molekülpeak für die trimethylierte Spezies ($m/z = 393.47$) auch ein Molekülpeak bei $m/z = 407.48$ beobachtet werden, welches der tetramethylierten Spezies an C_{m2} , C_{m5} sowie an den beiden Clusterkohlenstoffatomen zugeordnet werden kann (siehe Abb. 3.5.4.17 Spektrum **A** und **C**). Das Isotopenmuster stimmt mit den theoretischen Werten für die tetramethylierte Spezies überein.

3.5.5 Umsetzung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] mit $[Me_3PAuCl]$ – Synthese und Charakterisierung

Das Reaktionsschema zur Synthese von $[(Me_3P)_2Au][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)-2-(Me_3PAu)imidazol]$ ist in Abb. 3.5.5.1 dargestellt.

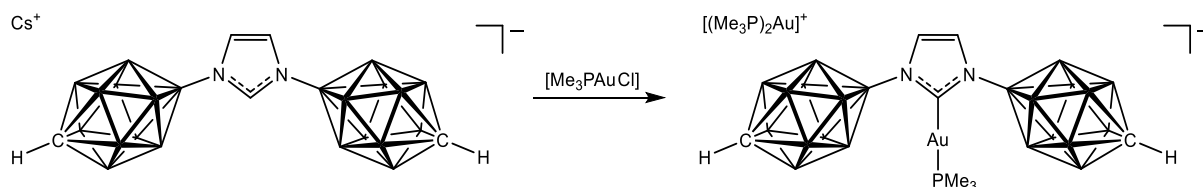


Abb. 3.5.5.1: Synthese von $[(Me_3P)_2Au][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)-2-(Me_3PAu)imidazol]$.

Analog zur Umsetzung von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit $[Me_3PAuCl]$ wurde auch bei der Umsetzung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] mit $[Me_3PAuCl]$ verfahren (siehe Reaktionsschema 3.5.5.1). Hierbei wurde $[Me_3PAuCl]$ im Überschuss zugegeben, da die Reaktion mit einem Äquivalent nicht vollständig gewesen ist (siehe Abbildung 3.5.5.2). Zur Aufarbeitung wurde das Tetrahydrofuran filtriert und 25 mL dest. Wasser zugegeben. Das Tetrahydrofuran wurde entfernt und $[(Me_3P)_2Au][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)-2-(Me_3PAu)imidazol]$ durch Filtration als weißer Feststoff

erhalten. Im unteren Spektrum (Spektrum A) werden nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ zwei Signale bei positiven Resonanzfrequenzen beobachtet, die einerseits dem antipodalen Boratom von $\text{C}2\text{-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ ($\delta(\text{B}12) = 5.1 \text{ ppm}$), andererseits dem antipodalen Boratom von $[\text{1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)-2-(Me}_3\text{PAu)imidazolat}]^-$ zugeordnet werden können.

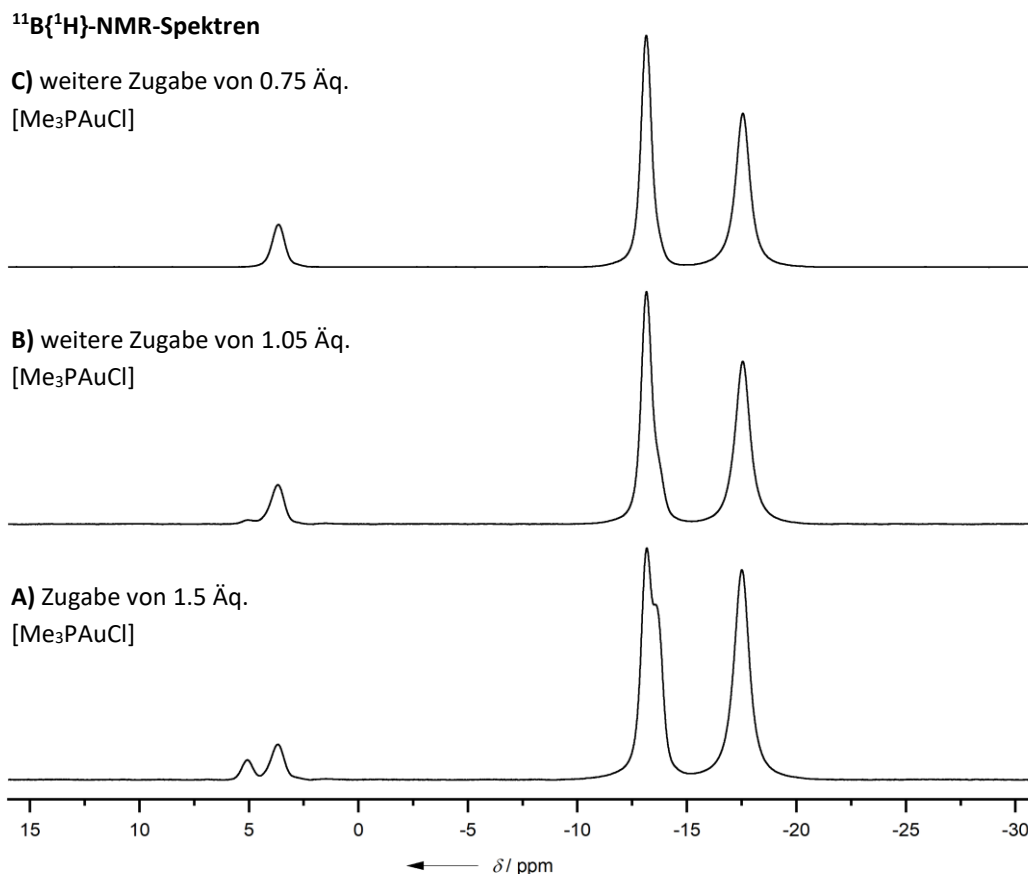


Abb. 3.5.5.2: Reaktionskontrollen der Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][\text{1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)-2-(Me}_3\text{PAu)imidazolat}]$ nach 1.5 Äquivalenten $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ (A) sowie nach weiterer Zugabe von 1.05 (B) und 0.75 (C) Äquivalenten $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$.

Der Anteil an Edukt beträgt nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten 31%. Nach Zugabe von weiteren 1.05 Äquivalenten $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ konnte das Edukt zu einem Anteil von 8% nachgewiesen werden. Erst nach Zugabe von erneut 0.75 Äquivalente $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ wurde eine vollständige Umsetzung zu $[\text{1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)-2-(Me}_3\text{PAu)imidazolat}]^-$ beobachtet (Spektrum C). Dies kann dadurch erklärt werden, dass es neben einer Reaktion von $\text{Cs}[\text{1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazolat}]$ mit $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ auch zur Bildung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$ gekommen ist. Dies konnte einerseits durch ESI-positiv

Massenspektrometrie nachgewiesen werden (Molekülpeak für $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$: berechnet: $m/z = 349.0544$; gefunden: $m/z = 349.0531$), andererseits wurde die Struktur durch Messung eines Einkristalls bestätigt (siehe Abbildung 3.5.5.3). Der Einkristall von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][1,3\text{-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)-2-(Me}_3\text{PAu)imidazolat}]$ wurde durch Eindampfen von Pentan in eine gesättigte Acetonlösung erhalten und die Verbindung kristallisierte orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Moleküleinheiten je Elementarzelle. In Tabelle 3.5.5.1 sind ausgewählte Bindungslängen/-winkel aufgeführt. Die Bindung Au1-P1 ist im Gold(I)-NHC-Komplex 4.1–4.8 ppm kleiner als die entsprechenden Bindungen Au2-P2 und Au2-P3 im Gegenkation $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$. Die Verbindungen 7- und 12-(2-Me₃P-3-methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ besitzen mit $d(\text{C}_{\text{im}2}\text{-Au}) = 2.041(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{C}_{\text{im}2}\text{-Au}) = 2.051(3) \text{ \AA}$ etwas kleinere, aber ähnliche Bindungslängen, wobei die kürzeste Bindungslänge $\text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{7\text{BMe}}$ zuzuordnen ist. Bei den Bindungslängen $d(\text{Au-P})$ wird der umgekehrte Trend beobachtet: $d(\text{Au-P}, \text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{7\text{BMe}}) = 2.2772(8) \text{ \AA}$ und $d(\text{Au-P}, \text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{BMe}}) = 2.2714(7) \text{ \AA}$. $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][1,3\text{-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)-2-(Me}_3\text{PAu)imidazolat}]$ besitzt in der Reihe für $d(\text{Au1-P1})$ die kürzeste Bindungslänge ($d(\text{Au1-P1}, \text{Me}_3\text{PAu-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}) = 2.256(6) \text{ \AA}$).

Tab. 3.5.5.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][1,3\text{-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)-2-(Me}_3\text{PAu)imidazolat}]$.

$d(\text{Au1-P1})$	2.256(6)	$d(\text{C}_{\text{im}2}\text{-Au1})$	2.058(18)
$d(\text{Au2-P2})$	2.297(5)	$\sphericalangle(\text{C}_{\text{im}2}\text{-Au1-P1})$	176.9(6)
$d(\text{Au2-P3})$	2.304(6)	$\sphericalangle(\text{P2-Au2-P3})$	175.8(2)

[a] Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°].

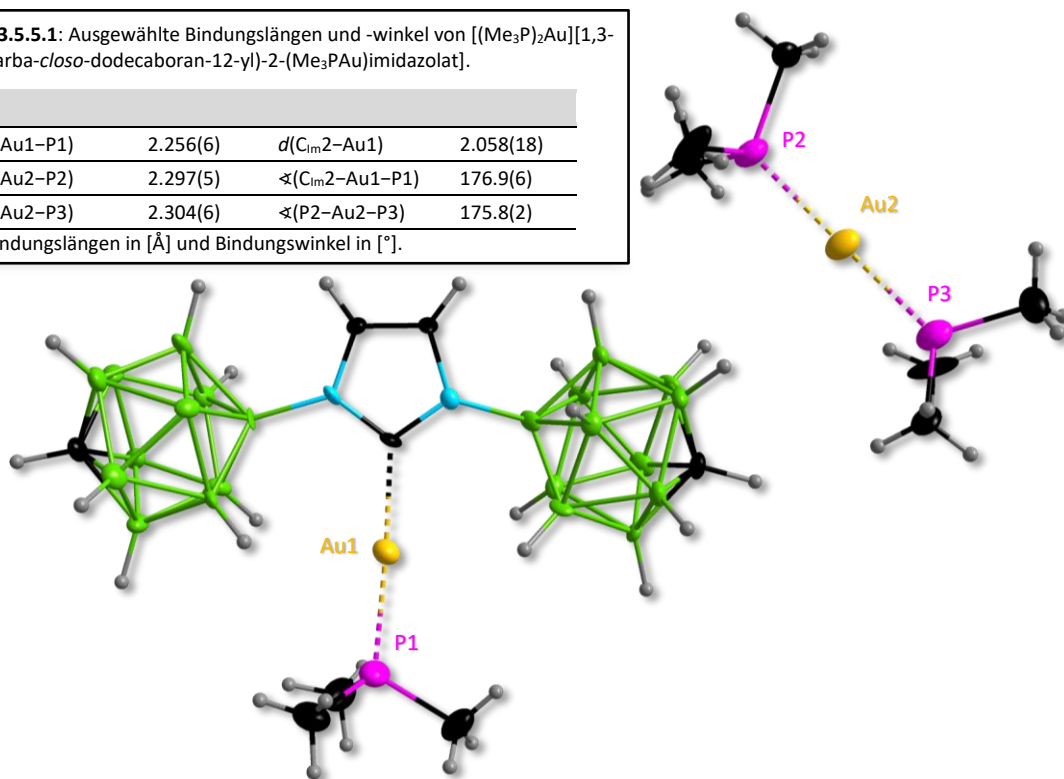


Abb. 3.5.5.3: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][1,3\text{-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)-2-(Me}_3\text{PAu)imidazolat}]$.

„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.“^[204]

Justus von Liebig (in: chemische Briefe)

4 Zusammenfassung

Erstmals wurden carba-*closo*-dodecaboran-12-yl-substituierte Imidazoliumsalze synthetisiert und an ausgewählten Beispielen hinsichtlich ihrer Anwendung in der Chemie der *N*-heterocyclischen Carbene untersucht. Dazu wurden zunächst die Bedingungen bei der Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion von Cs[7/12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] zu M[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] verbessert (M⁺ = [NEt₄]⁺, [NMe₄]⁺, [BMPL]⁺, [BMPy]⁺, Cs⁺). Darüber hinaus konnte über das 7- und 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ ein alternativer Syntheseweg zu den isomerenreinen Verbindungen M[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (M = Cs⁺, [NEt₄]⁺) und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] erschlossen werden. Sämtliche Salze konnten über NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie sowie CHN- und ESI-MS-Messungen charakterisiert werden. Von M[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (M = Cs⁺, [NEt₄]⁺) und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] sowie 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten. In Abbildung 4.1 sind die optimierten Schlüsselreaktionen schematisch zusammengefasst.

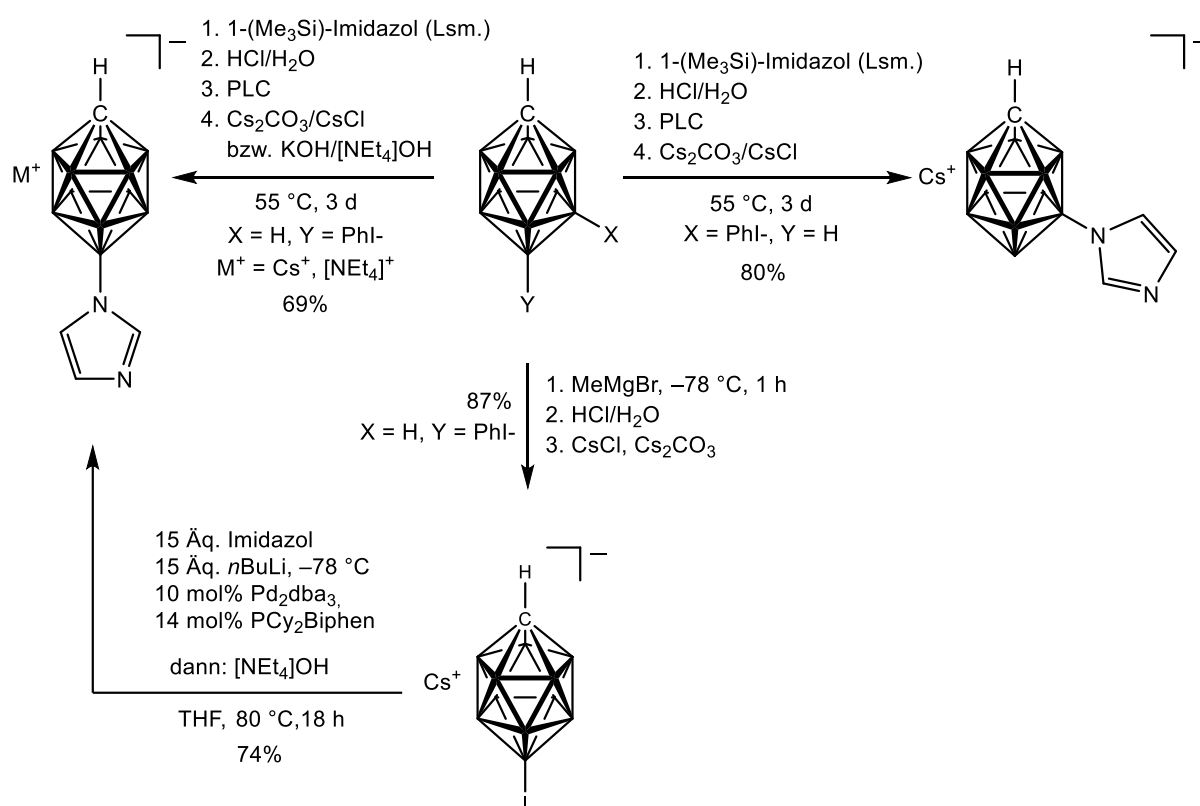


Abb. 4.1: Reaktionsschema zur Synthese von isomerenreinem Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (Reaktionsschema oben rechts); Synthese von M[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (M⁺ = Cs⁺, [NEt₄]⁺) über 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (Reaktionsschema oben links) sowie über die Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung ausgehend von isomerenreinem Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] (Reaktionsschema unten).

Für die Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion konnten die besten Umsätze in einer palladiumkatalysierten thermischen Umsetzung erzielt werden. Umsetzungen mit Hilfe eines Mikrowellenreaktors lieferten nach sehr langen Reaktionszeiten schlechte Ausbeuten. Erstmals konnte das isomerenreine Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] über 7-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ erhalten werden. Ein grundsätzlicher Zugang zu herkömmlichen 7-funktionalisierten Cluster in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen wäre nur über Schützen der 12-Position mit einem anderen Halogen als Iod möglich. Des Weiteren wurden Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktionen mit den verwandten ikosaedrischen Borclustern Cs₂[*closo*-B₁₂H₁₁I] und 9-I-*closo*-1,7-C₂B₁₀H₁₁ untersucht. Hierbei konnte für Cs₂[*closo*-B₁₂H₁₁I] unter gleichen Bedingungen (Tris(dibenzylidenacetone)palladium(0), Cyclohexylbiphenylphosphan) keine vollständige Umsetzung beobachtet werden. Für das entsprechende Dicarba-*closo*-dodecaboran wurde unter den Reaktionsbedingungen eine Zersetzung des Clusters beobachtet. Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁], Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurden über Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Abb. 4.2 zeigt Ausschnitte aus den Kristallgittern.

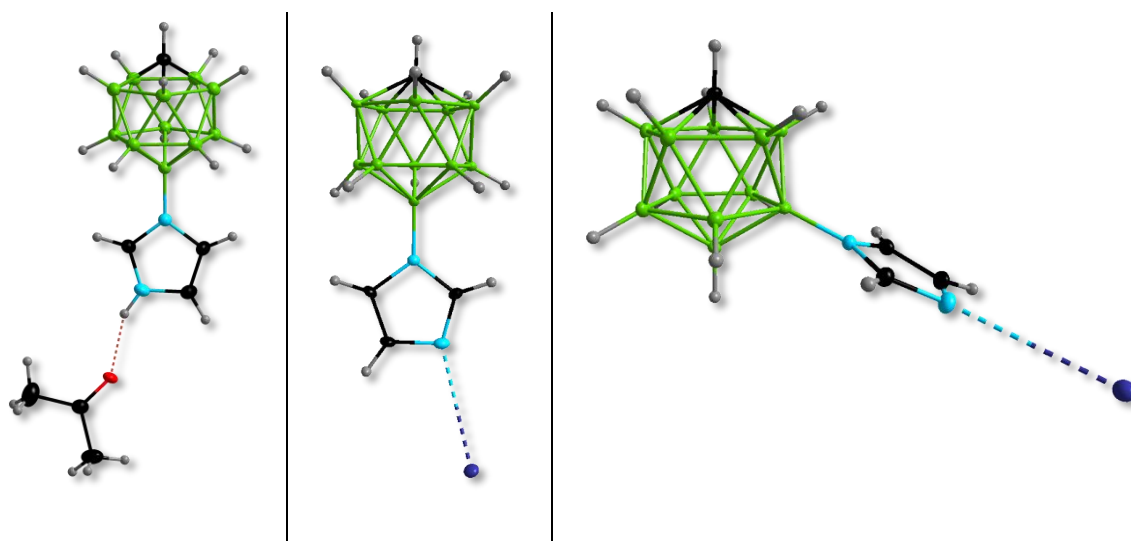


Abb. 4.2: Molekülstruktur von 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (links), Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (mittig) und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (rechts).

Anschließend wurden Synthesemethoden zu X-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (X = 7/12, 7, 12) untersucht. Es wurde erfolgreich Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit Methyljodid zu 7/12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ umgesetzt. Im weiteren Fokus stand die isomerenreine Synthese zu 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁. Dies konnte zum einen durch säulenchromatographische Trennung von 7/12-(3-Methylimidazolyl)-

closo-1-CB₁₁H₁₁ erreicht werden, aber auch durch Umsetzung der isomerenreinen Startmaterialien 12-Phenylidonium-*closo-1-CB₁₁H₁₁* und 7-Phenylidonium-*closo-1-CB₁₁H₁₁* mit 1-Methylimidazol konnten die isomerenreinen Verbindungen zugänglich gemacht werden. Letztendlich erwies sich die Umsetzung von 7/12-Phenylidonium-*closo-1-CB₁₁H₁₁* mit 1-Methylimidazol und anschließender säulenchromatographischer Trennung als die beste Methode, da hier ausgehend von Cs[*closo-1-CB₁₁H₁₁*] die besten Ausbeuten von bis zu 76% für 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo-1-CB₁₁H₁₁* und bis zu 10% für 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo-1-CB₁₁H₁₁* erzielt werden konnten. In Abbildung 4.2 sind die optimierten Schlüsselreaktionen schematisch zusammengefasst.

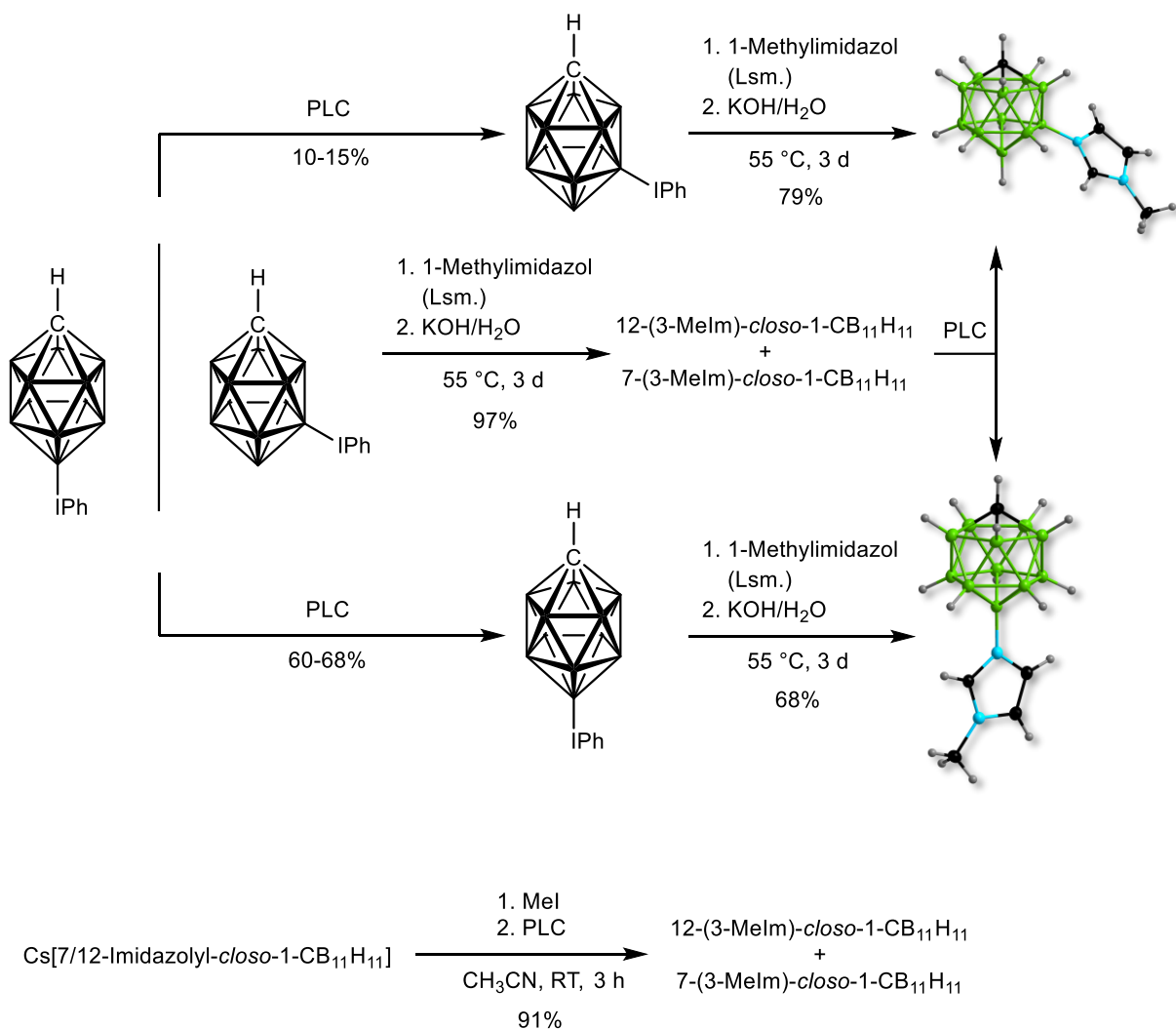


Abb. 4.3: Syntheserouten zu 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo-1-CB₁₁H₁₁* durch Umsetzung von isomerenreinen 7- und 12-Phenylidonium-*closo-1-CB₁₁H₁₁* mit 1-Methylimidazol sowie durch Umsetzung von 7- und 12-Phenylidonium-*closo-1-CB₁₁H₁₁* mit 1-Methylimidazol und anschließender säulenchromatographischer Trennung (Schema oben); Synthese von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo-1-CB₁₁H₁₁* durch Umsetzung von Cs[7/12-Imidazolyl-*closo-1-CB₁₁H₁₁*] mit Methyljodid und anschließender Trennung via Flashchromatographie.

Über die Synthesen mit isomerenreinen $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Iodonium-Reagenzien konnten durch Umsetzung mit 1-R-Imidazolen weitere Verbindungen der Form 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)- $closo-1-CB_{11}H_{11}$ zugänglich gemacht werden. In allen Reaktionen fungierte 1-R-Imidazol als Lösemittel; Feststoffe wurden über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt. Darüber hinaus wurden die Aufarbeitungsmethoden optimiert, sodass eine vollständige Entfernung von entstehenden Nebenprodukten möglich war. Eine weitere Syntheseroute konnte über Cs[7/12-Imidazolyl- $closo-1-CB_{11}H_{11}$] mit Hilfe einer kupferkatalysierten Reaktion und Bismesityliodoniumtriflat sowie Bis(*para*-Fluorphenyl)iodoniumtriflat erfolgreich durchgeführt werden. Im Falle von 7/12-(3-Mesitylimidazolyl)- $closo-1-CB_{11}H_{11}$ konnte 12-(3-Mesitylimidazolyl)- $closo-1-CB_{11}H_{11}$ isomerenrein abgetrennt werden, für 7/12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)- $closo-1-CB_{11}H_{11}$ war eine Isomerentrennung in das 7-Isomer und das 12-Isomer möglich. Die Synthesewege sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

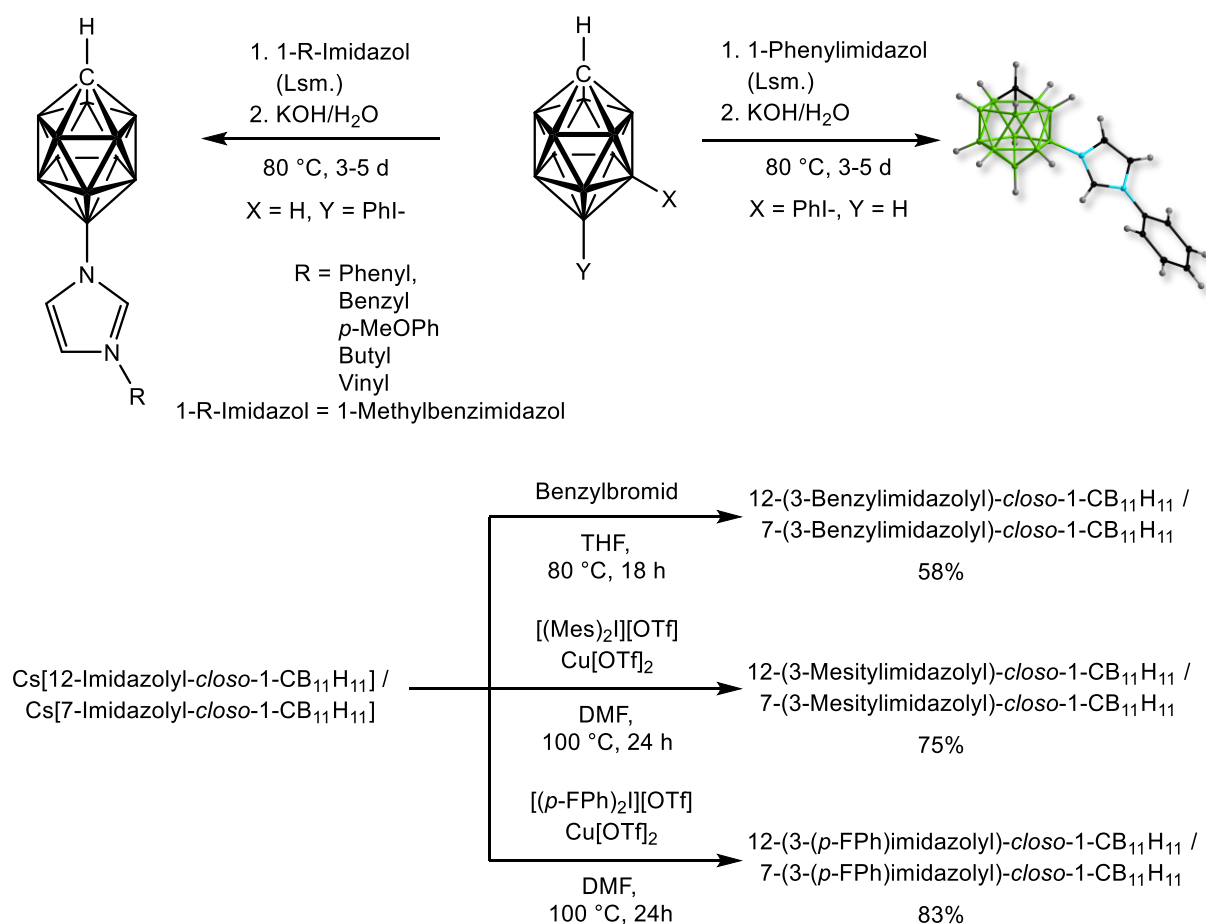


Abb. 4.4: Syntheschema: Ausgehend von 7-Phenyliodonium- $closo-1-CB_{11}H_{11}$ durch Umsetzung mit 1-Phenylimidazol; ausgehend von 12-Phenyliodonium- $closo-1-CB_{11}H_{11}$ durch Umsetzung mit 1-R-Imidazol (R = Phenyl, Benzyl, *p*-Methoxyphenyl, Butyl, Vinyl) sowie 1-Methylbenzimidazol; ausgehend von Cs[7/12-Imidazolyl- $closo-1-CB_{11}H_{11}$] durch Umsetzung mit Benzylbromid sowie kupferkatalysiert mit Bismesityliodoniumtriflat sowie Bis(*para*-Fluorphenyl)iodoniumtriflat.

Von sämtlichen Imidazolium-Salzen konnten Kristallstrukturen erhalten werden (siehe Abbildung 4.5). Außerdem wurden alle Imidazolium-Salze NMR- IR- und Raman-spektroskopisch sowie mittels CHN und LIFDI- oder ggfs. ASAP-Massenspektrometrisch charakterisiert.

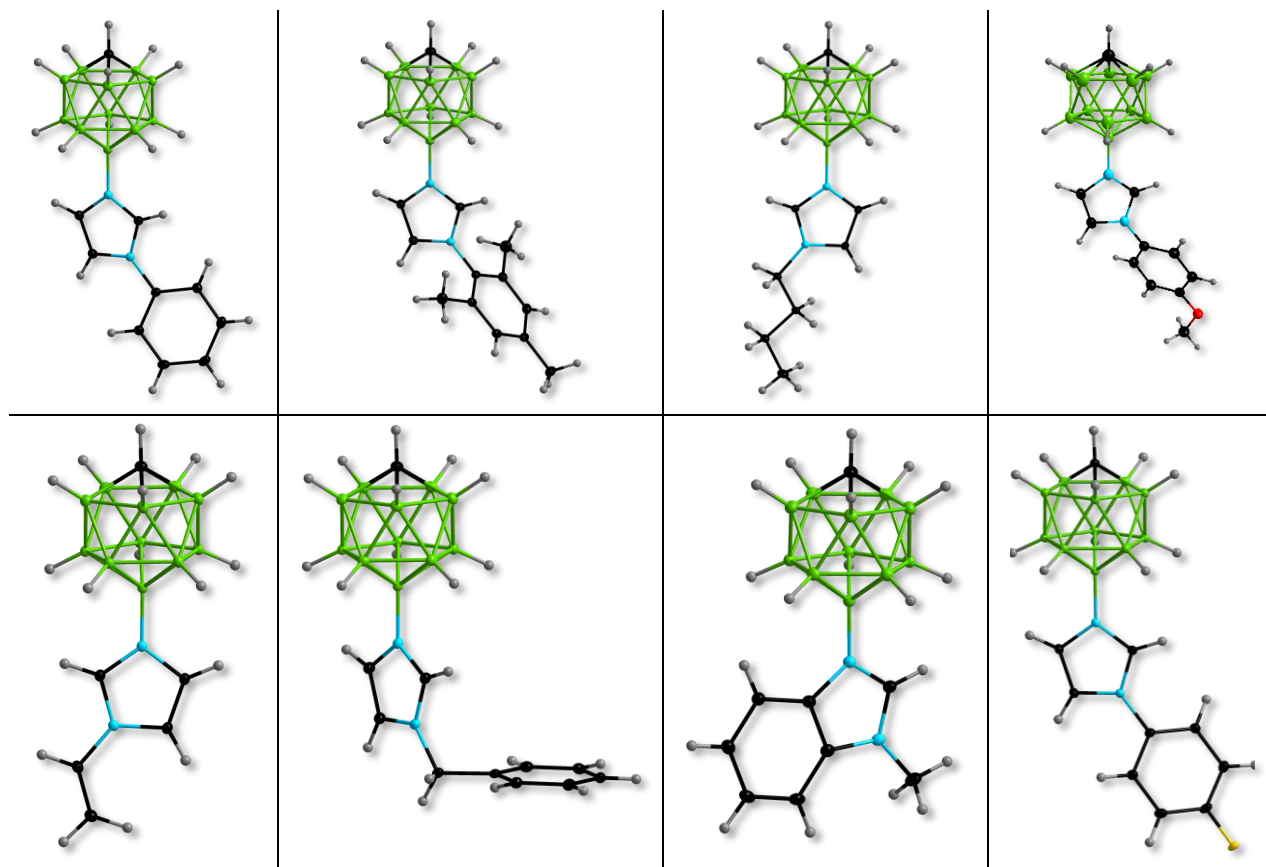


Abb. 4.5: Kristallstrukturen von (von o. l. nach u. r.): 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-Vinylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Durch Umsetzung der in dieser Arbeit synthetisierten isomerenreinen Verbindungen Cs[12-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] in einer palladiumkatalysierten Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion konnte die Carbenvorstufe mit zwei über das antipodale Boratom an die Stickstoffatome des Imidazolrings gebundenen {*closo*-1-CB₁₁} Clustern synthetisiert werden. Dabei wurde eine stark erhöhte Reaktivität von Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] beobachtet, welche durch Vergleichssynthesen mit 1-Methylimidazol und Cs[12-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] bestätigt werden konnte und den elektronenschiebenden Einfluss des {*closo*-1-CB₁₁} Clusters zeigt. Während für sämtliche Alkyl- und Arylimidazol-Derivate die Route über das 12-Phenylidonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

gegenüber einer Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungsreaktion aufgrund der besseren Elektrophilie des Iodonium-Derivats zu bevorzugen ist und so die sehr geringe Nukleophilie der Imidazol-Derivate kompensiert werden kann, hat sich diese Variante für die Umsetzung mit verschiedenen Salzen von $M[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($M = [\text{NEt}_4]^+$, $[\text{NMe}_4]^+$, $[\text{BMPL}]^+$, $[\text{BMPy}]^+$, Cs^+) als weniger geeignet herausgestellt, da erfolgreiche interne Ausbeuten lediglich bis zu 28% möglich waren. Als Nebenreaktionen wurden häufig die Protonierung von $[12\text{-Imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ sowie die Zersetzung von 12-Phenylodonium- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ zu $[12\text{-Ph-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ bzw. $[12\text{-I-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ beobachtet.

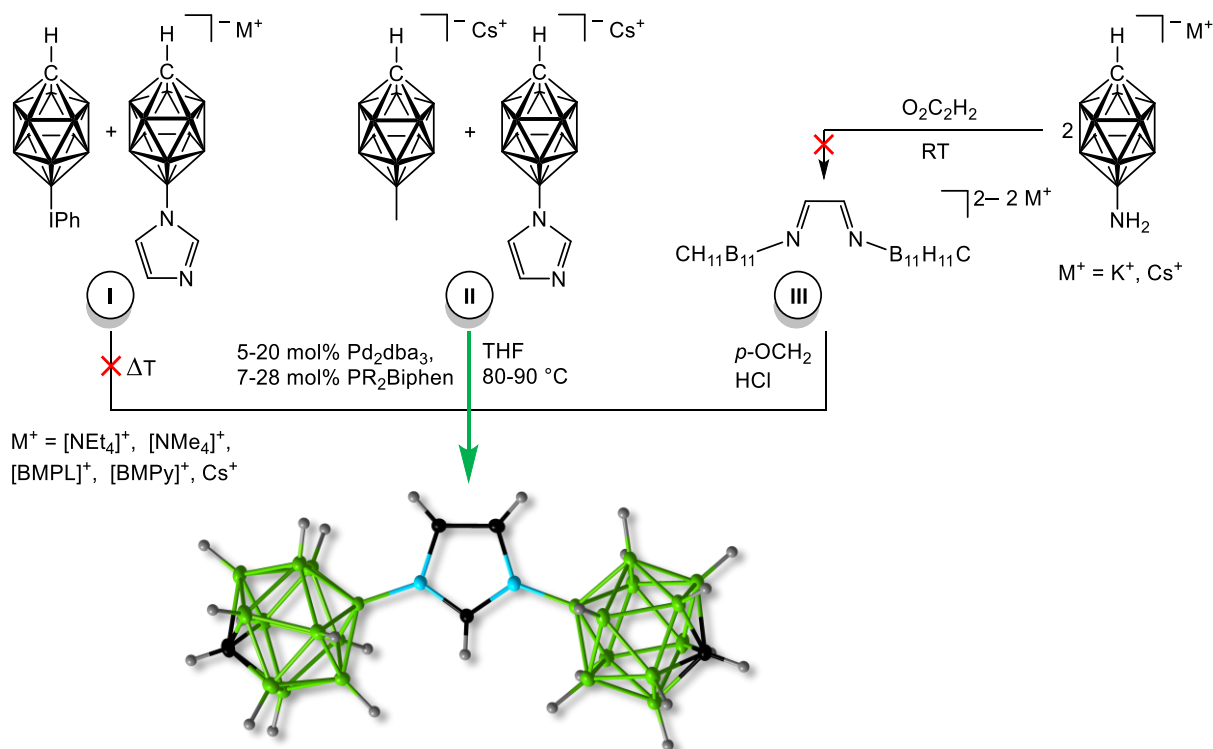


Abb. 4.6: Syntheseübersicht von $[\text{NEt}_4][1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol}]$.

Für die Imidazoliumsalze 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ sowie 12-(3-R-Imidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ konnten durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium *N*-heterocyclische Carbene synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (siehe Reaktionsschema in Abbildung 4.6). Weiter wurden die *carba-closo*-dodecaboranyl-funktionalisierten *N*-heterocyclischen Carbene anhand von den Verbindungen 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ sowie 12-(3-Mesitylimidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ hinsichtlich der σ -Donorstärke charakterisiert und in die Reihe bekannter NHCs eingeordnet. Dafür wurden von den Carbovorstufen über $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Experimente die

Kopplungskonstanten $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{im}2},^1\text{H}\}$ ermittelt. Die σ -Donorstärke nimmt dabei in der Reihe $\text{IMes} < \text{IMe} < \text{NHC}^{12\text{BMes}} < \text{NHC}^{7\text{BMe}} < \text{NHC}^{12\text{BMe}}$ zu und konnte durch theoretische HOMO-LUMO-Betrachtungen bestätigt werden. Anhand von DFT-Berechnungen der HOMO-Energie für das Anion $[1,3\text{-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol}]^-$ konnte der stärkende Einfluss des $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Clusters auf die σ -Donorfähigkeit verifiziert werden.

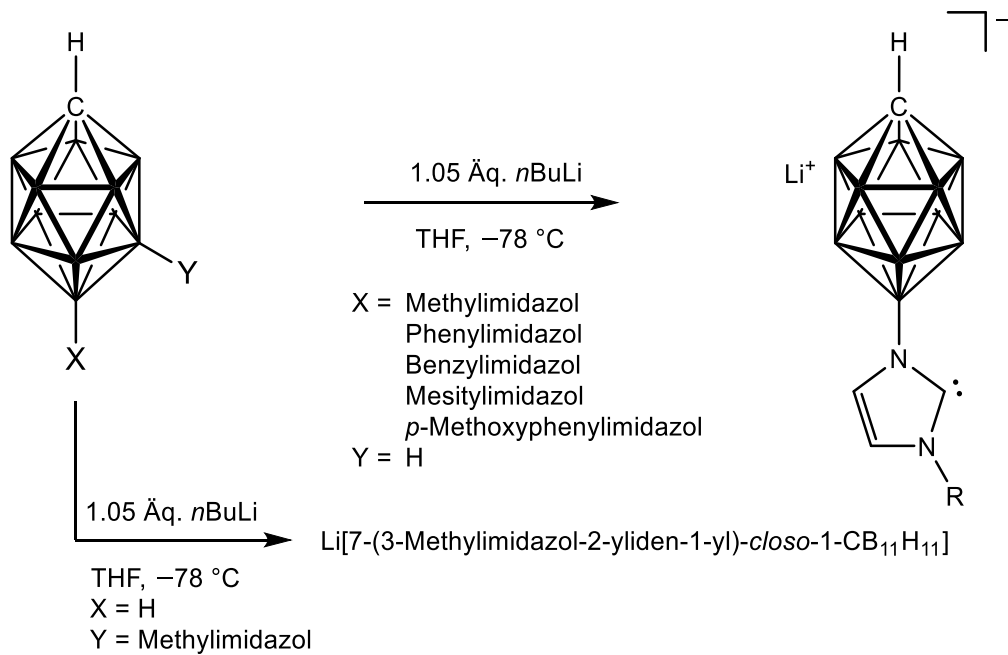


Abb. 4.7: Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese von *N*-heterocyclischen Carbenen der Form $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($\text{R} = \text{Methyl, Phenyl, Benzyl, Mesityl, } p\text{-Methoxyphenyl}$) sowie $\text{Li}[7\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

Mit Hilfe von DFT-Berechnungen unterschiedlicher Deprotonierungsstufen von 7- und 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ konnte einerseits gezeigt werden, dass durch erhöhten Deprotonierungsgrad am Imidazolring das Signal für das am Stickstoffatom gebundene Boratom (B12 bzw. B7) je Deprotonierung zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben wird. Auf der anderen Seite konnte deutlich gemacht werden, dass die Deprotonierung am Clusterkohlenstoffatom zu einem Hochfeldshift für das Boratom B12 und zu einem Tieffeldshift der Boratome B2–11 führt, unabhängig, ob es sich um das 12-Isomer oder um das 7-Isomer handelt. Darüber hinaus wurde deutlich, dass die zweite Deprotonierung aufgrund des in Experimenten beobachteten Tieffeldshifts für die Signale B2–11 nach Zugabe eines geringen Überschusses an *n*-Butyllithium am Clusterkohlenstoff stattfindet. Anhand eines Experiments von 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ durch Umsetzung mit einem

Überschuss an *n*-Butyllithium und anschließender Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls konnte darüber hinaus eine dritte Deprotonierung am Kohlenstoffatom C_{1m4} beobachtet werden (siehe Abbildung 4.8). Dabei bildete sich aus den an das Kohlenstoffatom C_{1m4} und C_{1m2} koordinierten Lithiumatomen ein Netzwerk, in welchem C_{1m2} an zwei Lithiumatome koordinierte und C_{1m4} ebenfalls eine koordinative Bindung zu diesen Lithiumatomen bildete. An die Lithiumatome koordinierte darüber hinaus je ein THF-Molekül sowie ein Wasserstoffatom des benachbarten {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters.

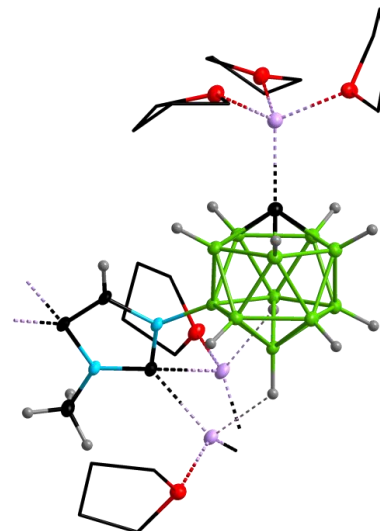


Abb. 4.8: Molekülstruktur von {Li₃·5THF}C_{cluster1-C2-C4-NHC}^{7BMe}.

Zur Bestimmung der π -Rückbindungsstärke wurden Li[12-(3-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (R = Methyl, Mesityl) und Li[7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] mit elementarem Selen umgesetzt und die Verschiebung des Selenatomkerns im ⁷⁷Se-NMR bestimmt. Die π -Rückbindungsstärke nimmt dabei in der Reihe 3,5-Dimethyl-IME < IMes < NHC^{12BMe} < NHC^{7BMe} < NHC^{12BMes} zu und konnte ebenfalls durch theoretische HOMO-LUMO-Betrachtungen bestätigt werden. Insgesamt kann bei den *carba-closo*-dodecaboranyl-substituierten NHCs gegenüber IMe und IMes durch den {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster zwar eine Erhöhung der π -Rückbindungsstärke beobachtet werden, dennoch werden die clusterfunktionalisierten NHCs in der Reihe bereits bekannter NHCs eher zu den Vertretern der schlechten π -Akzeptoren zugeordnet. Die für die Bestimmung der π -Rückbindungsstärke synthetisierten Seleno-NHC-Komplexe Se=NHC^{12BMes}, Se=NHC^{12BMe} und Se=NHC^{7BMe} konnten isoliert und NMR-spektroskopisch, mittels IR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Von Se=NHC^{12BMes} und Se=NHC^{12BMe} konnten Kristallstrukturen erhalten werden (siehe Abbildung 4.9). Während Se=NHC^{12BMes} als Monomer kristallisierte, kam es bei der Kristallisation von Se=NHC^{12BMe} zu einer Oxidation und Bildung eines Trimers, welche über die Selenatome miteinander verbunden sind. Diese Struktur konnte auch durch theoretische DFT-Rechnungen bestätigt werden. Durch Umsetzung von NHC^{12BMe} mit 0.5 Äquivalenten Gold(I)chloridtetrahydrothiophen wurde das (NHC^{12BMe})₂Au-Anion erhalten, in welchem das Goldatom durch zwei NHC-Moleküle stabilisiert wird. Dieser Komplex wurde vollständig NMR-, IR-, Raman-spektroskopisch, ESI-massenspektrometrisch sowie durch

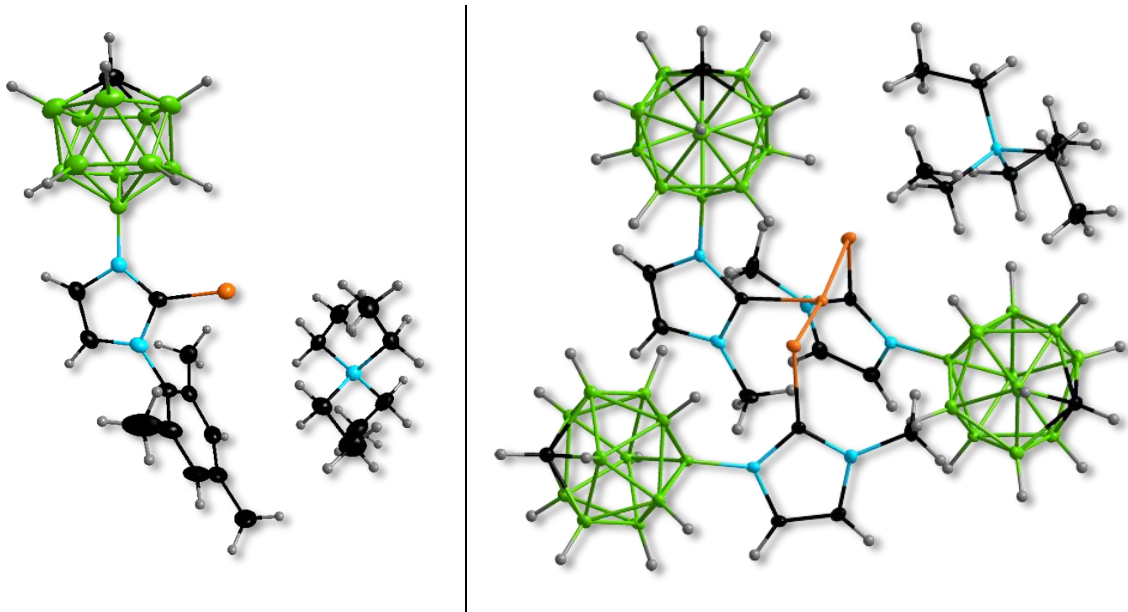


Abb. 4.9: Molekülstrukturen von Se=NHC^{12BMe} und des Trimers von Se=NHC^{12BMe}.

CHN-Verbrennungsanalyse und durch Struktur-
aufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse
charakterisiert (siehe Abbildung 4.10). Weiter
konnte durch Umsetzung von 12-(3-Methyl-
imidazoly)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit [R₃PAuCl] (R = Me,
Et, ⁱPr) sowie durch Umsetzung von 7-(3-Methyl-
imidazoly)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit [Me₃PAuCl]
jeweils der Trialkylphosphangold(I)-mono-NHC-

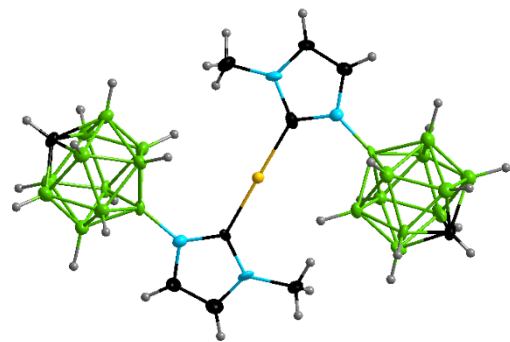


Abb. 4.10: Molekülstruktur von (NHC^{12BMe})₂Au.

Komplex synthetisiert werden. Die Trimethylphosphangold(I)-Komplexen konnten vollständig
charakterisiert werden. Weiter wurde von allen Trialkylphosphangold(I)-Komplexen (R = Me,
Et, ⁱPr) durch Röntgenstrukturanalyse eine Molekülstruktur erhalten (siehe Abb. 4.11).

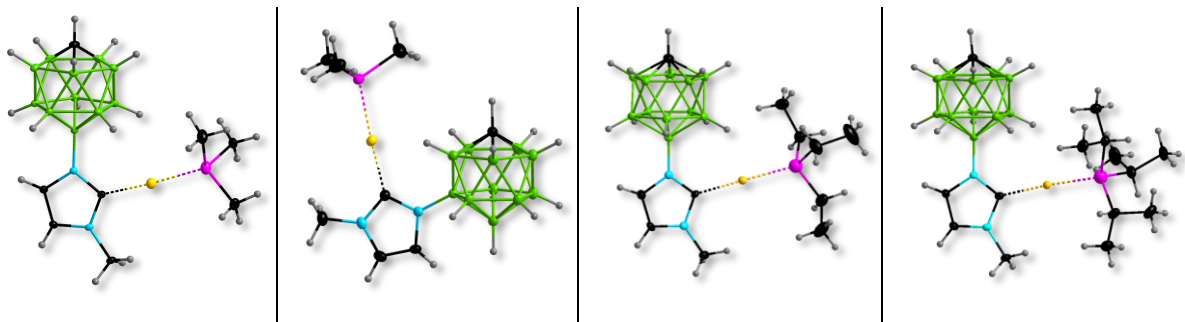


Abb. 4.11: Molekülstrukturen von 12-(2-(R₃PAu)-3-methylimidazoly)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (R = Me, Et, ⁱPr) sowie 7-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazoly)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Durch Umsetzung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] mit Natriumhydrid / Kalium-*tert*-butanolat bzw. *n*-Butyllithium konnte das dianionische normale Carben C2-NHC^{12B12B} synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Bei Umsetzung mit einem leichten Überschuss Lithiumdiisopropylamid konnte NMR-spektroskopisch gezeigt werden, dass zunächst das dianionische abnormale Carben entsteht, welches innerhalb von wenigen Stunden zum normalen Carben isomerisiert. Wird LDA hingegen im Unterschuss eingesetzt ist bereits nach 15 Minuten neben nicht umgesetztes Edukt das normale Carben als einziges Hauptprodukt ¹¹B{¹H}- und ¹H{¹¹B}-NMR-spektroskopisch zu beobachten (siehe Reaktionsschema in Abbildung 4.12).

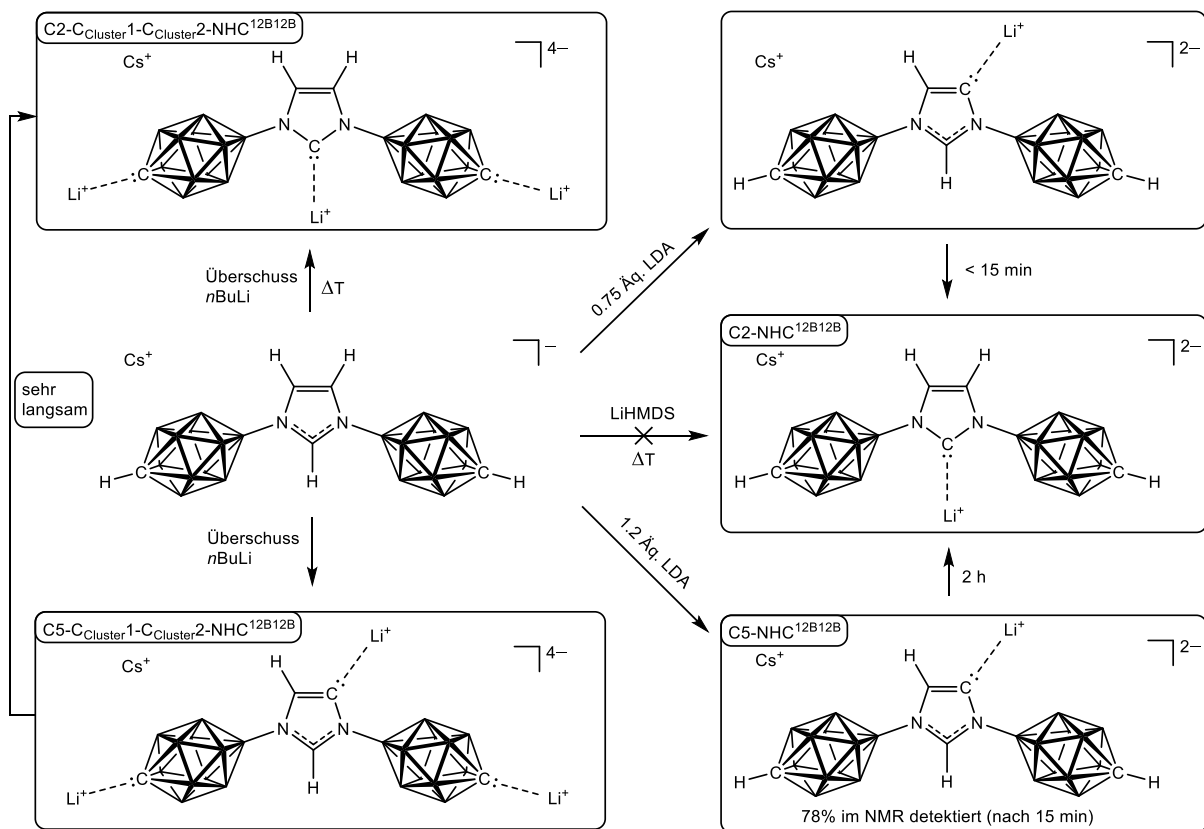


Abb. 4.12: Deprotonierung von Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] mit LiHMDS, LDA und *n*BuLi.

Mit Lithiumhexamethyldisilazid wurde keine Reaktion beobachtet, was auf den sterischen Anspruch der beiden {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster sowie auf die gegenüber den monocarboranyl-substituierten Carbenvorstufen geringere Basizität aufgrund des elektronenschiebenden Effekts der {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster zurückzuführen ist. NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen und einem Überschuss an

*n*BuLi das tetraanionische symmetrische normale Carben $C_{\text{Cluster}1}1-C_{\text{Cluster}2}1-C2-NHC^{12B12B}$ oder das tetraanionische unsymmetrische abnormale Carben $C_{\text{Cluster}1}1-C_{\text{Cluster}2}1-C5-NHC^{12B12B}$ als Hauptprodukt synthetisiert werden kann. Das tetraanionische abnormale Carben wird durch einen Überschuss an *n*BuLi hergestellt und weist eine erheblich höhere Resistenz gegenüber Isomerisierung auf als das dianionische einfach deprotonierte Carben $C5-NHC^{12B12B}$. Das tetraanionische normale Carben entsteht durch schrittweise Zugabe von *n*BuLi und Erhitzen der Reaktionslösung. Anhand von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$ -Korrelationspektroskopie konnten beide Verbindungen eindeutig voneinander unterschieden werden.

Darüber hinaus konnten durch Zugabe von Methylidid zu den Carbenlösungen und anschließender NMR-spektroskopischer Charakterisierung sowie über Massenspektrometrie (ESI-MS negativ) die Mehrfachdeprotonierungen von $\text{Cs}[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazolat}]$ wie auch die Positionen der Deprotonierungen verifiziert werden. Durch Umsetzung von $C2-NHC^{12B12B}$ mit Selen konnte die Verbindung $[\text{NEt}_4]_2[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{-2-selenoimidazolat}]$ hergestellt und das dianionische Carben anhand der chemischen Verschiebung des Selenatomkerns im $^{77}\text{Se-NMR}$ hinsichtlich der π -Rückbindungsstärke in der Reihe $\text{NHC}^{12BMe} < \text{NHC}^{7BMe} < \text{NHC}^{12BMes} < C2-NHC^{12B12B}$ als bester π -Akzeptor eingeordnet werden. Anhand der durch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-^1\text{H}$ -Korrelationspektroskopie ermittelten Kopplungskonstante $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{m}2}, ^1\text{H}\}$ nimmt die σ -Donorstärke in der Reihe $\text{IMes} < \text{IMe} < \text{NHC}^{12BMes} < \text{NHC}^{7BMe} < \text{NHC}^{12BMe} < \text{NHC}^{12B12B}$ zu. $C2-NHC^{12B12B}$ kann somit als bester σ -Donor eingestuft werden. Dies kann insbesondere durch den elektronenschiebenden Effekt des $\{closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\}$ -Clusters erklärt werden und wurde durch theoretische Berechnungen der HOMO-Energie bestätigt ($E_{\text{HOMO}}(\text{IMe}) = -6.20 \text{ eV}$; $E_{\text{HOMO}}(\text{NHC}^{12B12B}) = -4.32 \text{ eV}$).

Zuletzt konnte durch Umsetzung von $\text{Cs}[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazolat}]$ mit einem Überschuss an $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ der monomere Gold(I)-Komplex $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{-2-(Me}_3\text{PAu)-imidazolat}]$ als erster Komplex mit einem symmetrischen carboranyl-substituierten NHC erhalten und vollständig charakterisiert werden (siehe Abb. 4.13).

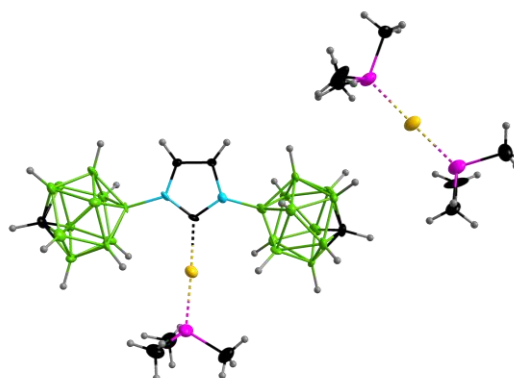
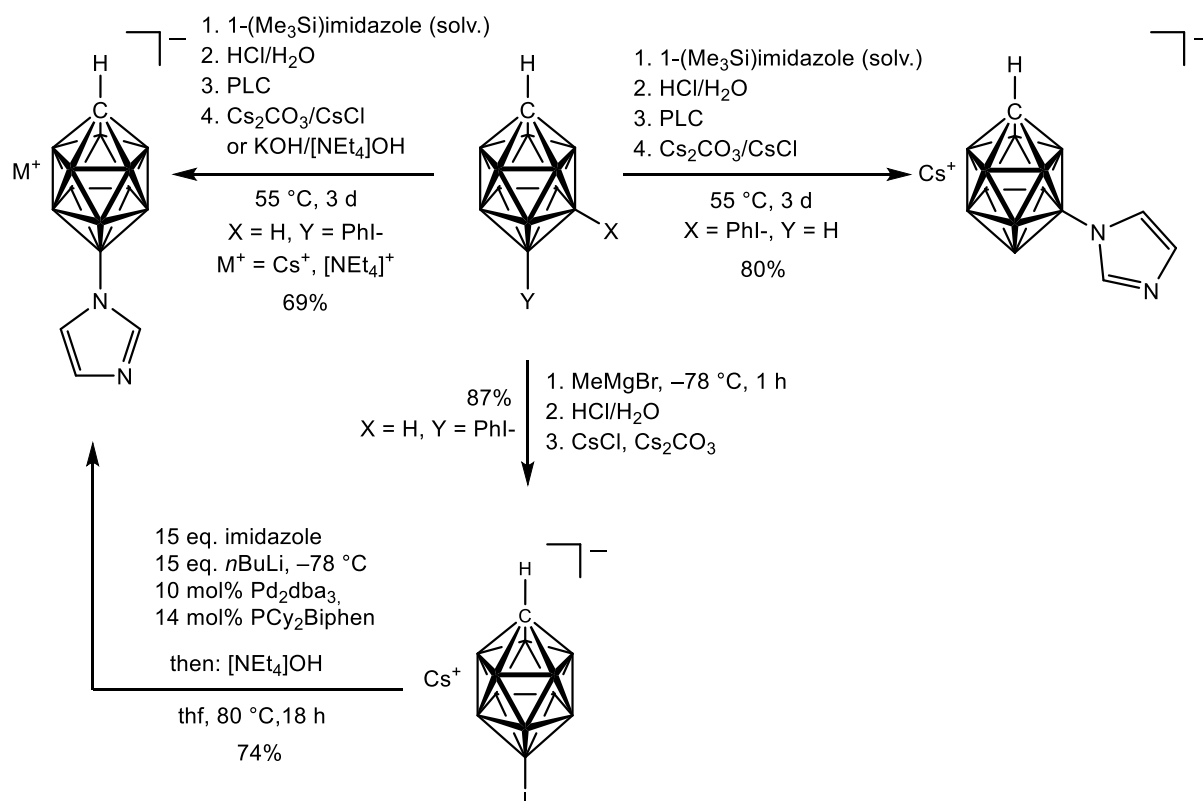


Abb. 4.13: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{-2-(Me}_3\text{PAu)imidazolat}]$.

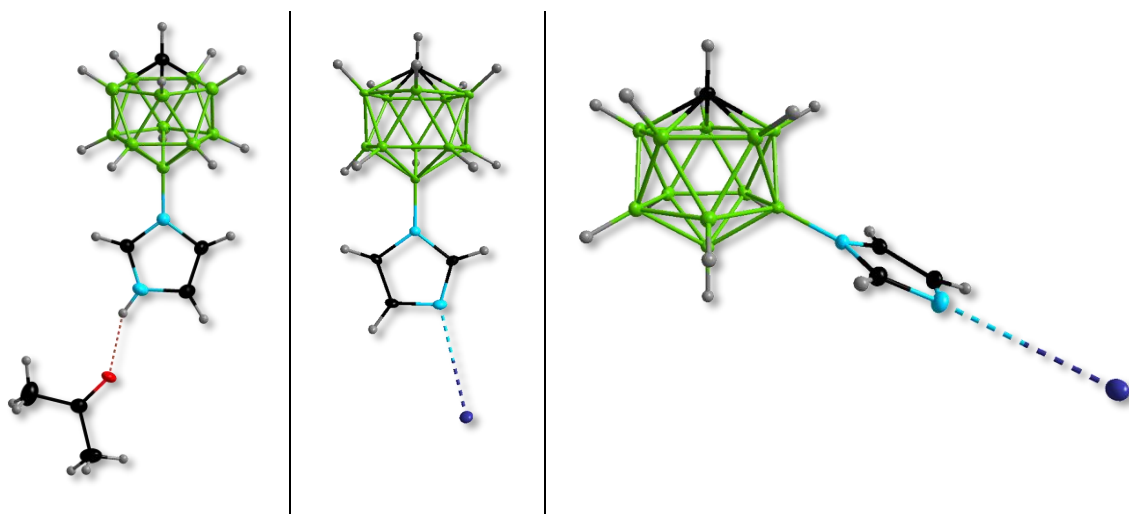
5 Summary

For the first time, carba-*closo*-dodecaboran-12-yl-substituted imidazolium salts were synthesised and investigated on selected examples with regard to their application in the chemistry of *N*-heterocyclic carbenes. In this work, the conditions in the Buchwald-Hartwig cross coupling reaction of Cs[7/12-*I-closo*-1-CB₁₁H₁₁] to M[7/12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] were improved ($M^+ = [NEt_4]^+, [NMe_4]^+, [BMPL]^+, [BMPy]^+, Cs^+$). Furthermore, an alternative synthetic route to the isomerically pure compounds M[12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ($M = Cs^+, [NEt_4]^+$) and Cs[7-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] via the 7- and 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ was examined. All salts were characterised by nmr, IR and raman spectroscopy as well as CHN and ESI-MS measurements. Single crystals for X-ray structure analysis of M[12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ($M = Cs^+, [NEt_4]^+$) and Cs[7-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] as well as 12-(3-H-imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ were obtained. Figure 5.1 summarises the optimised key reactions schematically.



Scheme 5.1: Reaction scheme for the synthesis of isomerically pure Cs[7-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (reaction scheme top right); Synthesis of M[12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] ($M^+ = Cs^+, [NEt_4]^+$) via 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (reaction scheme top left) and via the Buchwald-Hartwig cross coupling starting from isomerically pure Cs[12-*I-closo*-1-CB₁₁H₁₁] (reaction scheme bottom).

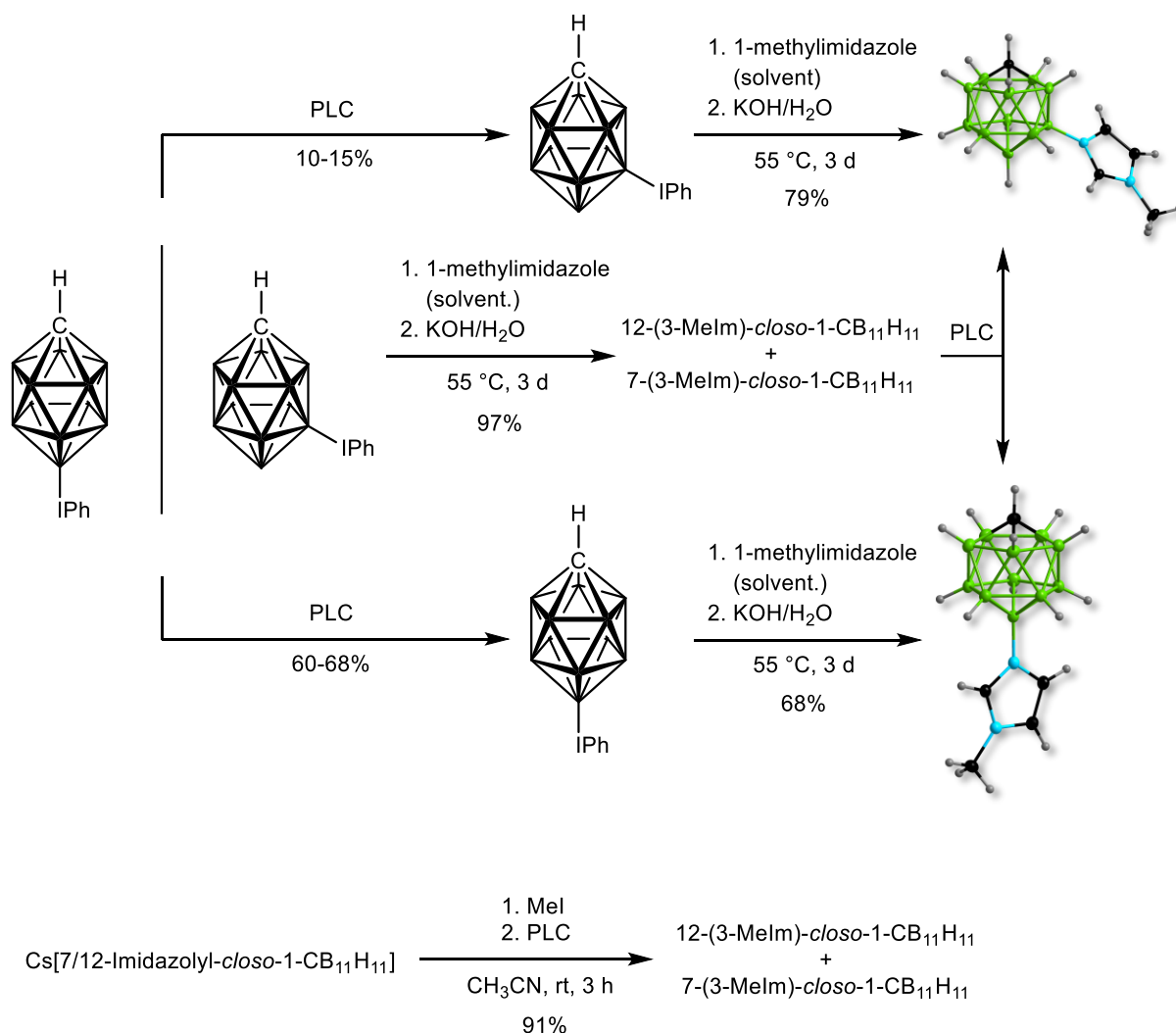
The best conversions for the Buchwald-Hartwig cross coupling reaction were achieved in a palladium catalysed thermal reaction. Reactions using a microwave reactor gave poor yields after very long reaction times. For the first time, the isomerically pure Cs[7-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] was obtained via 7-phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁. Basic access to conventional 7-functionalised clusters in palladium catalysed cross coupling reactions would only be possible by protecting the 12-position with a halogen other than iodine. Furthermore, Buchwald Hartwig cross coupling reactions with the related icosahedral boron clusters Cs₂[*closo*-B₁₂H₁₁] and 9-I-*closo*-1,7- were examined. Here, under the same conditions (tris(dibenzylideneacetone)palladium(0), cyclohexylbiphenylphosphane), no complete conversion were observed for Cs₂[*closo*-B₁₂H₁₁]. For the corresponding dicarba-*closo*-dodecaboran, decomposition of the cluster was observed under the reaction conditions. Cs[7-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁], Cs[12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] and 12-(3-H-imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ were characterised by single crystal structure analysis. Figure 5.2 shows sections of the crystal lattices.



Scheme 5.2: Crystal structure of 12-(3-H-imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (left), Cs[12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (middle) and Cs[7-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (right).

Subsequently, synthetic methods to *X*-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (*X* = 7/12, 7, 12) were studied. Cs[7/12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] was successfully reacted with methyl iodide to give 7/12-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁. Further objective of this work was the synthesis and complete characterisation of the isomerically pure 7- and 12-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁. This was achieved on the one hand by column chromatographic separation of 7/12-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ but also by reaction of 12-

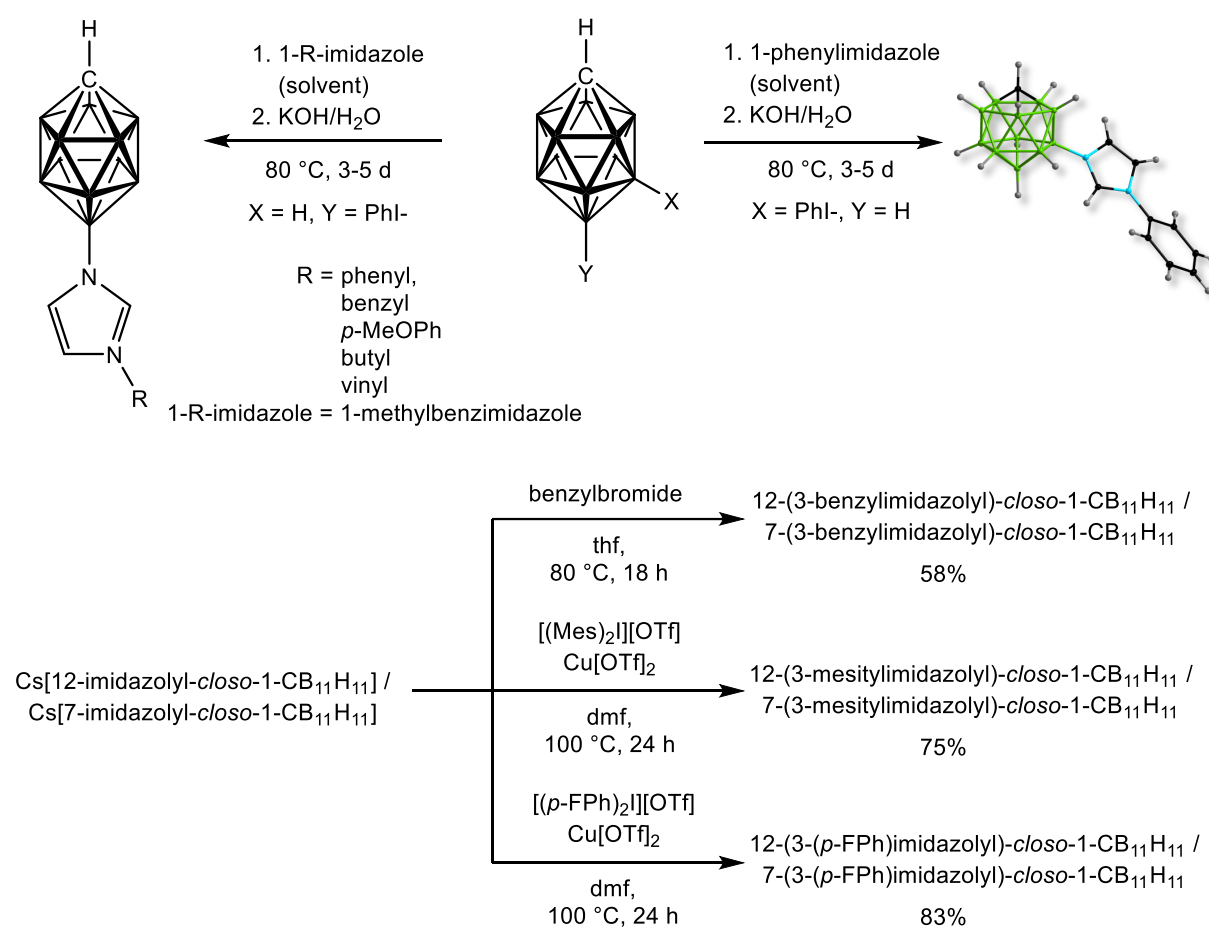
phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ and 7-phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ with 1-methylimidazole the isomerically pure compounds was made accessible. Finally, the reaction of 7/12-phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ with 1-methylimidazole followed by column chromatographic separation proved to be the best method since, starting from Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₁], the best yields up to 76% for 12-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ and up to 10% für 7-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ were obtained. Figure 5.3 summarises the optimised key reactions schematically.



Scheme 5.3: Synthesis routes to 7- and 12-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ by reaction of isomerically pure 7- and 12-phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ with 1-methylimidazole and by reaction of a mixture of 7- and 12-phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ followed by column chromatographic separation (scheme above); Synthesis of 7- and 12-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ by reaction of Cs[7/12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] with methyl iodide followed by separation via flash chromatography. (see below).

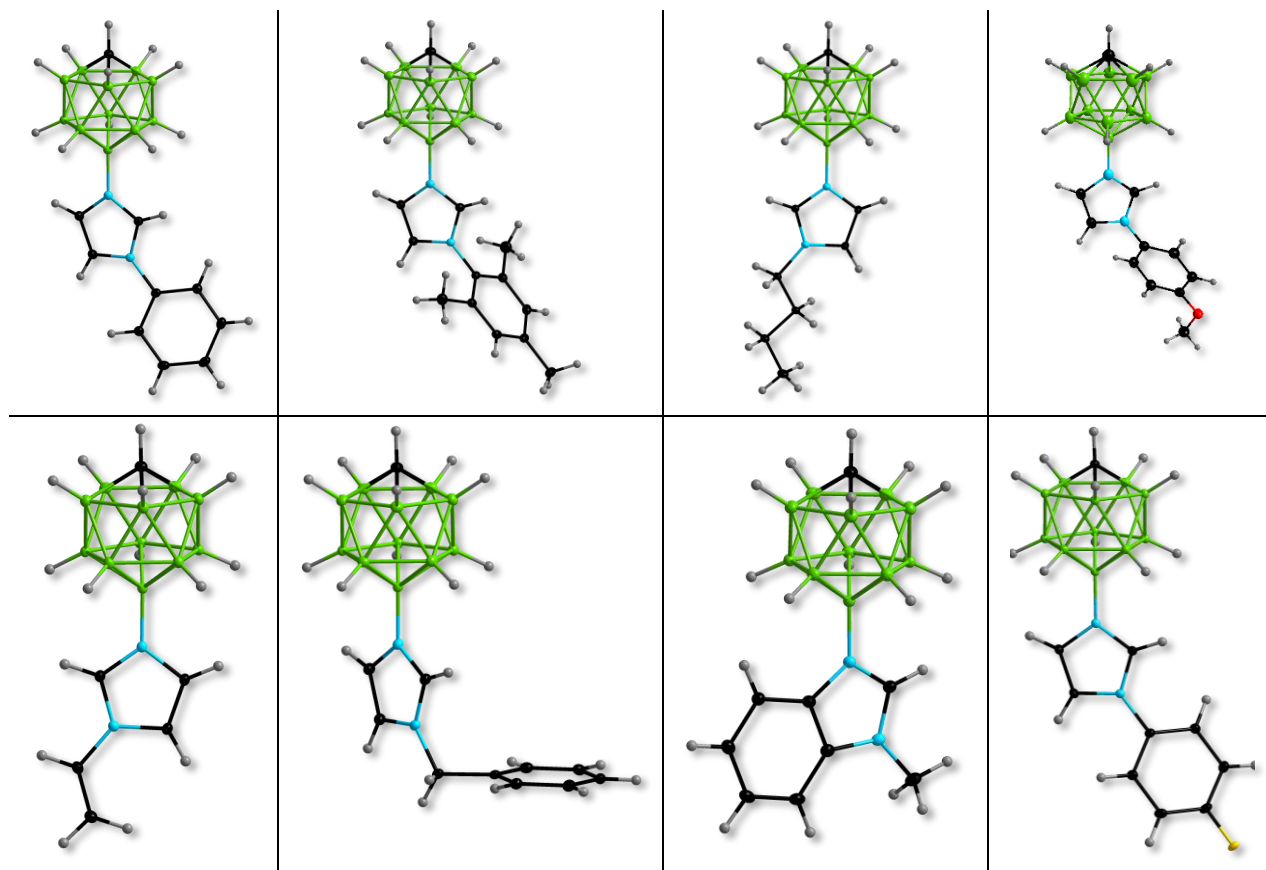
Syntheses with isomerically pure {*closo*-1-CB₁₁} iodonium reagents were used to access further compounds of the form 7- and 12-(3-R-imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ by reaction with 1-

R-imidazoles. In all reactions, 1-R-imidazole acted as solvent; solids were heated to above the melting point and were stirred at 80 °C for 3 to 5 days. In addition, work-up methods were optimised so that complete removal of resulting by-products was possible. Another synthetic route was successfully carried out via Cs[7/12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] using a copper catalysed reaction and bismesityliodonium triflate as well as bis(*para*-fluorophenyl)iodonium triflate. In the case of 7/12-(3-mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ could be separated isomerically pure, and for 7/12-(3-(*p*-fluorophenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, isomeric separation into the 7-isomer and the 12-isomer was possible. The synthetic routes are shown in Figure 5.4.



Scheme 5.4: Synthesis routes: starting from 7-phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ by reaction with 1-phenylimidazole; starting from 12-phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ by reaction with 1-R-imidazole (R = phenyl, benzyl, *p*-methoxyphenyl, butyl, vinyl) and 1-methylbenzimidazole; starting from Cs[7/12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] by reaction with benzylbromide as well as the copper catalyzed reaction with bismesityliodoniumtriflate and bis(*para*-fluorophenyl)iodoniumtriflate.

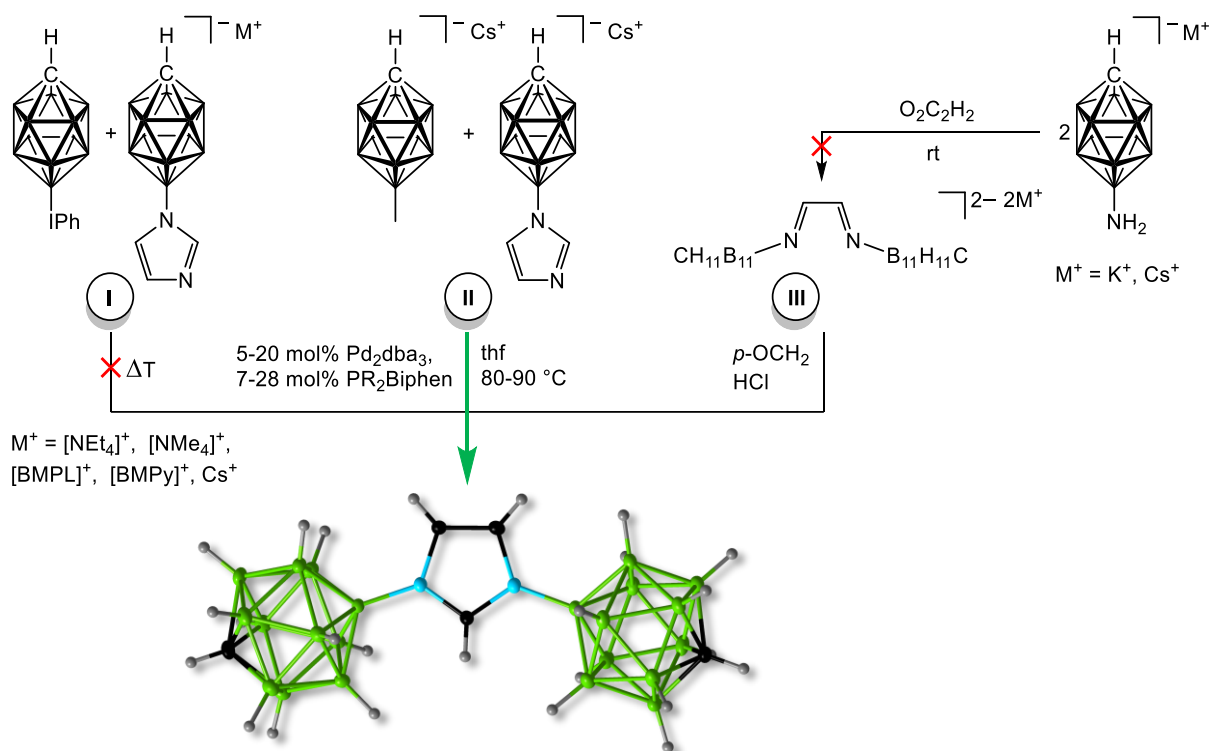
Crystal structures of all imidazolium salts were obtained (see Figure 5.5). Additionally, all imidazolium salts were characterised by nmr, IR and raman spectroscopy as well as by CHN and LIFDI or ASAP mass spectrometry.



Scheme 5.5: Crystal structures of (from top left to bottom right): 12-(3-phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-(*p*-methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-vinylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, 12-(3-(*p*-fluorophenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

By reacting the isomerically pure compounds Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] and Cs[12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] synthesized in this work in a palladium-catalyzed Buchwald-Hartwig cross-coupling reaction, the carbene precursor was synthesized with two {*closo*-1-CB₁₁} clusters linked to the nitrogen atoms of the imidazole ring via the antipodal boron atom. A strongly increased reactivity of Cs[12-imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] was observed, which could be confirmed by comparative syntheses with 1-methylimidazole and Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁], showing the electron-donating influence of the {*closo*-1-CB₁₁} cluster in an impressive way. While for all alkyl and aryl imidazole derivatives the route via the 12-phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ is to be preferred over a Buchwald Hartwig cross coupling reaction due to the better electrophilicity of the iodonium derivative, thus, compensating for the very low nucleophilicity

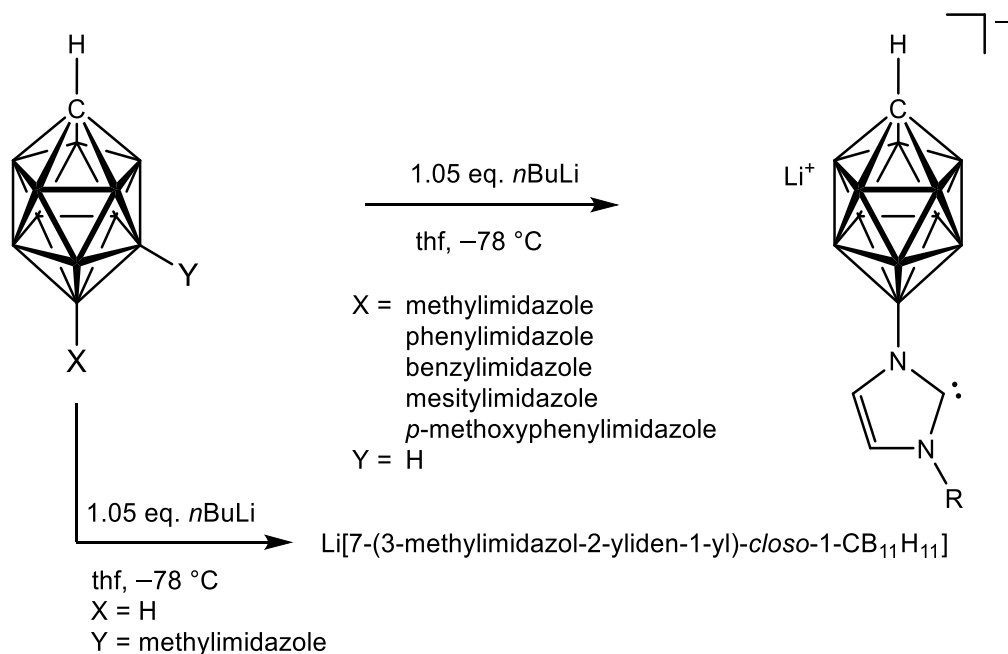
of the imidazole derivative, this variant proved to be less suitable for the reaction with various salts of $M[12\text{-imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($M = [\text{NEt}_4]^+, [\text{NMe}_4]^+, [\text{BMPL}]^+, [\text{BMPy}]^+, \text{Cs}^+$) since successful internal yields of only up to 28% were possible. As side reactions, the protonation of $[12\text{-imidazolyl-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ and the decomposition of 12-phenyliodonium- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ to $[12\text{-Ph-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ and $[12\text{-I-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ respectively were frequently observed.



Scheme 5.6: Synthetic overview of $[\text{NEt}_4][1,3\text{-bis(carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl)imidazole}]$.

For the imidazolium salts 7- and 12-(3-methylimidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ and 12-(3-R-imidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ *N*-heterocyclic carbenes could be synthesized by reaction with *n*-butyllithium and were characterized by nmr spectroscopy (see reaction scheme in scheme 5.7). Furthermore, the carba- $closo$ -dodecaboranyl-functionalized *N*-heterocyclic carbenes could be characterized regarding the σ -donor strength by using the compounds 7- and 12-(3-methylimidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ as well as 12-(3-mesitylimidazolyl)- $closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}$ and were placed in the series of well-known NHCs. For this purpose, the coupling constants $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{im}2}, ^1\text{H}\}$ were determined by $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}$ heteronuclear multiple bond correlation nmr experiments. The σ -donor strength increases in the series $\text{IMes} < \text{IME} < \text{NHC}^{12\text{BMes}} < \text{NHC}^{7\text{BMe}} < \text{NHC}^{12\text{BMe}}$ and could be confirmed by theoretical HOMO-LUMO calculations. Using

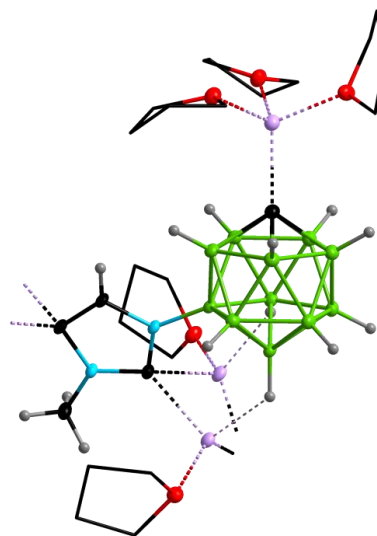
theoretical calculations of homo energy for the anion [1,3-bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazolate]⁻, the strengthening influence of the {*closo*-1-CB₁₁}-cluster on the σ -donor ability could be verified.



Scheme 5.7: General reaction scheme for the synthesis of *N*-heterocyclic carbenes Li[12-(3-*R*-imidazol-2-ylidene-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (*R* = methyl, phenyl, benzyl, mesityl, *p*-methoxyphenyl) and Li[7-(3-methylimidazol-2-ylidene-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁].

By DFT calculations of different deprotonation levels of 7- and 12-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ we showed on the one hand that by increased degree of deprotonation at the imidazole ring the signal for the boron atom bound to the nitrogen atom (B12 or B7) is shifted to higher resonance frequencies per deprotonation. On the other hand, we made clear that deprotonation at the cluster carbon atom leads to a high-field shift for the boron atom B12 and to a low-field shift of the boron atoms B2–11, regardless of whether it is the 12-isomer or the 7-isomer. In addition, it became clear that the second deprotonation occurs after the addition of a small excess of *n*-butyllithium at the cluster carbon due to the low-field shift observed in experiments for the B2–11 signals.

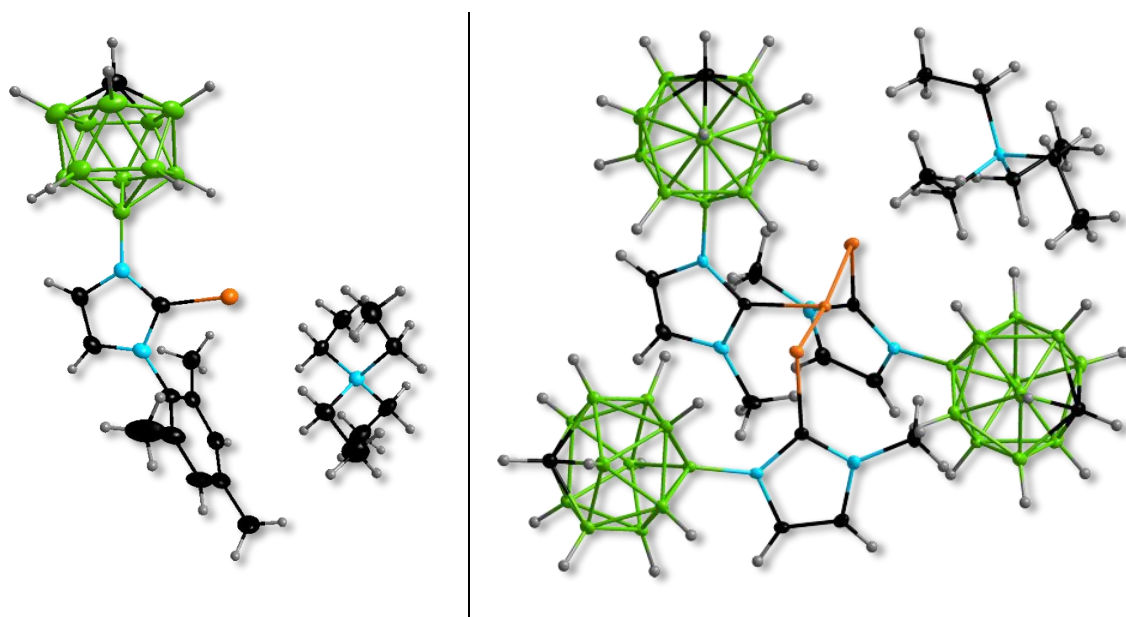
Based on an experiment of 7-(3-methylimidazole)-*closo*-1-



Scheme 5.8: Molecular structure of {Li·5THF}C_{cluster1-C2-C4-NHC^{7BMe}}.

CB₁₁H₁₁ by reaction with a higher excess of *n*-butyllithium and subsequent X-ray structural analysis of a single crystal, we also observed a third deprotonation at the carbon atom C_{1m}4 (see scheme 5.8). In this process, lithium atoms coordinated to carbon atom C_{1m}4 and C_{1m}2 formed a network in which C_{1m}2 coordinated to two lithium atoms and C_{1m}4 also formed a coordinative bond to these lithium atoms. In addition, one thf molecule and one hydrogen atom of the neighboring {*closo*-1-CB₁₁} cluster coordinated to each of the lithium atoms.

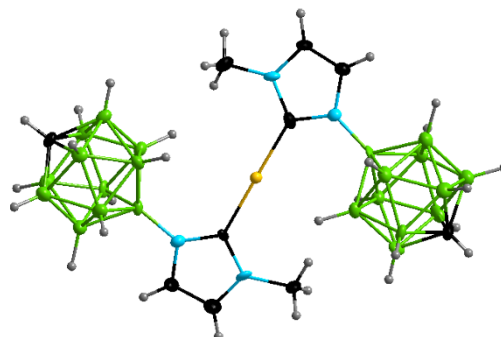
To determine the π -backbonding strength, Li[12-(3-R-imidazole-2-ylidene-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (R = methyl, mesityl) and Li[7-(3-methylimidazole-2-ylidene-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] were reacted with elemental selenium and the shift of the selenium atomic nucleus in the ⁷⁷Se nmr was determined. The π -backbonding strength increases in the series 3,5-dimethyl-IMe < IMes < NHC^{12BMe} < NHC^{7BMe} < NHC^{12BMes} and could also be confirmed by theoretical HOMO-LUMO calculations. Although we observed an increase in the π -backbonding strength for the carba-*closo*-dodecaboranyl-substituted NHCs compared to IMe and IMes due to the {*closo*-1-CB₁₁} cluster, the cluster-functionalised NHCs are nevertheless more likely to be assigned to the representatives of the poor π -acceptors in the series of known NHCs. The seleno-NHC complexes Se=NHC^{12BMes}, Se=NHC^{12BMe} and Se=NHC^{7BMe}, which were synthesized for the determination of the π -backbonding strength, were isolated and characterized by nmr spectroscopy, IR spectroscopy and ESI mass spectrometry. Crystal structures of Se=NHC^{12BMes} and Se=NHC^{12BMe} could be obtained (see figure 5.9).



Scheme 5.9: Molecular structure of Se=NHC^{12BMes} and of the trimer of Se=NHC^{12BMe}.

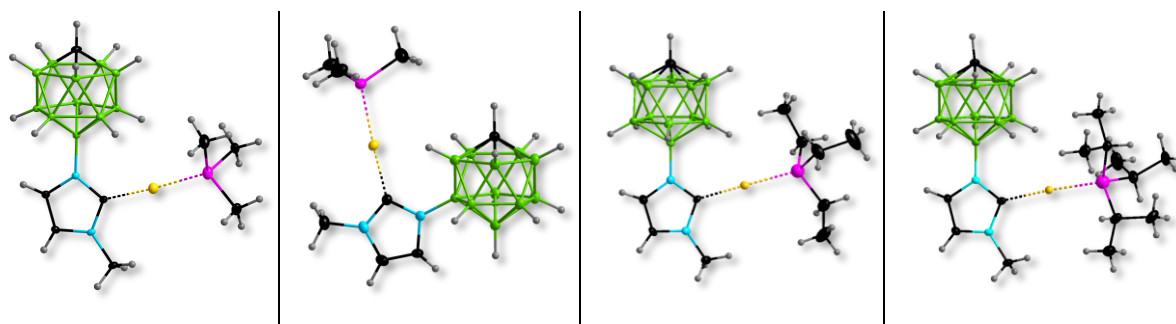
While $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}_3}$ crystallized as a monomer, the crystallisation of $\text{Se}=\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ resulted in oxidation and the formation of a trimer, which are connected to each other via the selenium atoms. This structure could also be confirmed by theoretical DFT calculations.

By reacting $\text{NHC}^{12\text{BMe}}$ with 0.5 equivalents of gold(I)chloridtetrahydrothiophene, the anion $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$ was obtained, in which the gold atom is stabilized by two NHC molecules. This complex was completely characterised by nmr, IR and raman spectroscopy as well as by CHN combustion analysis, ESI mass spectrometry and by single crystal structure determination (see figure 5.10.).



Scheme 5.10: Molecular structure of $(\text{NHC}^{12\text{BMe}})_2\text{Au}$.

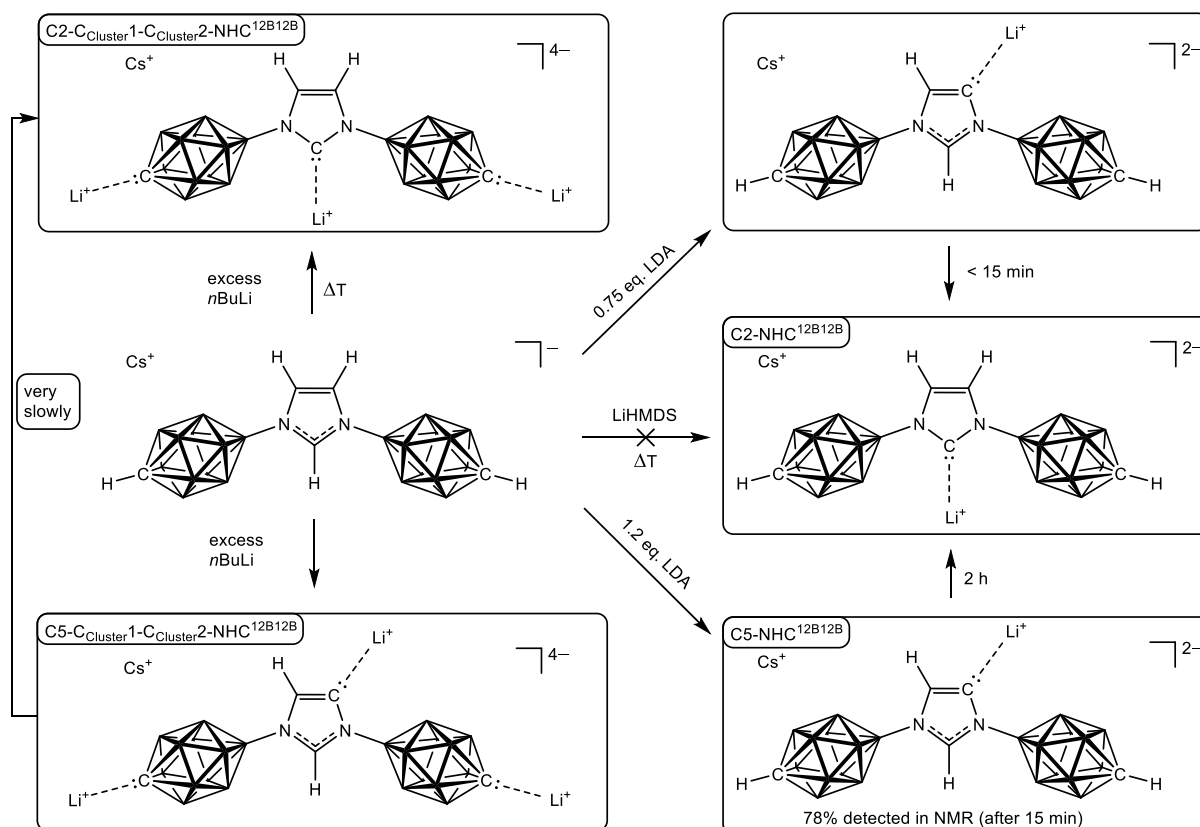
Further, by reacting 12-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ with $[\text{R}_3\text{PAuCl}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}$) as well as by reacting 7-(3-methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ with $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$, the trialkylphosphane gold(I) mono-NHC complexes could be synthesized, respectively. The trimethylphosphane gold(I) complexes could be fully characterized. Furthermore, a molecular structure of all trialkylphosphane gold(I) complexes ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}$) was obtained by X-ray structural analysis (see scheme 5.11).



Scheme 5.11: Molecular structures of 12-(2-(R_3PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}$) and 7-(2-(Me_3PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$.

By reacting $\text{Cs}[1,3\text{-bis}(\text{carba-}i\text{closo-dodecaboran-12-yl})\text{imidazolate}]$ with sodium hydride / potassium *tert*-butanolate or *n*-butyllithium, the dianionic normal carbene $\text{C}_2\text{-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$ could be synthesized and characterized by nmr spectroscopy. When reacted with a slight excess of lithium diisopropylamide, it could be shown by nmr spectroscopy that the dianionic abnormal

carbene is formed first, which isomerizes to the normal carbene within a few hours. If, on the other hand, LDA is used in an undercurrent, the normal carbene can be observed as the only major product $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - and $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ nmr spectroscopically after only 15 minutes in addition to the unreacted reactant (see reaction scheme in figure 5.12).



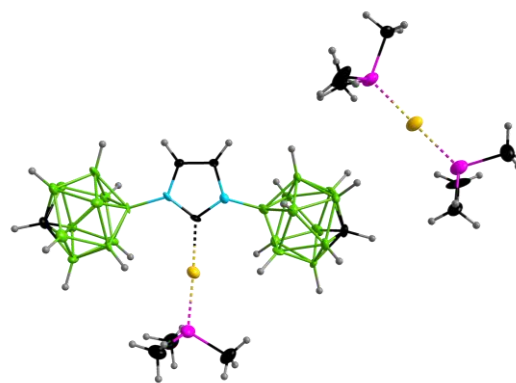
Scheme 5.12: Deprotonation of Cs[1,3-bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol] with LiHMDS, LDA and *n*BuLi.

No reaction was observed with lithium hexamethyldisilazide, which can be attributed to the steric demand of the two {*closo*-1-CB₁₁} clusters as well as the lower basicity compared to the monocarbonyl substituted carbene precursors due to the electron donating effect of the {*closo*-1-CB₁₁} clusters. It was shown by nmr spectroscopy that by choosing appropriate reaction conditions and an excess of *n*BuLi, the tetraanionic symmetric normal carbene C_{cluster1}-C_{cluster2}-C2-NHC^{12B12B} or the tetraanionic unsymmetric abnormal carbene C_{cluster1}-C_{cluster2}-C5-NHC^{12B12B} can be synthesized as the main product. The tetraanionic abnormal carbene was produced by an excess of *n*BuLi and exhibits significantly higher resistance to isomerization than the dianionic singly deprotonated carbene C5-NHC^{12B12B}. The tetraanionic normal carbene was formed by stepwise addition of *n*BuLi and heating of the reaction

solution. Based on $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}$ correlation spectroscopy, both compounds could be clearly distinguished from each other. Furthermore, by addition of methyl iodide to the carbene solutions and subsequent nmr spectroscopic characterization as well as via mass spectrometry (ESI-MS negative), the multiple deprotonations of Cs[1,3-bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazolate] as well as the positions of the deprotonations were verified.

By reacting C2-NHC $^{12\text{B}12\text{B}}$ with selenium, the compound $[\text{NEt}_4]_2[1,3\text{-bis}(\text{carba-}i\text{closo}\text{-dodecaboran-12-yl})\text{-2-selenoimidazolate}]$ was prepared, and the dianionic carbene was classified as the best π -acceptor on the basis of the chemical shift of the selenium atomic core in ^{77}Se nmr with respect to the π -backbone strength in the series $\text{NHC}^{12\text{BMe}} < \text{NHC}^{7\text{BMe}} < \text{NHC}^{12\text{BMes}} < \text{C2-NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$. Based on the coupling constant $^1J\{^{13}\text{C}_{\text{im}2},^1\text{H}\}$ determined by $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}$ correlation spectroscopy, the σ -donor strength increases in the series $\text{IMes} < \text{IME} < \text{NHC}^{12\text{BMes}} < \text{NHC}^{7\text{BMe}} < \text{NHC}^{12\text{BMe}} < \text{NHC}^{12\text{B}12\text{B}}$. C2-NHC $^{12\text{B}12\text{B}}$ can thus be classified as the best σ -donor. In particular, this can be explained by the electron-donating effect of the {*closo*-1-CB $_{11}$ } clusters and was confirmed by theoretical calculations of the HOMO energy ($E_{\text{HOMO}}(\text{IME}) = -6.20 \text{ eV}$; $E_{\text{HOMO}}(\text{NHC}^{12\text{BMe}}) = -4.32 \text{ eV}$).

Last but not least, by reacting Cs[1,3-bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazolate] with an excess of $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$, the monomeric gold(I) complex $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][1,3\text{-bis}(\text{carba-}i\text{closo}\text{-dodecaboran-12-yl})\text{-2-}(\text{Me}_3\text{PAu})\text{imidazolate}]$ was obtained and fully characterized as the first complex with a symmetrical carboranyl substituted NHC (see scheme 4.13).



Scheme. 5.13: Molecular structure of $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][1,3\text{-bis}(\text{carba-}i\text{closo}\text{-dodecaboran-12-yl})\text{-2-}(\text{Me}_3\text{PAu})\text{imidazolate}]$

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeiner Teil

Zur Durchführung der im Folgenden beschriebenen Reaktionen/Umsetzungen sowie zur Charakterisierung und Analyse der synthetisierten Verbindungen wurden die nachfolgenden Geräte und Methoden verwendet.

6.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeiten mit luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden mit trockenen Lösemitteln unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, *Air Liquide*) mit Hilfe der Schlenk-Technik an modifizierten Stockschen Vakuumapparaturen mit Glasventilen und PTFE-Spindel (*Young, Londen* und *Rettberg, Göttingen*) durchgeführt.^[205-207] Diese Vakuumapparatur besteht aus zwei Glasrohren, die über mehrere Glasbrücken mit jeweils zwei PTFE-Hähnen verbunden sind. An dem einen Ende ist eine Drehschieberpumpe RZ6 der Firma *Vacuubrand* sowie ein Vakuummessgerät DCP 3000 derselben Firma mit der Apparatur über das untere Glasrohr verbunden. Zwischen der Vakuumpumpe und der Glasapparatur sind zwei Fallen mit flüssigem Stickstoff angebracht, um die Pumpe vor flüchtigen Substanzen zu schützen. Das zweite obere Glasrohr ist mit einem Inertgas-Anschluss und einem Überdruck-Rückschlagventil versehen. Verwendete Glasapparaturen, Teflonschläuche sowie Spritzenkanülen wurden bei 90 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Verwendete Geräte wurden abermals im Trockenschrank getrocknet. Zum Überführen von Lösungsmitteln sowie Reaktionsgemischen und Lösungen wurden Teflonschläuche oder Spritzen verwendet, die vorher mit Inertgas gespült wurden. Arbeiten mit luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffen wurden in einer Inertgasbox der Firma *Innovative Technology* in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Alle zur Synthese verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelagert.^[208] Alle weiteren verwendeten Lösemittel wurden von der Chemikalienausgabe der Universität Würzburg bezogen.

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^[26] getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, *Air Liquide*) aufbewahrt. Der Restwassergehalt der Lösemittel wurde mittels Titration nach Karl-Fischer mit einem 831 KF COULOMETER der Firma Metrohm ermittelt. Alle weiteren verwendeten Lösemittel wurden von der Chemikalienausgabe der Universität Würzburg bezogen.

Das Edukt Cs[*closo*-1-CB₁₁H₁₂] wurde von Katchem (Tschechien) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Die Synthese von [HNEt₃][B₁₂H₁₂]^[209] erfolgte nach literaturbekannter Synthese.

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

¹H-, ⁷Li-, ¹¹B-, ¹³C-, ¹⁵N- und ⁷⁷Se-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 500 (¹H: 500.1 MHz, ¹¹B: 160.4 MHz, ¹³C: 125.7 MHz) und einem Bruker Avance 400 (¹H: 400.4 MHz, ¹¹B: 128.5 MHz, ¹³C: 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*).^[210] Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit der TopSpin-Software der Firma Bruker. Als interner Standard wurde für ¹H- und ¹³C-Spektren das Lösemittelsignal der Restprotonen beziehungsweise ausgewählter ¹³C-NMR-Signale gemäß nachfolgender Übersicht referenziert.^[211]

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

d₆-DMSO: $\delta(^1\text{H})$: 2.50 ((HCD₂)₂SO). $\delta(^{13}\text{C})$: 39.50 ((CD₃)₂SO).

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

D₂O: $\delta(^1\text{H})$: 4.79 (HOD).

d₈-THF: $\delta(^1\text{H})$: 1.72 / 3.58 (HC₄D₇O). $\delta(^{13}\text{C})$: 25.31 / 67.21 (C₄D₈O).

d_8 -Toluol: $\delta(^1\text{H})$: 2.08 und 6.97 / 7.01 / 7.09 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}$ / $\text{C}_6\text{D}_4\text{HCD}_3$). $\delta(^{13}\text{C})$: 20.43 und 125.13 / 127.96 / 128.87 / 137.48 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ / $\text{C}_6\text{D}_4\text{CD}_3$).

Die Referenzierung von ^7Li -NMR-, ^{11}B -NMR-, ^{15}N -NMR- und ^{77}Se -NMR-Spektren erfolgten auf den folgenden externen Standards. ^[212-213]

^{11}B -NMR: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; $\delta(^{11}\text{B})$: 0.00 ppm; $\mathcal{E}[^{11}\text{B}] = 32.083974\%$ ^[213].
 ^1H -NMR: TMS; $\delta(^1\text{H})$: 0.00 ppm; $\mathcal{E}[^1\text{H}] = 100.000000\%$ ^[213].
 ^{13}C -NMR: TMS, $\delta(^1\text{H})$: 0.00 ppm; $\mathcal{E}[^1\text{H}] = 25.145020\%$ ^[213].
 ^7Li -NMR: LiCl ; $\delta(^7\text{Li})$: 0.00 ppm; $\mathcal{E}[^7\text{Li}] = 38.863797\%$ ^[213].
 ^{15}N -NMR: MeNO_2 , $\delta(^{15}\text{N})$: 0.00 ppm; $\mathcal{E}[^{15}\text{N}] = 10.136767\%$ ^[213].
 ^{77}Se -NMR: Me_2Se , $\delta(^{77}\text{Se})$: 0.00 ppm; $\mathcal{E}[^{77}\text{Se}] = 19.07153\%$ ^[213].

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

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} in einem Messbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur. Die Raman-Spektren wurden mit einem MultiRAM FT-Raman Spektrometer der Firma *Bruker* mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Anregungswellenlänge von 1064 nm (Nd/YAG Laser) in einem Messbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Alle Schwingungsspektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Einteilung der Signalintensitäten wurde wie folgt durchgeführt: vs (very strong) sehr stark, s (strong) stark, m (medium) mittel, w (weak) schwach, vw (very weak) sehr schwach.

Elementaranalyse

Die C,H,N,S Elementaranalyse wurde mit einem Elementar Varion Micro Cube durch Verbrennungsanalyse durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind in Gewichtsprozent angegeben.

Optische Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte der isolierten Verbindungen wurden mit dem Schmelzpunktgerät OptiMelt der Firma SRS bei einer Aufheizrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bestimmt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamischen Differenzkalorimetrie-Messungen wurden mit dem DSC-204F Phoenix 240-12-0445-L der Firma *NETZSCH* mit einer Aufheizrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Untersuchungen ionischer Verbindungen wurden mit einem Thermo Scientific Exactive Plus Massenspektrometer mit einer Orbitrap Mass Analyzer und Ionisation durch ESI-Verfahren (Elektronenspray-Ionisation) durchgeführt. Massenspektrometrische Untersuchungen durch Ionisation mittels LiFDI-Verfahren (Liquid injection field desorption/ionization) wurden mit einem Thermo Scientific Exactive Plus Massenspektrometer unter Verwendung der „LIFDI 700“ Einheit der Firma Linden CMS durchgeführt. Massenspektrometrische Untersuchungen durch Ionisation mittels ASAP-Verfahren (Atmospheric pressure Solids Analysis Probe) wurden ebenfalls mit einem Thermo Scientific Exactive Plus durchgeführt.

Quantenchemische Rechnungen

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT)^[214] wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket^[215] unter Verwendung des B3LYP-Funktional durchgeführt.^[216-218]

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)^[219-220] in Gaussian 09 mit dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Dichtefunktional unter Verwendung der Standardeinstellungen für Wasser berechnet. Die DFT-GIAO-NMR-Abschirmungskonstanten^[221] $\sigma(^1\text{H})$ und $\sigma(^{11}\text{B})$ wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket (B3LYP/6-311++G(2d,p)) berechnet. Die ^1H - und ^{11}B -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. Die Berechnungen der NHCs wurden mit TURBOMOLE V7.2 2017^[222] durchgeführt.^[223-224] Geometrieoptimierungen wurden unter Verwendung von (RI-)DFT-Methoden^[225-227] unter Verwendung des Funktionals B3LYP^[228-235] mit def2-TZVPP-Basissätze^[236-239] berechnet. Zusätzlich wurde die D3(BJ) Dispersionskorrektur verwendet.^[240] Diese theoretische Ebene wird im Folgenden als def2-TZVPP/B3LYP/D3(BJ) bezeichnet. Das leitungsähnliche Screening-Modell COSMO^[241-244] wurde verwendet, um Ladungseffekte zu unterdrücken (Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \text{unendlich}$) oder Lösungsmittleffekte (THF, $\epsilon = 7,25$; Brechungsindex = 1,407) zu simulieren.

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 ($\lambda = 1.54184$ Å) oder einem Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrschichtspiegel oder Graphit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) bei 100 K. Die Lösung der Strukturen erfolgte mittels intrinsischen Phasenverfahren (SHELXT)^[245] und die Verfeinerung basiert auf der Methode der kleinsten Quadrate von F^2 (SHELXL).^[246-247] Alle Atome, außer den Wasserstoffatomen, wurden anisotrop verfeinert. Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm ShelXle durchgeführt.^[248] Die bildliche Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 4.5.1.^[249]

6.3 Herstellung von Imidazol-funktionalisierten *closo*-Borclustern

Soweit nicht anders angegeben, wurden anionische Borcluster-Verbindungen als Tetraethylammonium-Salz isoliert. In der $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - und ^{13}C -NMR Charakterisierung wird im Folgenden, wenn die Angabe des Kations nicht notwendig ist, zur besseren Übersicht nur auf die Verschiebungen der Protonen und Kohlenstoffatome der Borcluster-Anionen und deren Substituenten eingegangen. Die Verschiebungen des Tetraethylammonium-Kations betragen dabei stets:

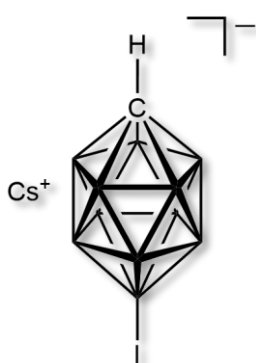
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.43$ (q, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.26$ Hz, NCH_2CH_3), 1.36 ppm (tt, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.26$ Hz, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.85$ Hz, NCH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 53.0$ (t, 4C, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3.1$ Hz, NCH_2CH_3), 7.6 ppm (s, 4C, NCH_2CH_3).

Soweit nicht explizit erwähnt, handelt es sich bei den eingesetzten funktionalisierten Cluster-Vorstufen und Zwischenstufen um Isomere, bestehend aus dem in zwölf- und in sieben-Position funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anion. Der prozentuale Anteil der auftretenden Isomere ist bei der Angabe der Ausbeuten mit aufgeführt.

6.3.1 Herstellung von Cluster-Vorstufen

6.3.1.1 Herstellung von $\text{Cs}[12\text{-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$



Die Synthese von $\text{Cs}[12\text{-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ erfolgte nach einer modifizierten literaturbekannten Synthese.^[134] In einem 500 mL Rundkolben wurde $\text{Cs}[closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{12}]$ (5.0 g, 18.2 mmol) in 75 mL Eisessig gelöst und Iod (10.2 g, 40.0 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei 45 °C gerührt. Während der Reaktion wurde nach 6 Stunden sowie nach 22 Stunden weiteres Iod (0.4 bzw. 0.2. Äq. / 7.27 bzw. 3.64 mmol) zugegeben. Mittels ^{11}B -NMR-

Spektroskopie wurde das Ende der Reaktion überprüft. Überschüssiges Iod wurde durch Zugabe einer gesättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (70–100 mL) gequench, bis die Reaktionslösung

gelb und klar war. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand mit Diethylether (10 × 75 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer 20%igen wässrigen Cäsiumchlorid-Lösung (2 × 30 mL) gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen anschließend mit Diethylether (3 × 40 mL) extrahiert. Alle Etherphasen wurden vereinigt und das Lösemittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der gelbliche Feststoff wurde in wenig kochendem Wasser (2–3 mL) umkristallisiert, zunächst heiß, anschließend kalt filtriert, mit eisgekühltem Wasser (2 × 10 mL) sowie Hexan (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 4.57 g (11.4 mmol, 63% berechnet für Cs[CB₁₁H₁₁]) eines weißen kristallinen Feststoffes (enthält ca. 7% des Isomers Cs[7-*I-closo*-1-CB₁₁H₁₁] bzgl. ¹¹B-NMR).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (128.4 MHz, (CD₃)₂CO): 12er Isomer: $\delta = -11.7$ (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 142.2$ Hz, HB7–11), -16.2 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 151.9$ Hz, HB2–6), -17.9 ppm (s, 1B, IB12).

¹H{¹¹B}-NMR (400.3 MHz, (CD₃)₂CO): 12er Isomer: $\delta = 2.52$ (sex, 1H, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.40$ Hz, HCB₁₁), 2.02 (s, 5H, HB2–6), 1.69 ppm (s, 5H, HB7–11).

Herstellung von isomerenreinem Cs[12-*I-closo*-1-CB₁₁H₁₁]

Die Synthese von isomerenreinem Cs[12-*I-closo*-1-CB₁₁H₁₁] erfolgte nach einer modifizierten literaturbekannten Synthese.^[142] Isomerenreines 12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (154 mg, 0.445 mmol) wurde in THF (5 mL) gelöst und bei -78 °C MeMgBr (0.45 mL, 1.34 mmol, 3 M in Et₂O) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 60 Minuten gerührt. Der vollständige Reaktionsumsatz wurde mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Das THF wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Anschließend wurden verdünnte Salzsäure (25 mL, 10% w/w) und Diethylether (25 mL) zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 40 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und auf 2–5 mL eingeeengt. Cäsiumcarbonat (172 mg, 0.890 mmol) und Cäsiumchlorid (150 mg, 0.890 mmol) wurden – in wenig dest. H₂O gelöst – zugegeben und 30 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde vollständig im Vakuum entfernt, der Rückstand in Aceton (150 mL) gelöst, mit Cäsiumcarbonat getrocknet, filtriert und das

Aceton auf ca. 2 mL eingengt. Der durch Zugabe von 150 mL Chloroform entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 112 mg (0.300 mmol, 68% berechnet für Cs[CB₁₁H₁₁]) eines weißen Feststoffes.

In der Literatur wurde [12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ über diese Route lediglich als Tetraethylammonium-Kation isoliert, die Isolierung als Cs⁺-Salz erfolgte in dieser Arbeit erstmalig über die beschriebene Route.

Charakterisierung:

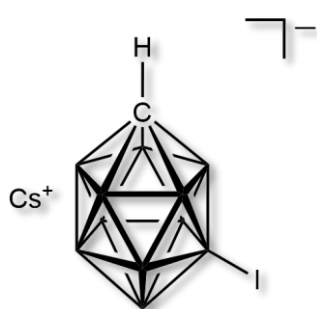
¹¹B-NMR (128.4 MHz, (CD₃)₂CN): $\delta = -11.8$ (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 140.8$ Hz, HB7–11), -16.1 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 152.5$ Hz, HB2–6), -18.2 ppm (s, 1B, IB12).

¹H{¹¹B}-NMR (400.3 MHz, (CD₃)₂CN): $\delta = 2.63$ (sex, 1H, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.33$ Hz, HCB₁₁), 1.90 (s, 5H, HB7–11), 1.66 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 48.9$ ppm (s, 1C, C_{Cluster}).

Elementaranalyse: berechnet für CH₁₁B₁₁ICs: C: 2.99, H: 2.77. Gefunden: C: 3.09, H: 2.62.

Herstellung von isomerenreinem Cs[7-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁]



Die Reaktion und Aufarbeitung wurde analog zur Synthese von isomerenreinem Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 7-Phenyliodonium-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (200 mg, 0.578 mmol), 5 mL THF, Methylmagnesiumbromid (0.6 mL, 1.80 mmol, 3 M in Et₂O), Cäsiumcarbonat (377 mg, 1.16 mmol) und Cäsiumchlorid (195 mg, 1.16 mmol).

Ausbeute: 109 mg (0.271 mmol, 47% berechnet für Cs[CB₁₁H₁₁]) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

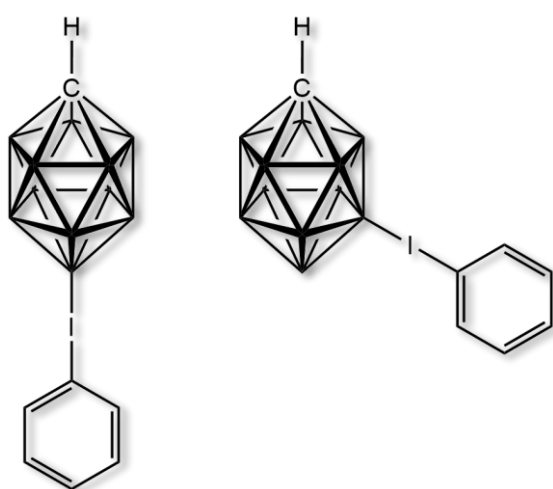
¹¹B-NMR (128.4 MHz, (CD₃)₂CN): $\delta = -5.1$ (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 140.2$ Hz, HB12), -11.3 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 141.1$ Hz, HB8+11), -12.9 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 141.1$ Hz, HB9+10), -14.8 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 165$ Hz, HB2+3), -15.9 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 165$ Hz, HB4+6), -17.8 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 153.8$ Hz, HB5), -23.7 ppm (s, 1B, IB7).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.3 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CN}$): $\delta = 2.50$ (sex, 1H, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.53$ Hz, HCB_{11}), 2.04 (s, 3H, HB_{12} und HB_{2+3}), 1.96 (s, 1H, HB_5), 1.88 (s, 2H, HB_{8+11}), 1.65 (s, 2H, HB_{5+6}), 1.51 ppm (s, 2H, HB_{9+10}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 52.2$ ppm (s, 1C, $\text{C}_{\text{cluster}}$).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{CH}_{11}\text{B}_{11}\text{ICs}$: C: 2.99, H: 2.77. Gefunden: C: 3.43, H: 2.56.

6.3.1.2 Herstellung von 12-PhI-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ und 7-PhI-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$



Die Synthese von 7- und 12-PhI-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ erfolgte nach einer modifizierten literaturbekannten Synthese.^[142] $\text{Cs}[\textit{closo}\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{12}]$ (2.24 g, 8.12 mmol) wurde in 75 mL 70%iger Trifluoressigsäure gelöst und bei 0 °C $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (2.88 g, 8.93 mmol) in Portionen hinzugegeben. Die Reaktion wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 48 Stunden wurde der ausgefallene Feststoff filtriert und im

Feinvakuum getrocknet. Das Rohprodukt (2.47 g) wurde mittels Flash-Chromatographie (Elutionsmittel: DCM / Hexan = 1 : 4, stationäre Phase: Si60 15–40 μm) gesäult und die Trennung der Isomere mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie der einzelnen Fraktionen überprüft. Die jeweiligen Fraktionen wurden vereinigt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. 12-PhI-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ wurde in 25 mL Acetonitril gelöst und durch Zugabe von dest. H_2O (100 mL) gefällt, der ausgefallene Feststoff filtriert und im Feinvakuum getrocknet. 7-PhI-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ wurde ohne weitere Aufreinigung direkt weiterverwendet.

Ausbeute (Rohprodukt): 2.47 g (7.14 mmol, 98% berechnet für $\text{PhICB}_{11}\text{H}_{11}$) eines weißen Feststoffes (enthält ca. 20% des Isomers 7-PhI-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ bzgl. ^{11}B -NMR).

Ausbeute (12-PhI-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$): 1.257 g (3.63 mmol, 63% – bezogen auf die Gesamtmenge des zur Reinigung verwendeten Rohprodukts) eines weißen Feststoffes.

Ausbeute (7-PhI-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$): 0.250 g (0.722 mmol, 13% – bezogen auf die Gesamtmenge des zur Reinigung verwendeten Rohprodukts) eines braunen Feststoffes.

Charakterisierung:**12-Phi-closo-1-CB₁₁H₁₁:**

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): $\delta = -7.9$ (s, 1B, PhIB₁₂), -13.7 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 153.2$ Hz, HB7–11), -15.9 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 153.2$ Hz, HB2–6).

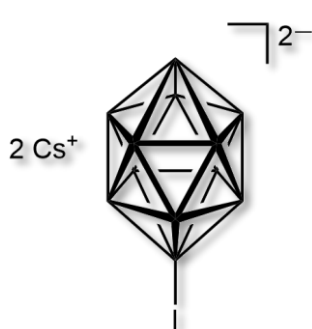
¹H{¹¹B}-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): $\delta = 7.78$ (d, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.73$ Hz, HC_{Ar}), 7.67 (t, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.30$ Hz, HC_{Ar}), 7.44 (t, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.80$ Hz, HC_{Ar}), 2.84 (s, 1H, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) =$ nicht aufgelöst, HC_{Cluster}), 1.86 (s, 5H, HB7–11), 1.79 ppm (s, 5H, HB2–6).

Schmelzpunkt: 160 °C

7-Phi-closo-1-CB₁₁H₁₁:

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): $\delta = -6.6$ (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.9$ Hz, B₁₂ oder B₅), -12.4 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 133.7$ Hz, HB₈₊₁₁/ HB₉₊₁₀/ HB₂₊₃/ HB₄₊₆), -13.0 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 130.4$ Hz, HB₈₊₁₁/ HB₉₊₁₀/ HB₂₊₃/ HB₄₊₆), -15.7 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 155.5$ Hz, HB₈₊₁₁/ HB₉₊₁₀/ HB₂₊₃/ HB₄₊₆), -16.0 ppm (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 156.3$ Hz, HB₈₊₁₁/ HB₉₊₁₀/ HB₂₊₃/ HB₄₊₆). Signale für B₇ und B₅ oder B₁₂ werden durch die Signale von B_{2–4/6/8–11} überlagert.

¹H{¹¹B}-NMR (400.3 MHz, CD₃CN): $\delta = 7.87$ (d, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.42$ Hz, HC_{Ar}), 7.69 (t, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.52$ Hz, HC_{Ar}), 7.46 (t, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.88$ Hz, HC_{Ar}), 2.73 (s, 1H, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.32$ Hz, HC_{Cluster}), 2.08 (s, 2H, HB₈₊₁₁/ HB₉₊₁₀/ HB₂₊₃/ HB₄₊₆), 2.00 (s, 2H, HB₁₂ oder HB₅), 1.84 (s, 2H, HB₈₊₁₁/ HB₉₊₁₀/ HB₂₊₃/ HB₄₊₆), 1.74 (s, 2H, HB₈₊₁₁/ HB₉₊₁₀/ HB₂₊₃/ HB₄₊₆), 1.63 ppm (s, 2H, HB₈₊₁₁/ HB₉₊₁₀/ HB₂₊₃/ HB₄₊₆). Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum werden die Signale für B₇ und B₅ oder B₁₂ von B_{2–4/6/8–11} überlagert.

6.3.1.3 Herstellung von Cs₂[closo-B₁₂H₁₁I]

Die Synthese von Cs[12-I-closo-1-CB₁₁H₁₁] erfolgte nach einer modifizierten literaturbekannten Synthese.^[250] Eine Lösung von Iod (3.27 g, 12.9 mmol) in Methanol (40 mL) wurde drei Stunden zu einer Lösung von Na₂[closo-B₁₂H₁₂] (2.42 g, 12.9 mmol) in Wasser (13 mL) und Methanol (40 mL) zugetropft. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit einer 25%igen Ammoniaklösung neutralisiert, Wasser (35 mL) zugegeben und an einem

Rotationsverdampfer das Methanol entfernt. Anschließend wurde eine Lösung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ (10.8 g, 38.7 mmol, in dest. H_2O (20 mL)) zugegeben und eine Stunde gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Das Rohprodukt ($[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$) (6.14 g, 8.16 mmol) wurde in Dichlormethan (10 mL) gelöst. Eine Lösung von Cäsiumacetat (3.44 g, 17.9 mmol), gelöst in Methanol (50 mL), wurde zur Lösung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Methanol (30 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

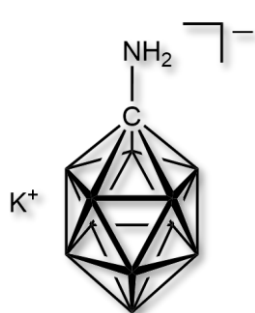
Ausbeute: 3.06 g (5.73 mmol, 44% berechnet für $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$) eines weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (128.4 MHz, D_2O): $\delta = -13.3$ (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 132.9$ Hz, HB7–11), -15.1 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 132.9$ Hz, HB2–6), -17.5 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 132.1$ Hz, HB12), -23.4 ppm (s, 1B, IB1).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.3 MHz): $\delta = 1.70$ (s, 5H, HB7–11), 1.52 (s, 1H, HB12), 1.27 ppm (s, 5H, HB2–6)

6.3.1.4 Herstellung von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$



Die Synthese von $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ erfolgte nach einer modifizierten Literatursynthese.^[59, 251-253] In einem 2 L Dreihalskolben wurde unter Argonatmosphäre *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (12.00 g, 98.4 mmol) in entgastem Hexan (30 mL) suspendiert und Natriumhydroxid (4.28 g, 107.2 mmol) sowie Natriumcyanid (5.25 g, 107.2 mmol) in einem 500 mL Schlenkkolben in entgastem Wasser (120 mL) gelöst. Über eine

Transferkanüle wurde die wässrige Lösung unter Eiskühlung in die Hexanlösung überführt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend drei Stunden bei 5°C gerührt. Unter Eiskühlung wurde anschließend vorsichtig konzentrierte HCl (30 mL) zugegeben und das Hexan im Vakuum entfernt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3×200 mL) extrahiert, die etherische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt im Feinvakuum getrocknet. In einem 500 mL Dreihalskolben wurde das Rohprodukt $7\text{-H}_3\text{N-nido-7-CB}_{10}\text{H}_{12}$ quantitativ in Tetrahydrofuran (100 mL) gelöst und

portionsweise mit Natriumborhydrid (8.87 g, 234 mmol) versetzt. Nach dem Beenden der Gasentwicklung wurde Boran-Triethylamin-Komplex (37 mL, 49.2 g, 427 mmol) hinzugegeben. Die Reaktion wurde fünf Stunden bei 220 °C gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt und der Rückstand mit Methanol (110 mL), Glycerin (42 mL) und konz. Salzsäure (110 mL) versetzt. Die Suspension wurde 15 Stunden bei 80 °C gerührt und Methanol destillativ entfernt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (6 × 100 mL) extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Chloroform gewaschen. Der Rückstand wurde in Wasser (100 mL) gelöst und mit Kaliumhydroxid (5.52 g, 98.4 mmol) versetzt. Die wässrige Lösung wurde mit Diethylether (8 × 100 mL) extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

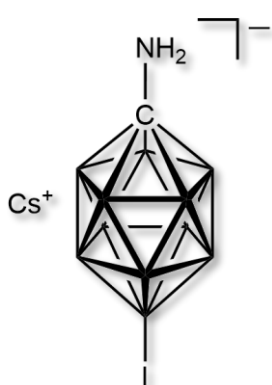
Ausbeute: 8.25 g (41.9 mmol, 43%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -10.2$ (s, 1B, B12), -13.2 (s, 5B, HB2–6), -14.8 ppm (s, 5B, HB7–11).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.3 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 2.65$ (s, 1H, H_2N), 1.78 (s, 5H, HB2–6), 1.36 ppm (s, 5H, HB7–11).

6.3.1.5 Herstellung von Cs[1- H_2N -12-*l-closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$]



Die Synthese von Cs[1- H_2N -12-*l-closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] erfolgte analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese.^[251] K[1- H_2N -*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] (2.00 g, 10.2 mmol) wurde in Acetonitril (100 mL) gelöst und mit Iodmonochlorid (3.63 g, 22.3 mmol), gelöst in Acetonitril (80 mL), versetzt. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei 60 °C gerührt und anschließend eine gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung zugegeben, bis eine vollständige Entfärbung zu beobachten war. Kaliumhydroxid (850 mg, 15.3 mmol) wurde hinzugefügt und das organische Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die wässrige Phase wurde mit Tetraethylammoniumhydroxid (14.9 mL, 20%

v/v, 20.4 mmol) versetzt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde in 10%iger Salzsäure (30 mL) gelöst und die wässrige Phase mit Diethylether (4 × 200 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck auf 50 mL eingeeengt und mit Cäsiumchlorid (3.77 g, 22.4 mmol) und Cäsiumcarbonat (7.30 g, 22.4 mmol), gelöst in wenig Wasser (5 mL), versetzt und 30 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde vollständig entfernt, der erhaltene Feststoff in THF (150 mL) gelöst, über Cäsiumcarbonat getrocknet und anschließend auf 10 mL eingeeengt. Anschließend wurde Chloroform (200 mL) hinzugegeben und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Produkt wurde im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.57 g (8.56 mmol, 84%) eines weißen Feststoffes (enthält ca. 15% des Isomers Cs[1-H₂N-7-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] bzgl. ¹¹B-NMR).

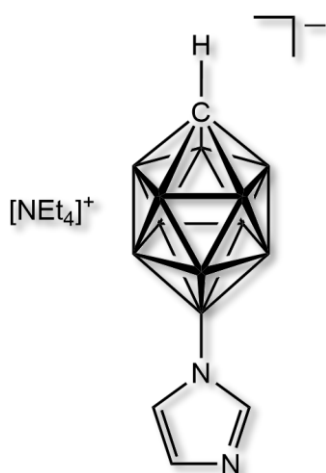
Charakterisierung:

¹¹B{¹H}-NMR (128.5 MHz, d₆-DMSO): δ = -12.8 (s, 10B, HB2-11), -21.3 ppm (s, 1B, B12).

¹H{¹¹B}-NMR (400.3 MHz, d₆-DMSO): δ = 2.28 (s, 1H, H₂N), 1.86 (s, 5H, HB7-11), 1.77 ppm (s, 5H, HB2-6).

6.3.2 Herstellung von imidazolyl-funktionalisierten Borclustern

6.3.2.1 Herstellung von $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$



In einem 250 ml Youngrohr wurde Imidazol (1.91 g, 28.1 mmol) vorgelegt und THF (50 mL) unter einer Argonatmosphäre zugegeben. *n*-Butyllithium (11.2 ml, 28.1 mmol, 2.5 M in Hexan) wurde innerhalb von 10 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden $\text{Cs}[12\text{-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (750 mg, 1.87 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (171 mg, 0.187 mmol) und CyJohnPhos (91.8 mg, 0.262 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht (16 Stunden) bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie überprüft. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (400 ml) versetzt und die organischen Bestandteile (THF und Hexan) durch Verwendung eines Rotationsverdampfers entfernt. Celite® (15 g) wurden zugegeben und die Suspension 15 Minuten gerührt. Die Suspension wurde durch ein Faltenfilter filtriert, der Filterrückstand in Dichlormethan (150 mL) gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zur organischen Phase wurde dest. Wasser (150 mL) gegeben, das Dichlormethan mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und die wässrige Phase abermals durch einen Faltenfilter filtriert. Der Rückstand wurde noch zwei weitere Mal wie beschrieben mit Dichlormethan und Wasser behandelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether ($6 \times 100\text{ mL}$) extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die etherische Phase wurde auf 50 mL eingengt, in einen 250mL-Rundkolben überführt, eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxid (420 mg, 7,48 mmol in 50 mL dest. H_2O) zugegeben und die organische Phase mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Nach Zugabe einer wässrigen $[\text{NEt}_4]\text{OH}$ -Lösung (2.7 ml, 3.74 mmol, 20% v/v) wurde der entstandene Niederschlag durch Filtration isoliert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 575 mg (1.70 mml, 91%) eines weißen feinen Feststoffs (enthält ca. 11% des Isomers $[\text{NEt}_4][7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ bzgl. ^{11}B -NMR).

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.1$ (s, 1B, NB12), -13.6 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137.0$ Hz, HB7–11), -17.5 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 151.9$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.24$ (s, 1H, HC_{lm2}), 6.79 und 6.69 (br, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{lm4} and HC_{lm5}), 3.44 (q, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.27$ Hz, NCH₂CH₃), 2.28 (s, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{cluster}), 1.83 (s, 5H, HB7–11), 1.69 (s, 5H, HB2–6), 1.36 ppm (m, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.26$ Hz, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.88$ Hz, NCH₂CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 140.4$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 201.7$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 2.9$ Hz, HC_{lm2}), 128.6 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 183.7$ Hz, HC_{lm4} oder HC_{lm5}), 122.6 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 185.5$ Hz, HC_{lm4} oder HC_{lm5}), 52.9 (t, 4C, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3.1$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 144.5$ Hz, NCH₂CH₃), 44.3 (s, 1C, HC_{cluster}), 7.6 ppm (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 129.1$ Hz, NCH₂CH₃).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -316.8$ (s, 1N, NEt₄), -201.2 (s, 1N, N_{lm1}) und -119.2 ppm (s, 1N, N_{lm3}).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₂H₃₄B₁₁N₃: C 42.47, H 10.10, N 12.38; gefunden: C 43.85, H 9.98, N 11.86.

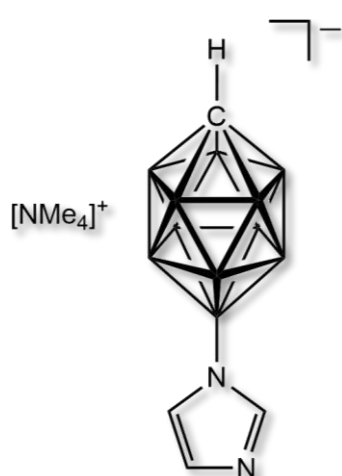
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3138$ cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3109 cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3100 cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3032 cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 2994 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2980 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2559 cm⁻¹ und 2529 cm⁻¹ (vs, B–H), 1695 cm⁻¹ (w, C=C / N=C), 1478 cm⁻¹ (s, C=C / N=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3139$ cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3110 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3103 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3035 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 2993 cm⁻¹ (s, H–C_{aliph.}), 2956 cm⁻¹ (s, H–C_{aliph.}), 2943 cm⁻¹ (s, H–C_{aliph.}), 2893 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2574 cm⁻¹ (vs, B–H), 2545 cm⁻¹ (vs, B–H), 2526 cm⁻¹ (vs, B–H), 1598 cm⁻¹ (vw, C=C / C=N), 1489 cm⁻¹ (m, C=C / C=N), 1460 cm⁻¹ (m, C=C / C=N).

MS (ESI positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für [C₈H₂₀N]⁺: 130(100), 131(9); gefunden: 130(100), 131(9).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für [C₄H₁₄B₁₁N₂]⁻: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 208(100), 209(100), 209(3), 210(81), 210(4), 211(29), 211(3); gefunden: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 209(100), 210(80), 210(4), 211(29), 211(3).

Schmelz- und Zersetzungspunkt: 216.3.

6.3.2.2 Herstellung von $[\text{NMe}_4][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ 

Die Reaktion wurde analog zur Synthese von $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ durchgeführt. Als Fällungsreagenz wurde eine wässrige Lösung aus $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ eingesetzt.

Eingesetzte Menge: Imidazol (3.81 g, 56.0 mmol), 75 mL THF, *n*-Butyllithium (22.4 ml, 56.0 mmol, 2.5 M in Hexan), $\text{Cs}[12\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (1.50 g, 3.73 mmol), Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (342 mg, 0.373 mmol), CyJohnPhos (183 mg, 0.512 mmol), Tetramethylammoniumchlorid (818 mg, 7.46 mmol).

Ausbeute: 1.06 g (2.80 mmol, 75%) eines weißen feinen Feststoffs (enthält ca. 12% des Isomers $[\text{NMe}_4][7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ bzgl. $^{11}\text{B-NMR}$).

Charakterisierung:

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.1$ (s, 1B, NB12), -13.7 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137.1$ Hz, HB7–11), -17.5 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 150.8$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.25$ (s, 1H, HC_{Im2}), 6.80 und 6.70 (br, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Im4} und HC_{Im5}), 3.39 (s, 12H, NCH₃), 2.28 (s, 1H, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Cluster}), 1.83 (s, 5H, HB7–11), 1.69 (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 140.4$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 202.0$ Hz, HC_{Im2}), 128.6 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 182.6$ Hz, HC_{Im4} / HC_{Im5}), 122.6 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 186.0$ Hz, HC_{Im4} / HC_{Im5}), 55.9 (s, 4C, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 4.1$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 145.2$ Hz, NCH₃) 44.3 ppm (s, 1C, HC_{Cluster}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -337.6$ (s, 1N, NMe₄), -200.9 (s, 1N, N_{Im1}) und -119.2 ppm (s, 1N, N_{Im3}).

Elementaranalyse: Berechnet für C₈H₂₆B₁₁N₃: C 33.92, H 9.25, N 14.84; gefunden: C 34.01, H 9.21, N 14.59.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3134$ cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3115 cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3054 cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3027 cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 2930–2860 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2554 cm⁻¹ (vs, B–H), 1727–1623 cm⁻¹ (vw, C=C), 1511–1414 cm⁻¹ (vw, C=C / N=C).

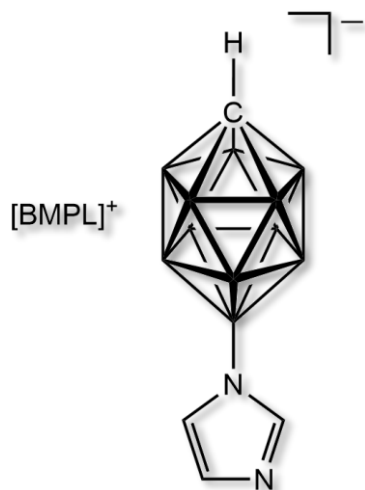
Raman: $\tilde{\nu} = 3155 \text{ cm}^{-1}$ (w, H-C_{Ar}), 3117 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3094 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3056 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3029 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 2977 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2952 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2919 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2814 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), $2567\text{--}2549 \text{ cm}^{-1}$ (vs, B-H), 1490 cm^{-1} (w, C=C / C=N).

MS (ESI positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) für [C₄H₁₂N]⁺ 74(100), 75(4); gefunden: 74(100), 75(5).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) für [C₄H₁₄B₁₁N₂]⁻: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 209(100), 209(3), 210(81), 210(4), 211(29), 211(3); gefunden: 205(4), 206(14), 207(40), 208(77), 209(100), 210(79), 209(3), 210(79), 210(4), 211(29), 211(4).

Schmelz- und Zersetzungspunkt: 230.0.

6.3.2.3 Herstellung von [BMPL][12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁]



In einem 250 mL Rundkolben wurde [NEt₄][12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] (480 mg, 1.41 mmol) in 10%iger HCl (50 mL) suspendiert, mit Diethylether (50 mL) überschichtet und 30 Minuten kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (6 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die organische Phase mit Hilfe eines Rotationsverdampfers auf 50 mL eingengt. Dest. H₂O (25 mL) und KOH (160 mg, 2.85 mmol) wurden zugegeben und die etherische Phase vollständig entfernt. Als Fällungsreagenz

wurde eine wässrige Lösung aus [BMPL]Cl (4.24 g, 754 mg) eingesetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 394 mg (1.12 mmol, 79%) eines weißen Feststoffs (enthält ca. 12% des Isomers [BMPL][7-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] bzgl. ¹¹B-NMR).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 3.1$ (s, 1B, NB12), -13.7 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137.2$ Hz, HB7–11), -17.5 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 151.6$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.26$ (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}2}$), 6.80 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 6.71 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 3.67 (m, 4H, $\text{H}_{\text{PL}2/5}$), 3.50 (t/t, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 8.52$ Hz, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 6.80$ Hz, $\text{HC}_{\text{Bu}1}$), 3.21 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Me}}$), 2.28 (m, 5H, $\text{H}_{\text{PL}3/4}$ und $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 1.88 (tt, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 8.06$ Hz, $\text{H}_{\text{Bu}2}$), 1.83 (s, 5H, $\text{HB}7-11$), 1.69 (s, 5H, $\text{HB}2-6$), 1.41 (sex, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 7.47$ Hz, $\text{HC}_{\text{Bu}3}$), 0.97 ppm (t, 3H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 7.38$ Hz, $\text{HC}_{\text{Bu}4}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 140.3$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 202.5$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}2}$), 128.5 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 183.0$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 122.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 185.4$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 65.2 (t, 2C, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) \approx 3.20$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 146.0$ Hz, $\text{C}_{\text{PL}2/5}$), 65.0 (t, 1C, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) \approx 2.96$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 150.0$ Hz, $\text{C}_{\text{Bu}1}$), 48.9 (t, 1C, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) \approx 4.05$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 144.6$ Hz, C_{Me}), 43.4 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 26.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 128.5$ Hz, $\text{C}_{\text{Bu}2}$), 22.4 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 121.9$ Hz, $\text{C}_{\text{PL}3/4}$), 20.4 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 127.2$ Hz, $\text{C}_{\text{Bu}3}$), 13.8 ppm (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 125.9$ Hz, $\text{C}_{\text{Bu}4}$).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -307.6$ (s, 1N, N_{PL}), -200.9 (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$), -120.2 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}3}$).

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{B}_{11}\text{N}_3$: C 44.43, H 9.75, N 11.96; gefunden: C 44.86, H 9.84, N 11.58.

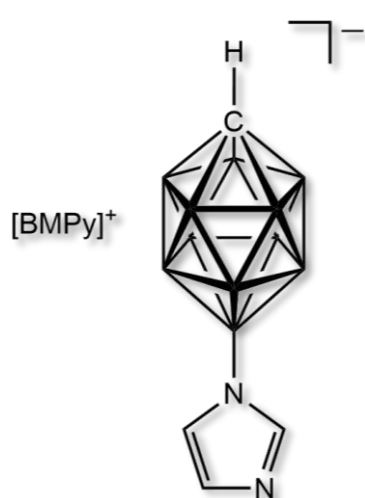
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3140$ cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3104 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3060 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2960–2874 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2565–2523 cm^{-1} (vs, B-H), 1686–1603 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1470 cm^{-1} (s, C=N / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3143$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3106 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3062 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3031–2874 cm^{-1} (br, H-C_{Ar} / H-C_{aliph.}), 2582 cm^{-1} (vs, B-H), 2531 cm^{-1} (vs, B-H), 1494 cm^{-1} (m, C=N / C=C), 1453 cm^{-1} (m, C=N / C=C).

MS (ESI positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) für $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$: 142(100), 143(10); gefunden: 142(100), 143(10).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_{11}\text{N}_2]^-$: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 208(100), 209(100), 209(3), 210(81), 210(4), 211(29), 211(3); gefunden: 205(4), 206(14), 207(39), 208(76), 209(100), 210(79), 211(30), 211(3).

Schmelz- und Zersetzungspunkt: 138.2 °C.

6.3.2.4 Herstellung von [BMPy][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]

Die Umsalzung wurde analog zur Synthese von [BMPy][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] durchgeführt. Als Fällungsreagenz wurde eine wässrige Lösung aus [BMPy]Cl eingesetzt.

Eingesetzte Menge: [NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (480 mg, 1.41 mmol), 10%ige Salzsäure (50 mL), Cäsiumcarbonat (916 mg, 2.82 mmol), [BMPy]Cl (788 mg, 4.24 mmol).

Anmerkung: Gegenüber der Fällung mit [BMPL]Cl darf bei [BMPy]Cl keine starke Base wie KOH eingesetzt werden, da es sonst zur basenkatalysierten aromatischen Kupplung kommt.

Ausbeute: 237 mg (0.223 mmol, 62%) eines weißen Feststoffs (enthält ca. 12% des Isomers Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] bzgl. ¹¹B-NMR).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.1 (s, 1B, NB12), -13.7 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 137.2 Hz, HB7–11), -17.5 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 151.6 Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.97 (d, 2H, ³J(¹H,¹H) = 6.66 Hz, H_{Py}2/6), 8.03 (d, 2H, ³J(¹H,¹H) = 6.21 Hz, H_{Py}3/5), 7.25 (s, 1H, HC_{Im}2), 6.80 (br, 1H, ³J(¹H,¹H) nicht aufgelöst, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 6.70 (br, 1H, ³J(¹H,¹H) nicht aufgelöst, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 4.72 (t, 2H, ³J(¹H,¹H) \approx 7.53 Hz, HC_{Bu}1), 2.71 (s, 3H, H₃C_{Me}), 2.27 (q, 1H, ³J(¹³C,¹H) = 3.53 Hz, HC_{Cluster}), 2.06 (tt, 2H, ³J(¹H,¹H) \approx 7.56 Hz, H_{Bu}2), 1.81 (s, 5H, HB7–11), 1.68 (s, 5H, HB2–6), 1.42 (sex, 2H, ³J(¹H,¹H) \approx 7.67 Hz, HC_{Bu}3), 0.96 ppm (t, 3H, ³J(¹H,¹H) \approx 7.38 Hz, HC_{Bu}4).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 160.6 (s, 1C, C_{Py}4), 144.5 (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 188.4 Hz, C_{Py}2/6), 140.3 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 202.4 Hz, HC_{Im}2), 129.7 (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 171.1 Hz, C_{Py}3/5), 128.5 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 183.9 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 122.6 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 186.5 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 61.7 (s, 1C, ¹J(¹⁵N,¹H) nicht aufgelöst, ¹J(¹³C,¹H) \approx 144.8 Hz, C_{Bu}1), 44.3 (s, 1C, HC_{Cluster}), 33.8 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 130.3 Hz, C_{Bu}2), 22.0 (s, 1C, ¹J(¹⁵N,¹H) nicht aufgelöst, ¹J(¹³C,¹H) \approx 130.0 Hz, C_{Me}), 19.9 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 126.0 Hz, C_{Bu}3), 13.7 ppm (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 125.5 Hz, C_{Bu}4).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -172.8$ (s, 1N, \mathbf{N}_{Py}), -201.0 (s, 1N, $\mathbf{N}_{\text{Im}1}$), -120.2 ppm (s, 1N, $\mathbf{N}_{\text{Im}3}$).

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_{11}\text{N}_3$: C 46.80, H 8.42, N 11.69; gefunden: C 46.79, H 8.48, N 11.26.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3112$ cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3064 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3046 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3005 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2960 – 2874 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2527 cm^{-1} (vs, B-H), 1687 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1642 cm^{-1} (s, C=N / C=C), 1519 cm^{-1} (m, C=N / C=C), 1472 cm^{-1} (s, C=N / C=C).

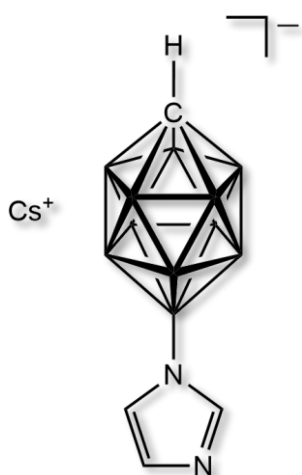
Raman: $\tilde{\nu} = 3137$ cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3112 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3085 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3068 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 2998 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2964 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2925 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2877 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2580 – 2535 cm^{-1} (vs, B-H), 1674 cm^{-1} (m, C=N / C=C), 1547 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1490 cm^{-1} (m, C=N / C=C).

MS (ESI positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) für $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}]^+$: 150(100), 151(11); gefunden: 150(100), 151(11).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_{11}\text{N}_2]^-$: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 208(100), 209(100), 209(3), 210(81), 210(4), 211(29), 211(3); gefunden: 205(4), 206(14), 207(38), 208(77), 209(100), (209(3), 210(81), 210(4), 211(28), 211(3).

Schmelz- und Zersetzungspunkt: 115.4 °C.

6.3.2.5 Herstellung von $\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$



$[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (235 mg, 0.693 mmol) wurde in Salzsäure (50 ml, 10% v/v) suspendiert, Diethylether (50 ml) wurde zugegeben und die Mischung 1 Stunde gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck eingeeengt. CsOH (260 mg, 2.48 mmol, gelöst in wenig Wasser) wurde zugegeben und 30 Minuten gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der

Rückstand mit Aceton (3 × 50 ml) extrahiert, mit Cäsiumcarbonat getrocknet, filtriert und das

Lösemittel unter vermindertem Druck auf 5 mL eingengt. Durch Zugabe von CHCl_3 (150 mL) fiel ein Feststoff aus, welcher filtriert und im Feinvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 210 mg (0.614 mmol, 89%) eines weißen Feststoffs (enthält ca. 12% des Isomers Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] bzgl. ¹¹B-NMR).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 3.1$ (s, 1B, NB12), -13.6 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137.2$ Hz, HB7–11), -17.5 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 151.6$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 7.25$ (s, 1H, HC_{im2}), 6.79 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{im5}), 6.68 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{im4}), 2.27 (s, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 2.80$ Hz, HC_{cluster}), 1.83 (s, 5H, HB7–11), 1.69 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 139.5$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 202.7$ Hz, HC_{im2}), 127.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 184.3$ Hz, HC_{im4}), und 121.7 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 185.5$ Hz, HC_{im5}), 43.4 ppm (s, 1C, HC_{cluster}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = -201.0$ (s, 1N, N_{im1}), -118.7 ppm (s, 1N, N_{im3}).

Elementaranalyse: Berechnet für C₄H₁₄B₁₁CsN₂: C 14.05, H 4.13, N 8.19; gefunden: C 14.91, H 4.24, N 7.62.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3139$ cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3109 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3066 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 2545 cm⁻¹ (vs, B-H), 1697 cm⁻¹ (w, C=N / C=C), 1472 cm⁻¹ (s, C=N / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3138$ cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3109 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3066 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 2957 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2594–2541 cm⁻¹ (vs, B-H), 1546 cm⁻¹ (w, C=N / C=C).

MS (ESI positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für Cs⁺: 133(100); gefunden: 133(100).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für [C₄H₁₄B₁₁N₂]⁻: 206(13), 207(37), 208(75), 208(100), 209(100), 210(81), 211(29); gefunden: 206(14), 207(39), 208(75), 209(100), 210(79), 210(3), 211(29).

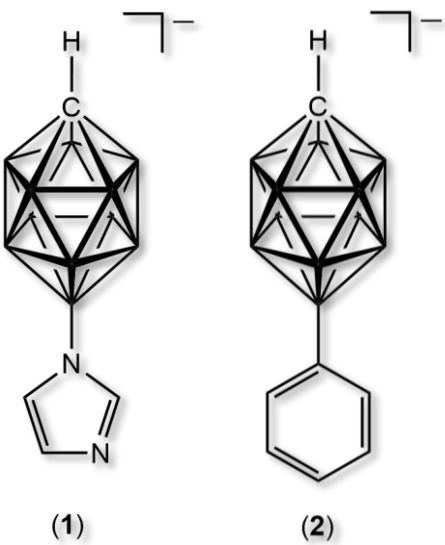
Schmelzpunkt: 312.5 °C.

6.3.2.6 Herstellung von isomerenreinem [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻

Methode 1:

In einem Young-NMR wurden isomerenreines 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (27.5 mg, 0.0795 mmol) mit Imidazol (81.2 mg, 1.19 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei 55 °C 18 Stunden geheizt. Das Produkt konnte NMR-spektroskopisch und mittels ESI-MS (negativ) nachgewiesen werden.

Umsetzung: 42% [12-Imidazol-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ und 58% [12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻.

Detektierte Produkte:	ESI-MS <i>m/z</i> (Isotopenhäufigkeit > 10):		
	(1)	(2)	
 <p>(1) (2)</p>	ber.	209.22 (100), 210.22 (81), 208.23 (75), 207.23 (37), 211.22 (29), 206.24 (13)	219.23 (100), 220.23 (81), 218.24 (75), 217.24 (37), 221.23 (30), 216.25 (13)
	gef.	209.23 (100), 210.22 (79), 208.23 (76), 207.23 (39), 211.22 (29), 206.24 (13)	219.23 (100), 220.23 (78), 218.24 (73), 217.24 (39), 221.23 (29), 216.25 (13)

Detektierte Nebenprodukte (Isotopenhäufigkeit = 100):

[12-(Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₀)⁻: berechnet für C₇H₁₅B₁₁I: 345.13(100); gefunden: 345.13(100).

Unbekannte Nebenprodukte: gefunden: 255.22(100) und 352.42(100).

Charakterisierung:

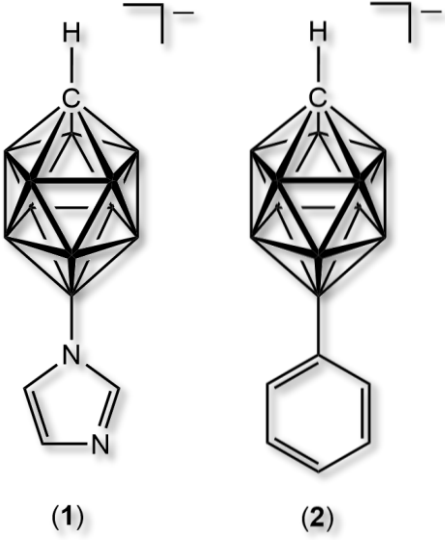
¹¹B-NMR (128.49 MHz, (CD₃)₂CO): *H*[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]: δ = 1.6 (s, 1B, HImB), -14.2 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 165 Hz, HB7-11), -17.5 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 130 Hz, HB2-6).

[12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻: δ = 2.7 (s, 1B, PhB), -12.8 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 150 Hz, HB7-11), -16.7 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 134 Hz, HB2-6).

Methode 2:

In einem 20 mL Vial wurden isomerenreines 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (105 mg, 0.303 mmol) mit Imidazol (1.03 g, 15.2 mmol) bei 100 °C 96 Stunden gerührt. Das Produkt konnte NMR-spektroskopisch und mittels ESI-MS (negativ) nachgewiesen werden.

Umsetzung: 57% [12-Imidazol-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ und 43% [12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻.

Detektierte Produkte:	ESI-MS <i>m/z</i> (Isotopenhäufigkeit > 10):	
	(1)	(2)
 <p>(1) (2)</p>	ber.	209.22 (100), 219.23 (100), 210.22 (81), 220.23 (81), 208.23 (75), 218.24 (75), 207.23 (37), 217.24 (37), 211.22 (29), 221.23 (30), 206.24 (13)
	gef.	209.23 (100), 219.23 (100), 210.22 (79), 218.24 (79), 208.23 (73), 220.23 (79), 207.23 (38), 217.24 (36), 211.22 (29), 221.23 (27), 206.24 (13) 216.25 (13)

Detektierte Nebenprodukte (Isotopenhäufigkeit = 100):

[12-(Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₀)⁻: berechnet für C₇H₁₅B₁₁I: 345.13(100); gefunden: 345.13(100).

Abtrennung des Nebenproduktes: Das Lösemittel wurde entfernt und das Rohprodukt zunächst als Gemisch aus 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ / H[12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] isoliert. Hierbei wurde analog zu der Isolierung von 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ verfahren (siehe Kapitel 6.3.2.8). Das Rohprodukt (110 mg) wurde mit einem DCM/Hexan-Gemisch (90/10, v/v) säulenchromatographisch getrennt. 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wurde in Diethylether (10 mL) gelöst, Cäsiumcarbonat (455 mg, 1.444 mmol, gelöst in wenig dest. H₂O) und Cäsiumchlorid (235 mg, 1.444 mmol, gelöst in wenig dest. H₂O) zugegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, Aceton (250 mL) zugegeben und über Cäsiumcarbonat getrocknet. Anschließend

wurde das Aceton entfernt, der Rückstand in wenig Diethylether aufgenommen und eine Kaliumhydroxid-Lösung (200 mg, 3.56 mmol, gelöst in 30 mL dest. H₂O) zugegeben. Der Ether wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt, das Produkt durch Zugabe von [NEt₄]OH (0.5 mL, 0.683 mmol) ausgefällt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 89.2 mg (0.263 mmol, 37%) eines feinen weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.1 (s, 1B, NB₁₂), -13.6 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 138.2 Hz, HB₇₋₁₁), -17.5 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 152.6 Hz, HB₂₋₆).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.25 (s, 1H, HC_{im2}), 6.80 und 6.70 (br, 2H, ³J(¹H,¹H) nicht aufgelöst, HC_{im4} and HC_{im5}), 3.43 (q, 8H, ³J(¹H,¹H) = 7.27 Hz, NCH₂CH₃), 2.28 (s, 1H, ³J(¹H,¹H) = 3.56 Hz, HC_{cluster}), 1.83 (s, 5H, HB₇₋₁₁), 1.69 (s, 5H, HB₂₋₆) 1.36 ppm (m, 12H, ³J(¹H,¹H) = 7.27 Hz, ²J(¹H,¹H) = 1.89 Hz, NCH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 140.4 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 202.7 Hz, HC_{im2}), 128.6 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 183.2 Hz, HC_{im4} oder HC_{im5}), 122.6 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 186.0 Hz, HC_{im4} oder HC_{im5}), 53.0 (t, 4C, ¹J(¹⁵N,¹³C) = 3.1 Hz, ¹J(¹³C,¹H) \approx 143.8 Hz, NCH₂CH₃), 44.3 (s, 1C, HC_{cluster}), 7.6 ppm (s, 4C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 129.1 Hz, NCH₂CH₃).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -316.6 (s, 1N, NEt₄), -200.8 (s, 1N, N_{im1}) und -120.4 ppm (s, 1N, N_{im3}).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₂H₃₄B₁₁N₃: C 42.47, H 10.10, N 12.38; gefunden: C 43.76, H 10.15, N 11.57.

MS (ESI positiv): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für [C₈H₂₀N]⁺: 130(100), 131(9); gefunden: 130 (100), 131 (9).

MS (ESI negativ): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für [C₄H₁₄B₁₁N₂]⁻: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 209(100), 209(3), 210(81), 210(4), 211(29), 211(3); gefunden: 205(4), 206(14), 207(39), 208(75), 209(100), 210(80), 210(3), 211(29), 211(3).

Methode 3:

In einem 20 mL Vial wurden isomerenreines 12-Phi-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (150 mg, 0.433 mmol) mit Trimethylsilylimidazol (3.0 mL, 20.3 mmol) bei 55 °C 72 Stunden gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch überprüft. Es wurde langsam eine wässrig alkalische

Lösung aus Kaliumhydroxid zugegeben, bis keine Reaktion mehr beobachtet werden konnte. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck vollständig entfernt, der Rückstand in Diethylether gelöst und eine wässrige Lösung aus Kaliumhydroxid (100 mg, 1.78 mmol, gelöst in 25 mL dest. H₂O) zugegeben. Der Diethylether wurde vollständig entfernt und das Produkt durch Zugabe von [NEt₄]OH (0.6 mL, 0.820 mmol) ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Das Rohprodukt (111.3 mg, enthält 6% des Nebenprodukts [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻) wurde in 10%ige Salzsäure (25 mL) und Diethylether (25 mL) suspendiert und eine Stunde bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 30 mL) extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vollständig entfernt, der Rückstand in wenig Aceton gelöst, eine Kaliumhydroxid-Lösung (200 mg, 3.56 mmol, gelöst in 30 mL dest. H₂O) zugegeben und das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die HCl-Route wurde ein zweites Mal durchgeführt. Das anschließend erhaltene Rohprodukt 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (38.4 mg, 0.183 mmol) wurde in einer Kaliumhydroxid-Lösung (200 mg, 3.56 mmol, gelöst in 30 mL dest. H₂O) und Diethylether (15 mL) suspendiert und 1 Stunde gerührt. Der Ether wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt, das Produkt durch Zugabe von [NEt₄]OH (0.5 mL, 0.683 mmol) ausgefällt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50.1 mg (0.148 mmol, 45%) eines feinen weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.1 (s, 1B, NB12), -13.6 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 138.3 Hz, HB7–11), -17.5 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 152.7 Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.25 (s, 1H, HC_{Im}2), 6.79 und 6.69 (br, 2H, ³J(¹H,¹H) nicht aufgelöst, HC_{Im}4 and HC_{Im}5), 3.44 (q, 8H, ³J(¹H,¹H) = 7.27 Hz, NCH₂CH₃), 2.28 (s, 1H, ³J(¹H,¹H) = 3.33 Hz, HC_{Cluster}), 1.83 (s, 5H, HB7–11), 1.69 (s, 5H, HB2–6) 1.36 ppm (m, 12H, ³J(¹H,¹H) = 7.26 Hz, ²J(¹H,¹H) = 1.82 Hz, NCH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 140.4 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 202.5 Hz, HC_{Im}2), 128.6 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 183.6 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 122.6 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 185.5 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 53.0 (t, 4C, ¹J(¹⁵N,¹³C) = 3.1 Hz, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 144.0 Hz, NCH₂CH₃) 44.3 (s, 1C, HC_{Cluster}), 7.6 ppm (s, 4C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 128.2 Hz, NCH₂CH₃).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -316.2$ (s, 1N, NEt_4), -200.8 (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$), -119.5 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}3}$).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{B}_{11}\text{N}_3$: C 42.47, H 10.10, N 12.38; gefunden: C 42.24, H 10.32, N 12.03.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3139$ cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3110 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3101 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3033 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3009 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 2997 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2981 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2952 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2925 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2888 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2851 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2561 – 2530 cm^{-1} (vs, B–H), 1695 cm^{-1} (w, C=C, N=C), 1670 – 1502 cm^{-1} (w, C=C, N=C), 1479 cm^{-1} (vs, C=C, C=N).

Raman: $\tilde{\nu} = 3140$ cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3110 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3102 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3035 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 2993 cm^{-1} (s, H-C_{aliph.}), 2956 cm^{-1} (s, H-C_{aliph.}), 2942 cm^{-1} (s, H-C_{aliph.}), 2893 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2574 cm^{-1} (vs, B–H), 2546 cm^{-1} (vs, B–H), 2526 cm^{-1} (vs, B–H), 1598 cm^{-1} (s, C=C / C=N), 1489 cm^{-1} (s, C=C / C=N), 1460 cm^{-1} (s, C=C / C=N).

MS (ESI positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}]^+$: 130(100), 131(9); gefunden: 130 (100), 131 (9).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_{11}\text{N}_2]^-$: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 209(100), 209(3), 210(81), 210(4), 211(29), 211(3); gefunden: 205(4), 206(14), 207(38), 208(75), 209(100), 210(80), 210(3), 211(28), 211(3).

Schmelz- und Zersetzungsbereich: 118–219 °C.

Methode 4:

Als Startmaterial wurde isomerenreines Cs[12-*l*-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] eingesetzt. Die Reaktion wurde analog zur Synthese von $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-}i\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (s. Kapitel 6.3.2.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: Imidazol (257 mg, 3,77 mmol), 5 mL THF, *n*-Butyllithium (1.51 ml, 3.77 mmol, 2.5 M in Hexan), isomerenreines Cs[12-*l*-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (100 mg, 3.73 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (22.8 mg, 0.0249 mmol), CyJohnPhos (12.2 mg, 0.0348 mmol), Tetraethylammoniumhydroxid (0.36 mL, 0.498 mmol, 35% w/w).

Eingesetzte Mengen zur Aufarbeitung: dest. H₂O (150 mL), DCM / H₂O (3 × je 50 mL), Et₂O (6 × 50 mL).

Ausbeute: 62.3 mg (0.184 ml, 74%) eines weißen feinen Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.1$ (s, 1B, NB12), -13.6 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 138.4$ Hz, HB7–11), -17.5 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 152.6$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.24$ (s, 1H, HC_{lm2}), 6.79 und 6.69 (br, 2H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{lm4} and HC_{lm5}), 3.43 (q, 8H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.27$ Hz, NCH₂CH₃), 2.28 (s, 1H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 3.33$ Hz, HC_{cluster}), 1.83 (s, 5H, HB7–11), 1.69 (s, 5H, HB2–6) 1.36 ppm (m, 12H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.25$ Hz, $^2J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.84$ Hz, NCH₂CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 140.4$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 202.2$ Hz, HC_{lm2}), 128.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 185.4$ Hz, HC_{lm4} oder HC_{lm5}), 122.5 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 183.0$ Hz, HC_{lm4} oder HC_{lm5}), 52.9 (t, 4C, $^1J(^{15}\text{N},^{13}\text{C}) = 3.1$ Hz, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 144.6$ Hz, NCH₂CH₃) 44.3 (s, 1C, HC_{cluster}), 7.6 ppm (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 128.5$ Hz, NCH₂CH₃).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -317.0$ (s, 1N, NEt₄), -201.2 (s, 1N, N_{lm1}), -119.2 ppm (s, 1N, N_{lm3}).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₂H₃₄B₁₁N₃: C 42.47, H 10.10, N 12.38; gefunden: C 42.62, H 10.17, N 12.01.

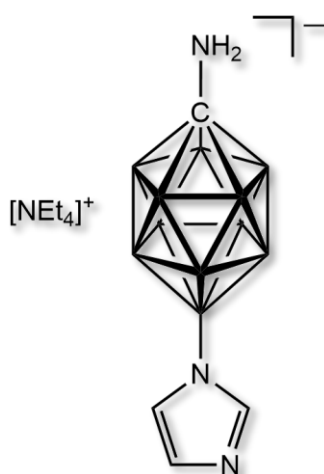
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3139$ cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3108 cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3099 cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3033 cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 3008 cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 2996 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2981 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2562–2528 cm⁻¹ (vs, B–H), 1694 cm⁻¹ (w, N=C), 1693 cm⁻¹ (w, N=C), 1478 cm⁻¹ (vs, C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3140$ cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 3110 cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 3102 cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 3035 cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 2993 cm⁻¹ (s, H–C_{aliph.}), 2956 cm⁻¹ (s, H–C_{aliph.}), 2942 cm⁻¹ (s, H–C_{aliph.}), 2893 cm⁻¹ (m, H–C_{aliph.}), 2574 cm⁻¹ (vs, B–H), 2546 cm⁻¹ (vs, B–H), 2526 cm⁻¹ (vs, B–H), 1600 cm⁻¹ (vw, C=C / C=N), 1489 cm⁻¹ (s, C=C / C=N), 1460 cm⁻¹ (s, C=C / C=N).

MS (ESI positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für [C₈H₂₀N]⁺: 130(100), 131(9); gefunden: 130 (100), 131 (9).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für [C₄H₁₄B₁₁N₂]⁻: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 208(100), 209(100), 209(3), 210(81), 210(4), 211(29), 211(3); gefunden: 205(4), 206(14), 207(39), 208(76), 209(100), 210(81), 210(4), 211(30), 211(3).

Schmelz- und Zersetzungsbereich: 122–220 °C.

6.3.2.7 Herstellung von $[\text{NEt}_4][1\text{-H}_2\text{N-12-Imidazolyl-}i\text{-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ 

Die Reaktion wurde analog zur Synthese von $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-}i\text{-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (s. Kapitel 6.3.2.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: Imidazol (2.55 g, 37.5 mmol), 50 mL THF, *n*-Butyllithium (15.0 ml, 37.5 mmol, 2.5 M in Hexan), $\text{Cs}[1\text{-H}_2\text{N-12-}i\text{-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (1.04 g, 2.49 mmol), Tris(dibenzylidenacetone)-dipalladium(0) (228 mg, 0.249 mmol), CyJohnPhos (122 mg, 0.349 mmol), Tetraethylammoniumhydroxid (3.6 mL, 0.492 mmol, 35% w/w).

Ausbeute: 602 mg (1.70 mmol, 68%) eines weißen Feststoffs (enthält ca. 11% des Isomers $[\text{NEt}_4][1\text{-H}_2\text{N-7-Imidazolyl-}i\text{-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$ bzgl. $^{11}\text{B-NMR}$).

Charakterisierung:

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -1.7$ (s, 1B, NB_{12}), -13.8 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 142.1$ Hz, HB_{2-6}), -14.7 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 142.1$ Hz, HB_{7-11}).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.11$ (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}2}$), 6.67 (br, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ und $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 3.18 (q, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.22$ Hz, NCH_2CH_3), 2.42 (s, 2H, $\text{H}_2\text{NC}_{\text{Cluster}}$), 1.92 (s, 5H, HB_{2-6}), 1.68 (s, 5H, HB_{7-11}) 1.16 ppm (m, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.23$ Hz, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.75$ Hz, NCH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 139.5$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 202.9$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}2}$), 127.8 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 184.6$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 122.2 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 184.9$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 78.7 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 51.4 (t, 4C, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 145.4$ Hz, NCH_2CH_3), 7.1 ppm (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 128.2$ Hz, NCH_2CH_3).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -316.7$ (s, 1N, NEt_4), -204.2 (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$), -119.2 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}3}$).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{B}_{11}\text{N}_3$: C 40.67, H 9.96, N 15.81; gefunden: C 36.59, H 8.88, N 14.57.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3374$ cm^{-1} (vw, H–N), 3355 cm^{-1} (w, H–N), 3294 cm^{-1} (w, H–N), 3268 cm^{-1} (w, H– C_{Ar}), 3154 cm^{-1} (m, H– C_{Ar}), 3107 cm^{-1} (w, H– C_{Ar}), 3006 cm^{-1} (w, H– $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2982 cm^{-1} (m, H– $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2950 cm^{-1} (w, H– $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2524 cm^{-1} (vs, B–H), 1694 cm^{-1} (w, N=C / C=C), 1605 cm^{-1} (w,

N=C / C=C), 1585 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1567 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1534 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1475 cm⁻¹ (vs, N=C / C=C), 1450 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1437 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1391 cm⁻¹ (s, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3171 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3142 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3108 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 2993 cm⁻¹ (s, H-C_{aliph.}), 2943 cm⁻¹ (s, H-C_{aliph.}), 2894 cm⁻¹ (s, H-C_{aliph.}), 2771–2750 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2572 cm⁻¹ (vs, B-H), 1601 cm⁻¹ (vw, C=C / C=N), 1488 cm⁻¹ (s, C=C / C=N), 1461 cm⁻¹ (s, C=C / C=N).

MS (ESI positiv): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für [C₈H₂₀N]⁺: 130(100), 131(9); gefunden: 130 (100), 131 (9).

MS (ESI negativ): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für [C₄H₁₅B₁₁N₃]⁻: 220(3), 221(13), 222(37), 223(75), 224(100), 224(3), 225(81), 225(4), 226(29), 226(3); gefunden: 220(3), 221(13), 222(38), 223(75), 224(100), 225(79), 226(30), 226(3).

Schmelz- und Zersetzungsbereich: 191–216 °C.

6.3.2.8 Herstellung von 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·(Aceton)_{0.5}



In einem 100 mL Rundkolben wurde [NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (104 mg, 0.306 mmol) in 10%ige Salzsäure (25 mL) suspendiert, mit Diethylether (25 mL) überschichtet und bei Raumtemperatur 1 Stunde kräftig gerührt. Das Ende der Reaktion wurde mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie detektiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 25 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Aceton (5 mL) wurde zugegeben. Wasser (30 mL) wurde zugegeben und das Aceton mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Nach 30 Minuten Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 49,1 mg (0,234 mmol, 79%) eines weißen Feststoffes (enthält ca. 11% des Isomers 7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ bzgl. ¹¹B-NMR).

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (128.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.5$ (s, 1B, NB12), -13.8 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.4$ Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 155.0$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.40 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 12.90$ (t, 1H, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 63.4$ Hz, HN), 8.45 (br, 1H, HC_{im}2), 7.45 (br, 1H, HC_{im}4), 7.28 (br, 1H, HC_{im}5), 2.48 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.36$ Hz, HC_{cluster}), 1.87 (s, 5H, HB7–11), 1.78 ppm (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 136.7$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 220.6$ Hz, HC_{im}2), 125.1 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 201.2$ Hz, HC_{im}5), 120.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{im}4), 46.1 (s, 1C, HC_{cluster}), 35.9 ppm (s, 1C, NCH₃).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -209.0$ (s, 1N, N_{im}3), -199.6 ppm (s, 1N, N_{im}1).

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_{11}\text{N}_2 \cdot (\text{Me}_2\text{CO})_{0.5}$: C 27.74, H 7.20, N 11.76; gefunden: C 26.44, H 7.05, N 11.01.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3415$ cm^{-1} (b, O=C), 3368 cm^{-1} (b, H-N), 3168 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3144 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3059 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2961 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2926 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2586–2523 cm^{-1} (vs, B-H), 1705 cm^{-1} (m, O=C), 1615 cm^{-1} (w, C=C), 1586 cm^{-1} und 1527 cm^{-1} (m, N=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3172$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3150 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3061 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2966 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2907 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2600–2527 cm^{-1} (vs, B-H), 1546 cm^{-1} (w, C=C / C=N).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_{11}\text{N}_2$: 206(3), 207(13), 208(37), 209(75), 210(100), 210(3), 211(81), 211(4), 212(29), 212(3); gefunden: 206(3), 207(14), 208(39), 209(76), 210(100), 210(3), 211(79), 211(4), 212(28), 212(3).

Schmelzpunkt: 257.8 °C.

6.3.2.9 Herstellung von isomerenreinem X-(3-H-Imidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ (X = 7, 12)

Allgemeine Versuchsvorschrift zur Herstellung von X-(3-H-Imidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ (X = 7, 12): In einem Young-Rohr wurde isomerenreines X-Phi-closo-1-CB₁₁H₁₁ (X = 7, 12) vorgelegt und 1-(Me₃Si)-Imidazol zugegeben, bis der Cluster vollständig gelöst war. Die Reaktionslösung wurde bei 55 °C 1–4 Tage gerührt. Anschließend wurde vorsichtig 10%ige Salzsäure zugegeben, bis keine Reaktion mehr beobachtet werden konnte. Das Lösemittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vollständig entfernt, der Destillationsrückstand in Aceton (50 mL) gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und die organische Phase auf 5 mL

eingengt. 10%ige Salzsäure (25 mL) wurde zugegeben, das Aceton unter vermindertem Druck vollständig entfernt und die wässrige Phase zur Vervollständigung der Fällung in den Kühlschrank (2–5 °C) gestellt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Eingesetzte Menge: 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (268 mg, 0.775 mmol), 1-(Me₃Si)-Imidazol (4 mL).

Ausbeute: 149 mg (0.707 mmol, 91%) eines weißen Feststoffes (enthält ca. 3% des Nebenprodukts [12-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ bzgl. ¹¹B-NMR).

Aufreinigung:

Methode 1: Das Rohprodukt (120 mg, 0.571 mmol) wurde erneut in 10%ige Salzsäure (25 mL) und Diethylether (25 mL) suspendiert, 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt und der Rückstand in Aceton (50 mL) aufgenommen. Das Aceton wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers auf 5 mL eingengt, 10%ige Salzsäure (25 mL) zugegeben und die restlichen organischen Bestandteile vollständig entfernt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 95.5 mg (0.454 mmol, 80%) eines weißen Feststoffes.

Methode 2: Das Rohprodukt wurde in Aceton (20 mL) gelöst, Celite® (6 g) zugegeben und das Aceton mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Feststoff wurde anschließend in einen Säulenaufsatz überführt und mit einem DCM/Hexan-Gemisch (90/10, v/v) säulenchromatographisch getrennt. Das Lösemittel wurde vollständig entfernt und 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als weißer Feststoff erhalten.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (128.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 1B, NB12), -13.8 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 140.1 Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 155.1 Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.40 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 12.90$ (t, 1N, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) \approx 62.0$ Hz, HN), 8.45 (br, 1H, $\text{HC}_{\text{im}2}$), 7.54 (br, 1H, $\text{HC}_{\text{im}4}$), 7.28 (br, 1H, $\text{HC}_{\text{im}5}$), 2.48 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.54$ Hz, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 1.87 (s, 5H, HB7–11), 1.78 ppm (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 136.5$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 218.5$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}2}$), 125.1 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 201.5$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}5}$), 120.1 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{im}4}$), 46.3 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 35.9 ppm (s, 1C, NCH_3).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -210.1$ (s, 1N, $\text{N}_{\text{im}3}$), -190.9 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{im}1}$).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_{11}\text{N}_2$: 206(3), 207(13), 208(37), 209(75), 210(100), 210(3), 211(81), 211(4), 212(29), 212(3); gefunden: 206(3), 207(13), 208(37), 209(75), 210(100), 210(13), 211(78), 211(3), 212(28).

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C 22.87, H 7.20, N 13.33; gefunden: C 23.56, H 7.68, N 12.45.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3420$ cm^{-1} (b, O=C), 3368 cm^{-1} (b, H-N), 3168 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3144 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 3079 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3060 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2980 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2959 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2923 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2852 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2587–2522 cm^{-1} (vs, B–H), 1722–1690 cm^{-1} (m, O=C), 1615 cm^{-1} (w, C=C / N=C), 1558 cm^{-1} (s, C=C / N=C), 1527 cm^{-1} (s, C=C / N=C), 1430 cm^{-1} (m, C=C / N=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3373$ cm^{-1} (vw, H-N), 3172 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3151 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3064 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 2600 cm^{-1} (vs, B–H), 2572 cm^{-1} (vs, B–H), 2557 cm^{-1} (vs, B–H), 2526 cm^{-1} (vs, B–H), 1563 cm^{-1} (m, C=C / N=C), 1528 cm^{-1} (m, C=C / N=C), 1433 cm^{-1} (s, C=C / N=C).

Schmelzpunkt: 281.2 °C.

7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Eingesetzte Menge: 7-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (180 mg, 0.520 mmol), 1-(Me₃Si)-Imidazol (35 mL).

Ausbeute: 68.2 mg (0.325 mmol, 62%) eines weißen Feststoffes (enthält ca. 3% des Nebenprodukts [7-Phenyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁][−] bzgl. ^{11}B -NMR).

Abtrennung vom Nebenprodukt: Es wurde analog zur Aufreinigungsmethode von 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (s. Kapitel 6.3.2.9, Methode 2) verfahren und 7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als weißer Feststoff erhalten. Es konnte eine Reinheit von 100% bzgl. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR erreicht werden.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (128.43 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -2.8$ (s, 1B, NB7), -6.6 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 138.9$ Hz, HB12), -13.1 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.5$ Hz, HB8+11), -13.7 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.5$ Hz, HB9+10), -16.7 (d, 4B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 154.5$ Hz, HB2+3 und HB4+6), -19.8 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 154.3$ Hz, HB5).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.30 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 13.02$ (t, 1H, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 60.2$ Hz, HN), 8.65 (br, 1H, HC_{im2}), 7.62 (br, 1H, HC_{im4}), 7.45 (br, 1H, HC_{im5}), 2.61 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.8$ Hz, HC_{cluster}), 2.10 (s, 2H, HB2+3 oder HB4+6), 2.07 (s, 1H, HB12), 1.87 (s, 2H, HB8+11), 1.77 (s, 2H, HB2+3 oder HB4+6), 1.69 ppm (s, 3H, HB5, HB9+10).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.65 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 136.8$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 219.3$ Hz, HC_{im2}), 125.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 203.4$ Hz, HC_{im5}), 120.1 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 204.3$ Hz, HC_{im4}), 50.7 (s, 1C, HC_{cluster}), 36.0 ppm (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, NCH₃).

^{15}N -NMR (40.58 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -209.4$ (s, 1N, HN_{im3}), -193.7 ppm (1N, N_{im1}).

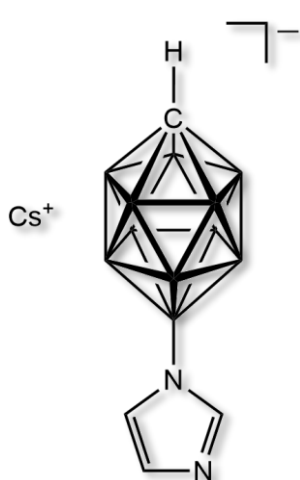
Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_{11}\text{N}_2 \cdot (\text{Me}_2\text{CO})_{0.5}$: C 27.74, H 7.19, N 11.76; gefunden: C 27.13, H 7.22, N 10.28.

MS (LIFDI): es konnte kein adäquates LIFDI-MS-Spektrum erhalten werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3375$ cm^{-1} (b, H-N), 3172 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 3148 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 3083 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3058 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3049 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 2984 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2955 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2923 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2853 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2480 – 2529 cm^{-1} (vs, B-H), 1718 – 1698 cm^{-1} (m, O=C), 1610 cm^{-1} (w, C=C / N=C), 1560 cm^{-1} (s, C=C / N=C), 1529 cm^{-1} (s, C=C / N=C), 1467 cm^{-1} (m, C=C / N=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3385$ cm^{-1} (vw, H-N), 3175 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3151 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3052 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 2592 – 2500 cm^{-1} (vs, B-H), 1592 cm^{-1} (m, C=C / N=C), 1532 cm^{-1} (m, C=C / N=C), 1436 cm^{-1} (s, C=C / N=C).

Schmelzbereich: 179–210 °C.

6.3.2.10 Herstellung von isomerenreinem Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]

Es wurde zunächst nach der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Herstellung von isomerenreinem X-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (X = 7, 12; Kapitel 6.3.2.9 sowie Methode 2 zur Aufreinigung) verfahren.

Eingesetzte Menge: 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (500 mg, 1.445 mmol), 1-(Me₃Si)imidazol (8 mL).

Umsalungsreaktion: Das Rohprodukt (12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁) wurde in Diethylether (20 mL) gelöst, Cäsiumcarbonat (941 mg, 2.89 mmol, gelöst in wenig dest. H₂O) und Cäsiumchlorid (486 mg, 2.89 mmol, gelöst in wenig dest. H₂O) zugegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, Aceton (250 mL) zugegeben und über Cäsiumcarbonat getrocknet. Das Aceton wurde auf 1–2 mL eingeeengt und durch Zugabe von Chloroform (150 mL) ein weißer Niederschlag erhalten. Dieser wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 342 mg (1.00 mmol, 69%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.1 (s, 1B, NB12), -13.6 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 138.4\text{Hz}$, HB7–11), -17.5 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 152.6\text{ Hz}$, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.24 (s, 1H, HC_{im2}), 6.79 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{im5}), 6.68 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{im4}), 2.27 (s, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 2.80\text{ Hz}$, HC_{cluster}), 1.83 (s, 5H, HB7–11), 1.69 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 140.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 201.7\text{ Hz}$, HC_{im2}), 128.4 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 182.6\text{ Hz}$, HC_{im4}), 122.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 185.7\text{ Hz}$, HC_{im5}), 44.3 ppm (s, 1C, HC_{cluster}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -201.3 (s, 1N, N_{im1}), -119.2 ppm (s, 1N, N_{im3}).

Elementaranalyse: Berechnet für C₄H₁₄B₁₁CsN₂: C 14.05, H 4.13, N 8.19; gefunden: C 14.17, H 4.09, N 7.97.

MS (ESI positiv): *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für Cs⁺: 133(100); gefunden: 133(100).

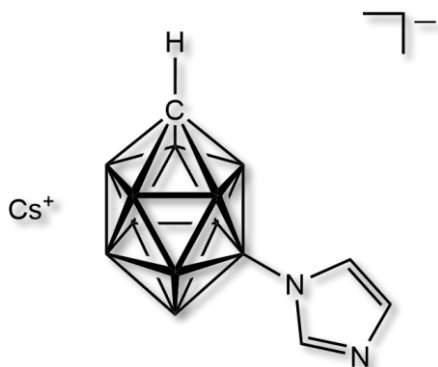
MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für $[C_4H_{14}B_{11}N_2]^-$: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 209(100), 210(81), 210(4), 211(29), 211(4); gefunden: 205(3), 206(14), 207(39), 208(75), 209(100), 210(79), 210(4), 211(29), 211(3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3138 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3119 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3108 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3065 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 2581 cm^{-1} (s, B-H), 2556 cm^{-1} (vs, B-H), 2544 cm^{-1} (vs, B-H), 2528 cm^{-1} (vs, B-H), 1697 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1681 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1630 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1614 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1570 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1543 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1505 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1486 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1471 cm^{-1} (vw, C=N / C=C).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3140 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3121 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3110 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3068 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 2593 cm^{-1} (vs, B-H), 2572 cm^{-1} (vs, B-H), 2558 cm^{-1} (vs, B-H), 1494 cm^{-1} (s, C=N / C=C), 1474 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1444 cm^{-1} (vw, C=N / C=C).

Schmelzpunkt: 309.5 °C.

6.3.2.11 Herstellung von isomerenreinem Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]



Es wurde zunächst nach der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Herstellung von isomerenreinem X-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (X = 7, 12; Kapitel 6.3.2.9 sowie Methode 2 zur Aufreinigung) verfahren.

Eingesetzte Menge: 7-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (172 mg, 0.367 mmol), 1-(Me₃Si)-Imidazol (25 mL).

Anschließend wurde die weitere Umsetzung analog zu der in Kapitel 6.3.2.9 beschriebenen Umsalzungreaktion durchgeführt.

Eingesetzte Menge: Diethylether (20 mL), Cäsiumcarbonat (238 mg, 0.734 mmol, gelöst in wenig dest. H₂O) und Cäsiumchlorid (128 mg, 0.734 mmol, gelöst in wenig dest. H₂O), Chloroform (100 mL).

Ausbeute: 101 mg (0.295 mmol, 80%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -1.7$ (s, 1B, NB7), -6.7 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 137.4$ Hz, HB12), -13.2 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) \approx 154.3$ Hz, HB8+11), -14.3 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) \approx 154.3$ Hz, HB9+10), -16.7 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) \approx 130$ Hz (Dublett überlagert mit B4+6), HB2+3), -17.3 (d, 5B, HB4+6, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) \approx 130$ Hz (Dublett überlagert mit B2+3)), -20.3 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 152.5$ Hz, HB5).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.40$ (s, 1H, HC_{lm}2), 6.94 (br, 1H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{lm}4 oder HC_{lm}5), 6.76 (br, 1H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{lm}4 oder HC_{lm}5), 2.41 (s, 1H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) \approx 2.87$ Hz, HC_{cluster}), 2.05 (s, 1H, HB12), 2.01 (s, 5H, HB2+3), 1.84 (s, 5H, HB8+11), 1.69 (s, 5H, HB4+6), 1.60 (s, 5H, HB9+10), 1.57 ppm (s, 5H, HB5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 140.9$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 201.9$ Hz, HC_{lm}2), 128.7 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 177.4$ Hz, HC_{lm}5), und 123.0 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 191.0$ Hz, HC_{lm}4), 49.4 ppm (s, 1C, HC_{cluster}).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -205.3$ (s, 1N, N_{lm}1), -118.4 ppm (s, 1N, N_{lm}3).

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_{11}\text{CsN}_2$: C 14.05, H 4.13, N 8.19; gefunden: C 14.13, H 3.98, N 8.85.

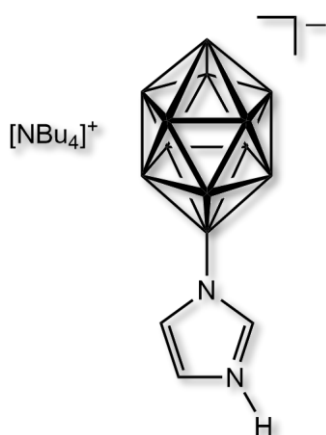
MS (ESI positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für Cs^+ : 133(100); gefunden: 133(100).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_{11}\text{N}_2]^-$: 205(3), 206(13), 207(37), 208(75), 209(100), 210(81), 210(4), 211(29), 211(4); gefunden: 205(4), 206(14), 207(39), 208(76), 209(100), 210(79), 210(4), 211(29), 211(4).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3141$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3115 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3049 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 2613 cm^{-1} (s, B-H), 2556 cm^{-1} (vs, B-H), 2526 cm^{-1} (vs, B-H), 1724 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1702 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1677 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1635 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1617 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1548 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1510 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1486 cm^{-1} (vw, C=N / C=C), 1471 cm^{-1} (vw, C=N / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3143$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3117 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3052 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 2615 cm^{-1} (s, B-H), 2587 cm^{-1} (vs, B-H), 2574 cm^{-1} (vs, B-H), 2562 cm^{-1} (s, B-H), 2539 cm^{-1} (s, B-H), 2523 cm^{-1} (vs, B-H), 1493 cm^{-1} (s, C=N / C=C), 1474 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1444 cm^{-1} (vw, C=N / C=C).

Schmelzpunkt: 191.2 °C.

6.3.2.12 Herstellung von $[\text{NBu}_4][12\text{-}(3\text{-H-Imidazolyl})\text{-}closo\text{-B}_{12}\text{H}_{11}]$ 

Unter Schutzgasatmosphäre wurden Imidazol (191 mg, 2.81 mmol) vorgelegt und in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde *n*-Butyllithium (1.12 mL, 2.81 mmol, 2.5 M Lösung in Hexan) zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt. Es wurde Trisdibenzylidenacetondipalladium(0) (34.4 mg, 0.037 mmol), Dicyclohexylphosphanbiphenyl (18.4 mg, 0.052 mmol) und $\text{Cs}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}]$ (100 mg, 0.187 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 200 W in der Mikrowelle

bestrahlt. Die Suspension wurde anschließend in einen Rundkolben überführt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden an einem Rotationsverdampfer entfernt und der braune Rückstand wurde in Methanol (50 mL) gelöst. Die braune Lösung wurde zweimal durch Celite® (15 g) filtriert und mit Methanol (je 20 mL) nachgewaschen. Nach der Zugabe von Wasser (70 mL) wurde das Methanol an einem Rotationsverdampfer entfernt und der ausgefallene Feststoff durch Filtration entfernt. Durch Ansäuern des Filtrats mit 37%iger Salzsäure (1 mL) fiel erneut ein Feststoff aus, der wieder durch Filtration entfernt wurde. Um das unerwünschte Nebenprodukt zu entfernen, wurde zu der Lösung $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ (52.0 mg, 0.187 mmol) gegeben und das ausgefallene Nebenprodukt wurde durch Filtration entfernt. Das gewünschte Produkt konnte durch Fällung mit weiterem $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ (208 mg, 0.750 mmol) erhalten werden. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und anschließend im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.0 mg (0.035 mmol, 19%) eines weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -4.3$ (s, 1B, NB1), -15.3 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 119.4$ Hz, HB2–6/ HB7–11), -15.6 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 119.4$ Hz, HB2–6/ HB7–11), -18.0 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 127.8$ Hz, HB12); **$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 10.89$ (s, 1 H, HN), 8.20 (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}2}$), 7.32 (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 7.09 (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 3.14 (t, 8H, $\text{HC}_{\text{Bu}1}$), 1.62 (quin, 8H, $\text{HC}_{\text{Bu}2}$), 1.49 (s, 5H, HB2–6), 1.41 (sex, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.43$ Hz, $\text{HC}_{\text{Bu}3}$), 1.24 (s, 5H, HB7–11), 0.98 ppm (t, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.36$ Hz, $\text{HC}_{\text{Bu}4}$); **^{13}C -NMR (125.77 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 135.2$ (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Im}2}$), 125.5 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 117.83 ((s, 1C, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder

$\text{HC}_{\text{lm}5}$), 59.4 (s, 4 C, NCH_2), 24.3 (s, 4 C, NCH_2CH_2), 20.1 (s, 4C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.8 ppm (s,4 C, CH_2CH_3).**MS (ESI negativ) m/z (Isotopenhäufigkeit):** berechnet für $[\text{C}_3\text{H}_{25}\text{N}_2\text{B}_{12}]^-$: 205(5), 206(18), 207(46), 208(83), 209(100), 209(3), 210(73), 210(3), 211(25); gefunden: 205(5), 206(19), 207(47), 208(81), 209(100), 209(3), 210(72), 210(3), 211(26).

6.3.3 Herstellung von methylimidazolyl-funktionalisierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen

6.3.3.1 Herstellung von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



In einem 100 ml Rundkolben wurde Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (247 mg, 0.722 mmol) in Acetonitril (10 mL) vorgelegt und Methyljodid (1.43 g, 10.1 mmol) zugegeben und bei Raumtemperatur 4.5 Stunden gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie überprüft. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Aceton (125 mL) gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der größte Teil des Lösemittels unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde Wasser (30 mL) zugegeben, das organische Lösemittel entfernt und die Reaktionsmischung 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 147 mg (0.656 mmol, 91%) (enthält ca. 4% des Isomers 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₀ bzgl. ¹¹B-NMR).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 1B, NB₁₂), -13.9 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 140.1 Hz, HB₇₋₁₁), -17.0 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 155.0 Hz, HB₂₋₆).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.39 (br, 1H, HC_{Im2}), 7.46 (br, 1H, HC_{Im4}), 7.19 (br, 1H, HC_{Im5}), 3.99 (br, 3H, NCH₃), 2.47 (br, 1H, HC_{Cluster}), 1.84 (s, 5H, HB₇₋₁₁), 1.76 ppm (s, 5H, HB₂₋₆).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 138.2 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 219.8 Hz, HC_{Im2}), 125.3 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 201.8 Hz, HC_{Im5}), 124.2 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 199.2 Hz, HC_{Im4}), 45.2 (s, 1C, HC_{Cluster}), 35.9 ppm (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 143.3 Hz, NCH₃).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -208.5 (s, 1N, MeN_{Im3}), -192.5 ppm (s, 2N, N_{Im1}).

Elementaranalyse: berechnet für C₅H₁₇B₁₁N₂: C 26.79, H 7.64, N 12.49; gefunden: C 26.15, H 7.59, N 11.77.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3175 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3154 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3061 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 2900–2980 cm⁻¹ (vww, H-C_{aliph.}), 2537 cm⁻¹ (vs, B-H), 1594 cm⁻¹ (m, N=C), 1545 cm⁻¹ (s, C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3175 \text{ cm}^{-1}$ (w, H-C_{Ar}), 3056 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 2957 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), $2594\text{--}2541 \text{ cm}^{-1}$ (vs, B-H), 1546 cm^{-1} (w, C=C / C=N).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für C₅H₁₇B₁₁N₂: 220(3), 221(13), 222(37), 223(75), 224(100), 224(4), 225(81), 225(5), 226(29), 226(4); gefunden: 220(4), 221(11), 222(39), 223(76), 224(100), 224(3), 225(79), 225(5), 226(30), 226(4).

Schmelzbereich: 145–182 °C.

Herstellung von isomerenreinem 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Methode 1: Umsetzung von Methylimidazol mit 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

In einem 20 mL Youngrohr wurde isomerenreines 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (107 mg, 0.310 mmol) unter Argonatmosphäre in Methylimidazol (2 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 55 °C 4 Tage gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie überprüft. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über Nacht im Feinvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in Aceton (70 mL) gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck auf 5 mL eingengt. Eine KOH-Lösung (25 mL) wurde zugegeben und das Aceton mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vollständig entfernt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 47.2 mg (0.211 mmol, 68%) eines hellbraunen Feststoffs.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 1.5$ (s, 1B, NB12), -13.9 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 140.1$ Hz, HB7–11), -17.0 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 155.0$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 8.39$ (br, 1H, HC_{im2}), 7.46 (br, 1H, HC_{im4}), 7.19 (br, 1H, HC_{im5}), 3.99 (br, 3H, NCH₃), 2.47 (br, 1H, HC_{cluster}), 1.84 (s, 5H, HB7–11), 1.76 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 138.2$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 220.1$ Hz, HC_{im2}), 125.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 200.6$ Hz, HC_{im5}), 124.2 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 201.3$ Hz, HC_{im4}), 46.3 (s, 1C, HC_{cluster}), 35.9 ppm (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 144.1$ Hz, NCH₃).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = -208.5$ (s, 1N, MeN_{im3}), -191.7 ppm (s, 2N, N_{im1}).

Elementaranalyse: Berechnet für $C_5H_{17}B_{11}N_2$: C 26.79, H 7.65, N 12.50; gefunden: C 26.91, H 7.69, N 12.32.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3174\text{ cm}^{-1}$ (vw, H-C_{Ar}), 3145 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), $3094\text{--}3061\text{ cm}^{-1}$ (vw, H-C_{Ar}), $2584\text{--}2537\text{ cm}^{-1}$ (vs, B-H), $1593\text{--}1544\text{ cm}^{-1}$ (m, N=C and C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3177\text{ cm}^{-1}$ (w, H-C_{Ar}), 3062 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 2959 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), $2596\text{--}2534\text{ cm}^{-1}$ (vs, B-H), 1575 cm^{-1} and 1547 cm^{-1} (w, C=C / C=N).

MS (LIFDI): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $C_5H_{17}B_{11}N_2$: 220(3), 221(13), 222(37), 223(75), 224(100), 224(4), 225(81), 225(5), 226(29), 226(4); gefunden: 220(4), 221(13), 222(35), 223(72), 224(100), 224(3), 225(75), 225(5), 226(28), 226(4).

Schmelzpunkt: 191.9 °C.

Methode 2: Trennung eines Isomerengemisches von X-(3-Methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ (X = 7, 12)

X-(3-Methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁ (X = 7, 12) (302 mg, 1.35 mmol) wurde in Aceton gelöst, Celite® (6 g) zugegeben und das Aceton mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Feststoff wurde anschließend in einen Säulenaufsatz überführt und mit einem DCM/Hexan-Gemisch (75/25, v/v) säulenchromatographisch getrennt.

12-(3-Methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁

Ausbeute: 194.1 mg (0.866 mmol, 64% bezogen auf die Ausgangsmenge des Isomerengemisches) eines weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (128.43 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 1.5$ (s, 1B, NB12), -13.9 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 140.1$ Hz, HB7–11), -17.0 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 154.7$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (400.30 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 8.39$ (br, 1H, HC_{Im2}), 7.46 (br, 1H, HC_{Im4}), 7.19 (br, 1H, HC_{Im5}), 3.99 (br, 3H, NCH₃), 2.47 (br, 1H, HC_{Cluster}), 1.84 (s, 5H, HB7–11), 1.76 ppm (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.65 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 138.2$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 218.8$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}2}$), 125.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 203.5$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}5}$), 124.2 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 201.1$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}4}$), 46.3 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 35.9 ppm (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 143.8$ Hz, NCH_3).

^{15}N -NMR (40.58 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -209.1$ ppm (s, 1N, $\text{MeN}_{\text{im}3}$), Signal nicht aufgelöst (1N, $\text{N}_{\text{im}1}$).

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C 26.79, H 7.65, N 12.50; gefunden: C 26.77, H 7.63, N 12.59.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3174$ cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3144 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3094 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3075 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3060 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2584–2537 cm^{-1} (vs, B-H), 1695 cm^{-1} (m, N=C and C=C), 1659 cm^{-1} (m, N=C and C=C), 1593–1544 cm^{-1} (m, N=C and C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3177$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3158 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3062 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 3032 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 3014 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 2958 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2929 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2827 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2597 cm^{-1} (vs, B-H), 2570 cm^{-1} (vs, B-H), 2543 cm^{-1} (vs, B-H), 1565 cm^{-1} (w, C=C / C=N), 1548 cm^{-1} (m, C=C / C=N).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{11}\text{N}_2$: 220(3), 221(13), 222(37), 223(75), 224(100), 224(4), 225(81), 225(5), 226(29), 226(4); gefunden: 220(3), 221(13), 222(37), 223(75), 224(100), 224(3), 225(80), 225(5), 226(29), 226(4);

Schmelzpunkt: 191.6 °C.

7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Ausbeute: 25.0 mg (0.112 mmol, 8% bezogen auf die Ausgangsmenge des Isomeren-gemisches) eines weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (128.43 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -3.0$ (s, 1B, NB_7), -6.8 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 143.2$ Hz, HB_{12}), -13.1 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.0$ Hz, HB_8+11), -13.7 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.0$ Hz, HB_9+10), -16.7 (d, 4B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 154.3$ Hz, HB_2+3 and HB_4+6), -19.0 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 153.9$ Hz, HB_5).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.30 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.59$ (br, 1H, $\text{HC}_{\text{im}2}$), 7.54 (br, 1H, $\text{HC}_{\text{im}4}$), 7.37 (br, 1H, $\text{HC}_{\text{im}5}$), 4.03 (br, 3H, NCH_3), 2.60 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.8$ Hz, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 2.07 (s, 2H, HB_2+3 oder HB_4+6), 2.03 (s, 1H, HB_{12}), 1.84 (s, 2H, HB_8+11), 1.76 (s, 2H, HB_2+3 oder HB_4+6), 1.67 (s, 3H, HB_5 , HB_9+10), 1.76 ppm (s, 2H, HB_2+3 oder HB_4+6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.65 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 138.9$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 219.4$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}2}$), 125.8 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 200.3$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}5}$), 124.5 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 201.1$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}4}$), 50.7 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 36.0 ppm (s, 1C, NCH_3 , $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst).

^{15}N -NMR (40.58 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -208.2$ ppm (s, 1N, $\text{MeN}_{\text{im}3}$), Signal nicht aufgelöst (1N, $\text{N}_{\text{im}1}$).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C 26.79, H 7.65, N 12.50; gefunden: C 27.08, H 7.72, N 11.55.

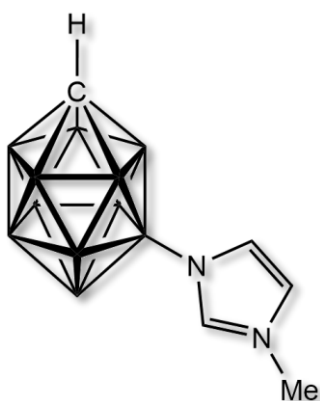
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3149$ cm^{-1} (m, H- C_{Ar}), 3114–3096 cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3061 cm^{-1} (w, H- C_{Ar}), 2951 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2853 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2814 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2823 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2561–2514 cm^{-1} (vs, B-H), 1599 cm^{-1} (w, C=C / C=N), 1562 cm^{-1} (w, C=C / C=N), 1546 cm^{-1} (w, C=C / C=N), 1464 cm^{-1} (w, C=C / C=N).

Raman: $\tilde{\nu} = 3172$ cm^{-1} (w, H- C_{Ar}), 3152 cm^{-1} (w, H- C_{Ar}), 3056 cm^{-1} (m, H- C_{Ar}), 2955 cm^{-1} (m, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2823 cm^{-1} (m, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2591 cm^{-1} (vs, B-H), 2583 cm^{-1} (vs, B-H), 2566 cm^{-1} (vs, B-H), 2544 cm^{-1} (vs, B-H), 2522 cm^{-1} (vs, B-H), 1566 cm^{-1} (w, C=C / C=N), 1449 cm^{-1} (w, C=C / C=N).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{11}\text{N}_2$: 220(3), 221(13), 222(37), 223(75), 224(100), 224(4), 225(81), 225(5), 226(29), 226(4); gefunden: 220(3), 221(12), 222(8), 223(74), 224(100), 224(3), 225(80), 225(4), 226(29), 226(4);

Schmelzpunkt: 180.5 °C.

6.3.3.2 Herstellung von 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$



In einem 20 mL Youngrohr wurde isomerenreines 7-Phl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (180 mg, 0.520 mmol) unter einer Argonatmosphäre in Methylimidazol (5 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 55 °C 2 Tage gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie überprüft. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über Nacht im Feinvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in Aceton (50 mL) gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und

unter vermindertem Druck auf 5 mL eingengt. Wasser (25 mL) wurde zugegeben und das

Aceton mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vollständig entfernt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92 mg (0.411 mmol, 79%) eines hellbraunen Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -2.9$ (s, 1B, NB7), -6.8 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 138.9$ Hz, HB12), -13.1 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.0$ Hz, HB8+11), -13.7 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.0$ Hz, HB9+10), -16.7 (d, 4B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 154.4$ Hz, HB2+3 and HB4+6), -19.0 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 154.9$ Hz, HB5).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.59$ (br, 1H, HC_{lm2}), 7.54 (br, 1H, HC_{lm4}), 7.37 (br, 1H, HC_{lm5}), 4.03 (br, 3H, NCH₃), 2.61 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.75$ Hz, HC_{cluster}), 2.07 (s, 2H, HB2+3 oder HB4+6), 2.03 (s, 1H, HB12), 1.84 (s, 2H, HB8+11), 1.76 (s, 2H, HB2+3 oder HB4+6), 1.67 (s, 3H, HB5, HB9+10), 1.76 ppm (s, 2H, HB2+3 oder HB4+6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 138.8$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 219.3$ Hz, HC_{lm2}), 125.8 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 200.8$ Hz, HC_{lm5}), 124.4 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 198.6$ Hz, HC_{lm4}), 50.7 (s, 1C, HC_{cluster}), 36.0 ppm (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 142.7$ Hz, NCH₃).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -207.8$ (s, 1N, MeN_{lm3}), -195.7 ppm (s, 1N, N_{lm1}).

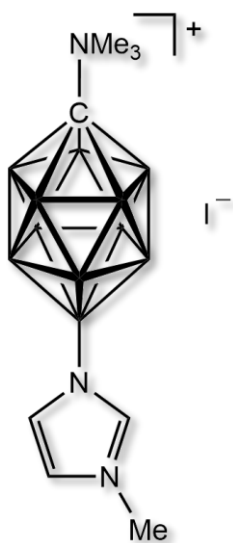
Elementaranalyse: berechnet für C₅H₁₇B₁₁N₂: C 26.79, H 7.65, N 12.50; gefunden: C 28.87, H 7.77, N 11.55.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3148$ cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3113–3095 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3061 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 2953 cm⁻¹ und 2853 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2823 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2531 cm⁻¹ (vs, B-H), 1597 cm⁻¹, 1563 cm⁻¹ und 1546 cm⁻¹ (m, C=C and N=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3173$ cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3151 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3064 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 2956 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2824 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2591–2544 cm⁻¹ (vs, B-H), 1566 cm⁻¹ und 1449 cm⁻¹ (w, C=C / C=N).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für C₅H₁₇B₁₁N₂: 220(3), 221(13), 222(37), 223(75), 224(100), 224(4), 225(81), 225(5), 226(29), 226(4); gefunden: 220(3), 221(14), 222(40), 223(79), 224(100), 224(3), 225(81), 225(5), 226(30), 226(3).

Schmelzpunkt: 162.8 °C.

6.3.3.3 Herstellung von [1-Me₃N-12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]I

In einem 100ml Rundkolben wurde Cs[1-H₂N-12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (455 mg, 1.28 mmol) in Acetonitril (10 mL) vorgelegt, Kaliumcarbonat (1.40 g, 10.1 mmol) und Methyljodid (1.43 g, 10.1 mmol) zugegeben und bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ¹¹B{¹H} -NMR-Spektroskopie überprüft. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Aceton (6 × 50 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck auf 5 mL eingengt. Anschließend wurde Wasser (30 mL) zugegeben, das organische Lösemittel entfernt und 30 Minuten

gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 367 mg (0.899 mmol, 80%) (enthält ca. 3% des Isomers [1-Me₃N-7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]I bzgl. ¹¹B-NMR).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.4 (s, 1B, NB12), -14.2 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) ≈ 151.5 Hz, HB7–11), -15.5 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) ≈ 203.1 Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.71 (br, 1H, HC_{Im2}), 7.59 (br, 1H, HC_{Im4}), 7.23 (br, 1H, HC_{Im5}), 3.79 (br, 3H, NCH₃), 3.30 (br, 9H, N(CH₃)₃), 2.26 (s, 5H, HB2–6), 1.94 ppm (s, 5H, HB7–11).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 138.0 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 219.9 Hz, HC_{Im2}), 124.4 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 201.7 Hz, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 124.2 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 201.8 Hz, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 59.5 (s, 3C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 143.3 Hz, N(CH₃)₃), 45.9 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 147.6 Hz, HC_{Cluster}), 35.4 ppm (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 143.5 Hz, NCH₃).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -326.2 (s, 1N, Me₃N), -205.0 (s, 1N, MeN_{Im3}), -201.5 ppm (s, 1N, N_{Im1}).

Elementaranalyse: berechnet für C₈H₂₅B₁₁IN₃: C 23.48, H 6.16, N 10.27; gefunden: C 25.32, H 6.48, N 9.98.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3173 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3140 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3127 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3097 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3025 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3013 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 2957 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2925 cm⁻¹ (w,

H-C_{aliph.}), 2851 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2619 cm⁻¹ (vs, B-H), 2587 cm⁻¹ (vs, B-H), 2537 cm⁻¹ (vs, B-H), 1620 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1562 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1544 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1488 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1466 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1415 cm⁻¹ (m, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3176 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3160 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3131 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3102 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3051 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3026 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 2982 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2960 cm⁻¹ (s, H-C_{aliph.}), 2902 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2867 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2812 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2625 cm⁻¹ (vs, B-H), 2595 cm⁻¹ (vs, B-H), 2543 cm⁻¹ (vs, B-H), 1601 cm⁻¹ (w, C=C / C=N), 1566 cm⁻¹ (w, C=C / C=N), 1547 cm⁻¹ (w, C=C / C=N), 1472 cm⁻¹ (w, C=C / C=N).

MS (ESI positiv): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für [C₈H₂₅B₁₁N₃]⁺: 278(3), 279(13), 280(37), 281(75), 282(100), 282(6), 283(81), 283(9), 284(29), 284(7); gefunden: 278(3), 279(13), 280(35), 281(69), 282(100), 283(80), 283(4), 284(29), 284(6).

MS (ESI negativ): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für I⁻: 127(100), gefunden: 127(100).

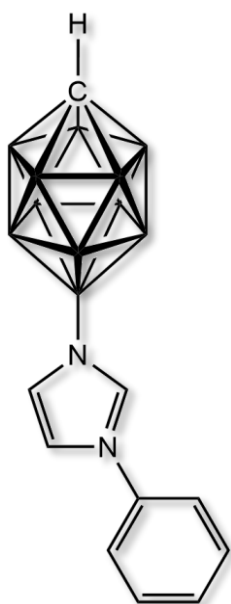
Schmelzbereich: 151–174 °C.

6.3.4 Weitere Synthesen zu isomerenreinen 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit 7 und 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Die nachfolgenden Synthesen erfolgten ausschließlich aus isomerenreinen Clustervorstufen 7- und 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

6.3.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift von 7- und 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

In einem 15 mL Reaktionsgefäß (Mikrowellen-Vial) wurde isomerenreines 7-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ oder 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ vorgelegt und mit einem Überschuss 1-R-Imidazol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3–5 d bei 80 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Reaktionsmischung wurde mit Aceton (50 mL) in einen 100 mL Rundkolben überführt, das Aceton destillativ entfernt und anschließend die Imidazolderivat-Rückstände – abhängig von den Siedepunkten – bei 100–160 °C im Feinvakuum entfernt. Der Dampfraum der Vakuumapparatur wurde mit einer Heatgun bei 250 °C beheizt. Der Destillationsrückstand wurde mit 10%ige Salzsäure (25 mL) und Diethylether (25 mL) versetzt, 1 Stunde kräftig gerührt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vollständig entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton (25 mL) aufgenommen, das Aceton auf etwa 5 mL eingeeengt, eine wässrige Lösung aus Kaliumhydroxid (200 mg, 3.56 mmol; gelöst in 25 mL dest. H₂O) zugegeben, das Aceton vollständig entfernt und der Kolben zur Vervollständigung der Fällung über Nacht in den Kühlschrank (2 °C) gestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

6.3.4.2 Herstellung von 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (s. Kapitel 6.3.4.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (300 mg, 0.867 mmol), 1-Phenylimidazol (19.8 mmol, 2.5 mL, 2.85 g).

Ausbeute: 180 mg (0.628 mmol, 72%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 1B, NB12), -13.8 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 140.5 Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 155.1 Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.84 (s, 1H, HC_{Im}2), 7.95 (s, 1H, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 7.81 (d, 2H, ³J(¹H,¹H) = 7.30 Hz, HC_{Ph}2 und HC_{Ph}6), 7.62 (m, 3H, HC_{Ph}3, HC_{Ph}4 und HC_{Ph}5), 7.45 (s, 1H, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 2.51 (sex, 1H, HC_{Cluster}), 1.93 (s, 5H, HB7–11), 1.80 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 136.2 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 220.5 Hz, HC_{Im}2), 136.2 (s, 1C, C_{Ph}1), 130.90 (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) nicht aufgelöst, HC_{Ph}3 und HC_{Ph}5), 130.60 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) nicht aufgelöst, HC_{Ph}4), 126.4 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 201.7 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 123.52 (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 178.2 Hz, HC_{Ph}2 und HC_{Ph}6), 122.4 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 203.0 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 46.6 ppm (s, 1C, HC_{Cluster}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -188.5 ppm (s, 1N, PhN_{Im}3), nicht aufgelöst (1N, N_{Im}1).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₀H₁₉B₁₁N₂: C 41.97, H 6.69, N 9.79; gefunden: C 42.43, H 6.84, N 9.35.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3172 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3151 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3084 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3058 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 2566–2535 cm⁻¹ (vs, B-H), 1711 cm⁻¹ (w, C=C), 1650 cm⁻¹ (vw, N=C / C=C), 1598 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1552 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1536 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1494 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1462 cm⁻¹ (m, N=C / C=C).

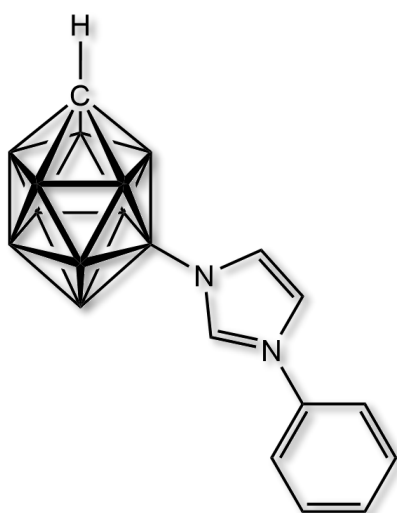
Raman: $\tilde{\nu}$ = 3174 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3154 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3078 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3060 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 2590 cm⁻¹ (vs, B-H), 2539 cm⁻¹ (w, B-H), 1599–1496 cm⁻¹ (s, N=C / C=C).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $C_{10}H_{19}B_{11}N_2$: 283(13), 284(37), 285(75), 286(100), 286(8), 287(81), 287(11), 288(30), 288(9); gefunden: 283(11), 284(35), 285(59), 286(100), 286(7), 287(78), 287(10), 288(25), 288(8).

Schmelzpunkt: 275.9 °C.

6.3.4.3 Herstellung von 7-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von 7-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (s. Kapitel 6.3.4.1) durchgeführt.



Eingesetzte Menge: 7-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (150 mg, 0.433 mmol), 1-Phenylimidazol (11.9 mmol, 1.5 mL, 1.71 g).

Ausbeute: 88.5 mg (0.309 mmol, 71%) eines hellbraunen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = -2.9$ (s, 1B, NB7), -6.7 (d, 1B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 139.5$ Hz, HB12), -13.0 (d, 2B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 138.9$ Hz, HB8+11), -13.5 (d, 2B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 138.9$ Hz, HB9+10), -16.6 (d, 4B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 154.6$ Hz,

HB2+3 und HB4+6), -18.8 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 154.2$ Hz, HB5).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 9.05$ (s, 1H, HC_{Im}2), 8.04 (dd, 1H, $^3/4J(^1H, ^1H) = 1.68$ Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 7.86 (m, 2H, $^3J(^1H, ^1H) = 7.97$ Hz, HC_{Ph}2 und HC_{Ph}6), 7.66 (m, 2H, Signal überlagert mit HC_{Im}4/5, HC_{Ph}3 und HC_{Ph}5), 7.63 (dd, 1H, Signal überlagert mit HC_{Ph}4 und HC_{Ph}3/5, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 7.61 (m, 1H, Signal überlagert mit HC_{Im}4/5, HC_{Ph}4), 2.65 (sex, 1H, $^3J(^1H, ^1H) = 2.60$ Hz, HC_{Cluster}), 2.17 (s, 2H, HB2+3 oder H4+6), 2.13 (s, 1H, HB12), 1.93 (s, 2H, HB8+11), 1.80 (s, 2H, HB2+3 oder H4+6), 1.72 ppm (s, 3H, HB9+10 und HB5).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 136.9$ (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 221.5$ Hz, HC_{Im}2), 136.2 (s, 1C, NC_{Ph}1), 130.9 (s, 2C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 150.8$ Hz, HC_{Ph}3 und HC_{Ph}5), 130.5 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) = 161.1$ Hz, HC_{Ph}4), 126.9 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 202.7$ Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 123.6 (s, 2C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 156.9$ Hz, HC_{Ph}2 und HC_{Ph}6), 122.6 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 204.5$ Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 50.83 ppm (s, 1C, HC_{Cluster}).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -188.9$ (s, 1N, $\mathbf{N}_{\text{Im}3}$), -191.2 ppm (s, 1N, $\mathbf{N}_{\text{Im}1}$).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C 41.97, H 6.69, N 9.79; gefunden: C 42.28, H 6.72, N 8.36.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3169$ cm^{-1} (w, H- C_{Ar}), 3149 cm^{-1} (m, H- C_{Ar}), 3081 cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3058 cm^{-1} (w, H- C_{Ar}), $2955\text{--}2852$ cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$; Hexan), 2504 cm^{-1} (vs, B-H), 2542 cm^{-1} (vs, B-H), 1709 cm^{-1} (m, C=C), 1596 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1551 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1538 cm^{-1} (vs, N=C / C=C), 1493 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1461 cm^{-1} (m, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3172$ cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3154 cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3079 cm^{-1} (m, H- C_{Ar}), 3061 cm^{-1} (m, H- C_{Ar}), 2922 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$; Hexan), 2587 cm^{-1} (vs, B-H), 2565 cm^{-1} (vs, B-H), 2549 cm^{-1} (vs, B-H), 1599 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1553 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1542 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1495 cm^{-1} (w, N=C / C=C), 1463 cm^{-1} (vw, N=C / C=C).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{B}_{11}\text{N}_2$: 283(13), 284(37), 285(75), 286(100), 286(8), 287(81), 287(11), 288(30), 288(9); gefunden: 283(12), 284(38), 285(74), 286(100), 286(8), 287(78), 287(11), 288(30), 288(8).

Schmelzpunkt: 207.5 °C.

6.3.4.4 Herstellung von 12-(3-Methylbenzimidazol-1-yl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (s. Kapitel 6.3.4.1) durchgeführt.



Eingesetzte Menge: 12-Phl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (300 mg, 0.867 mmol), 1-Methylbenzimidazol (22.7 mmol, 3.00 g).

Rohprodukt: 130 mg (0.474 mmol, 55%) eines hellbraunen Feststoffes (enthält ca. 2% [12-Phenyl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] $^-$ bzgl. ^{11}B -NMR).

Aufreinigung: Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Dichlormethan / Hexan (Gradient 40/60–60/40; v/v) gereinigt.

Ausbeute: 91.3 mg (0.333 mmol, 38%) eines weißen glänzenden kristallinen Feststoffes.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 1.5$ (s, 1B, NB12), -13.7 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.4$ Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 150.1$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 9.18$ (s, 1H, HC_{Benzim2}), 8.10 (m, 1H, HC_{Benzim8}), 7.85 (m, 1H, HC_{Benzim5}), 7.58 (m, 1H, HC_{Benzim6} und HC_{Benzim7}), 4.03 (s, 3H, NCH₃), 2.81 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Cluster}), 2.00 (s, 5H, HB7–11), 1.78 ppm (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 144.4$ (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 218.8$ Hz, HC_{Benzim2}), 134.0 (s, 2C, C_{Benzim9}), 132.9 (s, 2C, HC_{Benzim4}), 125.9 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 164.0$ Hz, HC_{Benzim7}), 125.5 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 164.0$ Hz, HC_{Benzim6}), 116.1 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 167.5$ Hz, HC_{Benzim8}), 113.0 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 165.9$ Hz, HC_{Benzim5}), 46.6 (s, 1C, HC_{Cluster}), 32.7 ppm (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 154.4$ Hz, NCH₃).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = -213.8$ (1N, N_{Benzim1}), -223.3 ppm (s, 1N, MeN_{Benzim3}).

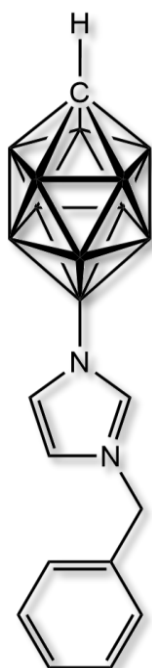
Elementaranalyse: berechnet für C₁₀H₁₉B₁₁N₂: C 39.43, H 6.98, N 10.22; gefunden: C 39.62, H 6.98, N 10.15.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3131$ cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 3112 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3077 cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3064 cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 2999 cm⁻¹ (vw, H–C_{aliph.}), 2948 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2930 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2872 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2567 cm⁻¹ (vs, B–H), 2540 cm⁻¹ (vs, B–H), 2525 cm⁻¹ (vs, B–H), 1782 cm⁻¹ (w, C=C), 1741 cm⁻¹ (m, C=C), 1707 cm⁻¹ (w, C=C), 1695 cm⁻¹ (m, C=C), 1615 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1601 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1547 cm⁻¹ (vs, N=C / C=C), 1487 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1458 cm⁻¹ (m, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3135$ cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3113 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3085 cm⁻¹ (m, H–C_{Ar}), 3067 cm⁻¹ (s, H–C_{Ar}), 3026 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3001 cm⁻¹ (vw, H–C_{aliph.}), 2971 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2952 cm⁻¹ (m, H–C_{aliph.}), 2915 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2823 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2595 cm⁻¹ (vs, B–H), 2573 cm⁻¹ (vs, B–H), 2548 cm⁻¹ (s, B–H), 2532 cm⁻¹ (s, B–H), 1743 cm⁻¹ (vw, C=C), 1605 cm⁻¹ (m, C=C), 1554 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1490 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1476 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1461 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1444 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1421 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1388 cm⁻¹ (s, N=C / C=C).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für C₉H₁₉B₁₁N₂: 270(3), 271(13), 272(37), 273(75), 273(4), 274(100), 274(7), 275(81), 275(10), 276(29), 276(8), 277(3); gefunden: 270(3), 271(12), 272(32), 273(74), 273(4), 274(100), 274(6), 275(83), 275(9), 276(28), 276(7), 277(3).

Schmelzpunkt: 338.0 °C.

6.3.4.5 Herstellung von 12-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (s. Kapitel 6.3.4.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (304 mg, 0.879 mmol), 1-Benzylimidazol (9.48 mmol, 1.50 g).

Ausbeute: 174.1 mg (0.580 mmol, 66%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 1B, NB12), -13.9 (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 140.2 Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 155.0 Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.61 (s, 1H, HC_{im}2), 7.51 (t, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 1.53 Hz, HC_{im}4 oder HC_{im}5), 7.46–7.39 (m, 5H, HC_{Ph}2–6), 7.24 (t, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 1.46 Hz, HC_{im}4 oder HC_{im}5), 5.52 (s, 2H, CH₂), 2.48 (sex, 1H, HC_{Cluster}), 1.85 ppm (s, 5H, HB7–11), 1.77 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 137.6 (s, 1C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 219.8 Hz, HC_{im}2), 135.7 (s, 1C, C_{Ph}1), 130.0 (s, 2C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 159.9 Hz, HC_{Ph}3 und HC_{Ph}5), 129.8 (s, 1C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 159.5 Hz, HC_{Ph}4), 129.2 (s, 2C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 158.5 Hz, HC_{Ph}2 und HC_{Ph}6), 125.8 (s, 1C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 200.9 Hz, HC_{im}4 oder HC_{im}5), 122.9 (s, 1C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 199.9 Hz, HC_{im}4 oder HC_{im}5), 53.1 (s, 1C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 143.7 Hz, CH₂), 46.3 ppm (s, 1C, HC_{Cluster}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -195.0 (s, 1N, BnN_{im}3), 192.0 ppm (s, 1N, N_{im}1).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₁H₂₁B₁₁N₂: C 44.01, H 7.05, N 9.33; gefunden: C 43.98, H 7.09, N 8.77.

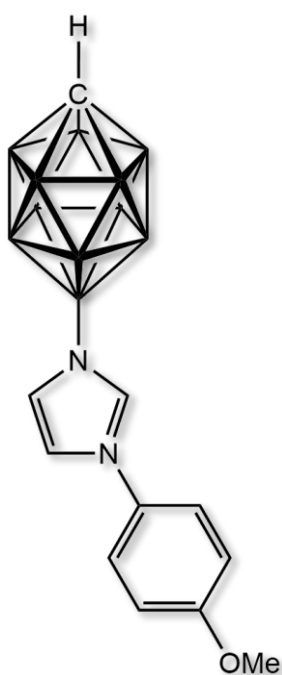
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3152 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3136 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3078 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 2962 cm⁻¹ (vw, H–C_{aliph.}), 2925 cm⁻¹ (vw, H–C_{aliph.}), 2560–2534 cm⁻¹ (vs, B–H), 1710 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1608 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1540 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1495 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1457 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1446 cm⁻¹ (s, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3162 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3139 cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3080 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3059 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3045 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3000 cm⁻¹ (vw, H–C_{aliph.}), 2965 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2920 cm⁻¹ (vw, H–C_{aliph.}), 2879 cm⁻¹ (vw, H–C_{aliph.}), 2588–2549 cm⁻¹ (vs, B–H), 1608–1448 cm⁻¹ (w, N=C / C=C).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $C_{11}H_{21}B_{11}N_2$: 297(13), 298(37), 299(75), 300(100), 300(9), 301(81), 301(12), 302(30), 302(10); gefunden: 297(13), 298(40), 299(77), 300(9), 300(100), 301(80), 301(12), 302(32), 302(9);

Schmelzpunkt: 211.5 °C.

6.3.4.6 Herstellung von 12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (s. Kapitel 6.3.4.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (300 mg, 0.867 mmol), 1-(*p*-Methoxyphenyl)imidazol (8.61 mmol, 1.50 g).

Ausbeute: 165.3 mg (0.520 mmol, 60%) eines weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 1B, NB12), -13.8 (d, 5B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 140.5$ Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 154.9$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.74 (s, 1H, HC_{Im}2), 7.85 (t, 1H, HC_{Im}5), 7.72 (d, 2H, $^3J(^1H, ^1H) = 8.91$ Hz, HC_{Ph}2 und HC_{Ph}6), 7.40 (s,

1H, HC_{Im}4), 7.14 (d, 2H, $^3J(^1H, ^1H) = 8.93$ Hz, HC_{Ph}3 und HC_{Ph}5), 3.89 (s, 3H, O-CH₃), 2.51 (sex, 1H, $^3J(^1H, ^1H) = 3.27$ Hz, HC_{Cluster}), 1.91 (s, 5H, HB7–11), 1.79 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 161.5 (s, 1C, HC_{Ph}4), 136.1 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 220.4$ Hz, HC_{Im}2), 129.2 (s, 1C, NC_{Ph}1), 126.1 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 209.9$ Hz, HC_{Im}4), 125.1 (s, 2C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 177.9$ Hz, HC_{Ph}3 und HC_{Ph}5), 122.7 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 202.4$ Hz, HC_{Im}5), 115.8 (s, 2C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 177.5$ Hz, HC_{Ph}2 und HC_{Ph}6), 56.1 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 144.2$ Hz, CH₃), 46.5 ppm (s, 1C, HC_{Cluster}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -189.9 ppm (s, 1N, BnN_{Im}3), Signal nicht aufgelöst (s, 1N, N_{Im}1).

Elementaranalyse: berechnet für $C_{11}H_{21}B_{11}N_2O$: C 41.78, H 6.69, N 8.86; gefunden: C 41.92, H 6.77% N: 8.28.

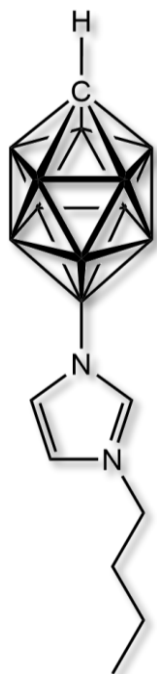
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3174 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3069 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3008 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2972 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2941 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2918 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2844 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2565–2530 cm^{-1} (s, B–H), 1710 cm^{-1} (w, N=C / C=C), 1607 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1595 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1541 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1509 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1464 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1557 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1446 cm^{-1} (m, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3176 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3156 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3072 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3011 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2976 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2944 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2921 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2847 cm^{-1} (vw, H-C_{Methoxy}), 2588–2527 cm^{-1} (s, B–H), 1612–1449 cm^{-1} (m, N=C / C=C).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für C₁₁H₂₁B₁₁N₂O: 313(13), 314(37), 315(75), 316(100), 316(9), 317(81), 317(12), 318(30), 318(10); gefunden: 313(15), 314(42), 315(74), 316(100), 316(4), 317(84), 317(8), 318(31), 318(10).

Schmelzpunkt: 235.2 °C.

6.3.4.7 Herstellung von 12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (s. Kapitel 6.3.4.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (300 mg, 0.867 mmol), 1-Butylimidazol (19.0 mmol, 2.50 mL, 2.36 g).

Ausbeute: 118.5 mg (0.445 mmol, 51%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 1B, NB12), -13.9 (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 140.1 Hz, HB7–11), -17.0 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 154.9 Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.45 (s, 1H, HC_{Im2}), 7.54 (s, 1H, HC_{Im5}), 7.22 (s, 1H, HC_{Im4}), 4.30 (t, 2H, ³J(¹H, ¹H) = 7.39 Hz, HC_{Bu1}), 2.47 (m,

1H, HC_{Cluster}), 1.89 (q, 2H, ³J(¹H, ¹H) = 7.57 Hz, HC_{Bu2}), 1.84 (s, 5H, HB7–11), 1.76 (s, 5H, HB2–6), 1.34 (sex, 2H, ³J(¹H, ¹H) = 7.55 Hz, HC_{Bu3}), 0.94 ppm (t, 3H, ³J(¹H, ¹H) = 7.41 Hz, HC_{Bu4}).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 137.5 (s, 1C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 218.0 Hz, HC_{Im2}), 125.5 (s, 1C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 199.4 Hz, HC_{Im4}), 122.8 (s, 1C, ¹J(¹³C, ¹H) \approx 200.1 Hz, HC_{Im5}), 49.5 (s, 1C,

$^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 143.4$ Hz, $\text{HC}_{\text{Bu}1}$), 46.2 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 32.9 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 135.5$ Hz, $\text{HC}_{\text{Bu}2}$), 20.1 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 126.8$ Hz, $\text{HC}_{\text{Bu}3}$), 13.6 ppm (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 125.7$ Hz, $\text{HC}_{\text{Bu}4}$).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -195.1$ (s, 1N, $\text{BnN}_{\text{Im}3}$), 192.3 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C 36.09, H 8.71% N 10.52; gefunden: C 36.56, H 8.34, N 10.19.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3170$ cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3150 cm^{-1} (m, H- C_{Ar}), 3061 cm^{-1} (w, H- C_{Ar}), 2956 cm^{-1} (m, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2927 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2870 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2542 cm^{-1} (vs, B-H), 1709 cm^{-1} (w, N=C / C=C), 1592 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1542 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1467 cm^{-1} (w, N=C / C=C), 1458 cm^{-1} (w, N=C / C=C).

Raman-Spektrum: $\tilde{\nu} = 3172$ cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3153 cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3062 cm^{-1} (m, H- C_{Ar}), 2970 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2950 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2928 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2906 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2870 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2593–2557 cm^{-1} (vs, B-H), 1709–1458 cm^{-1} (s, N=C / C=C).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{B}_{11}\text{N}_2$: 263(13), 264(37), 265(75), 266(100), 266(7), 267(81), 267(9), 268(29), 268(7); gefunden: 263(12), 264(34), 265(77), 266(100), 266(6), 267(81), 267(8), 268(27), 268(7).

Schmelzpunkt: 128.4 °C.

6.3.4.8 Herstellung von 12-(3-Vinylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (s. Kapitel 6.3.4.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 12-Phl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (300 mg, 867 μmol), 1-Vinylimidazol (27.6 μmol , 2.50 mL, 2.60 g).

Ausbeute: 73.1 mg (0.310 μmol , 36%) eines weißen Feststoffes.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.3$ (s, 1B, NB_{12}), -13.9 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 140.3$ Hz, HB_{7-11}), -16.9 ppm (d, 5B, HB_{2-6} , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 155.1$ Hz).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.70$ (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}2}$), 7.93 (t, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 7.37 (q, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 15.7$ Hz, 8.80 Hz, $\text{NCH}=\text{CH}_2$), 7.34 (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}4}$), 5.97 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 15.7$ Hz, *cis*-

NCH=CH₂), 5.39 (d, 1H, ³J(¹H,¹H) = 8.25 Hz, *trans*-NCH=CH₂), 2.49 (s, 1H, HC_{cluster}), 1.86 (s, 5H, HB7–11), 1.77 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 136.2 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 222.5 Hz, HC_{im2}), 129.7 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 188.4 Hz, NCH=CH₂), 126.2 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 201.4 Hz, HC_{im4}), 119.5 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 202.8 Hz, HC_{im5}), 108.5 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H_{cis}) ≈ 162.3 Hz, ¹J(¹³C,¹H_{trans}) ≈ 166.3 Hz, NCH=CH₂), 46.5 ppm (s, 1C, HC_{cluster}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -189.6 (s, 1N, BnN_{im3}), 181.9 ppm (s, 1N, N_{im1}).

Elementaranalyse: berechnet für C₆H₁₇B₁₁N₂: C 30.52, H 7.26, N 11.86; gefunden: C 31.37, H 6.80, N 10.96.

MS (LIFDI): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für C₆H₁₇B₁₁N₂: 233(13), 234(37), 235(75), 236(100), 237(81), 237(7), 238(29), 238(5); gefunden: 230(8), 231(6), 231(5), 233(17), 233(15), 234(42), 235(76), 236(100), 236(8), 237(81), 238(27).

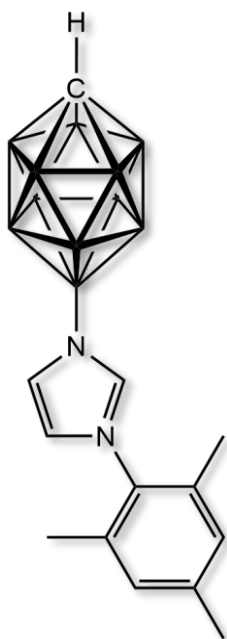
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3175 cm⁻¹ (vs, H-C_{Ar}), 3148 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3066 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3016 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 2961 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2923 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2891 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2852 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2562 cm⁻¹ (vs, B-H), 2537 cm⁻¹ (vs, B-H), 1708 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1672 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1654 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1708 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1563 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1550 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1538 cm⁻¹ (w, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3177 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3154 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3123 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3068 cm⁻¹ (s, H-C_{Ar}), 3020 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 2598 cm⁻¹ (s, B-H), 2579 cm⁻¹ (s, B-H), 2564 cm⁻¹ (s, B-H), 2542 cm⁻¹ (s, B-H), 2527 cm⁻¹ (s, B-H), 1658 cm⁻¹ (vs, C=C), 1653 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1542 cm⁻¹ (m, N=C / C=C).

Schmelzpunkt: 180.6 °C.

6.3.5 Synthesen von 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ mit [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻

6.3.5.1 Herstellung von 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



In einem Young-Rohr wurden unter Argonatmosphäre Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (203.5 mg, 0.595 mmol), [Mes₂I][SO₃CF₃] (459 mg, 0.892 mmol) und Cu[SO₃CF₃]₂ (11 mg, 0.0298 mmol) in DMF (20 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden bei 100 °C gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über Nacht getrocknet. Der Feststoff wurde in Aceton (120 mL) gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Aceton unter vermindertem Druck auf 5 mL eingengt. Wasser (30 mL) wurde zugegeben und die organischen Bestandteile mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 147 mg (0.446 mmol, 75%) eines hellbraunen Feststoffes (enthält ca. 4% des Isomers 7-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ bzgl. ¹¹B-NMR).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 1B, NB12), -13.8 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 140.0 Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 155.0 Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.63 (t, 1H, ⁴J(¹H,¹H) = 1.46, HC_{Im}2), 7.59 (t, 2H, ^{3/4}J(¹H,¹H) = 1.69, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 7.50 (t, 1H, ^{3/4}J(¹H,¹H) = 1.64, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 7.11 (s, 1H, ⁴J(¹H,¹H) = 0.60, HC_{Mes}3 und HC_{Mes}5), 2.51 (br, 1H, HC_{Cluster}), 2.35 (s, 3H, H₃CC_{Mes}4), 2.01 (s, 6H, H₃CC_{Mes}2 und H₃CC_{Mes}6), 1.93 (s, 5H, HB7–11), 1.80 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 141.4 (s, 1C, MeC_{Mes}4), 138.5 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 220.7 Hz, HC_{Im}2), 135.5 (s, 1C, NC_{Mes}1), 132.4 (s, 2C, MeC_{Mes}2 and MeC_{Mes}6), 130.2 (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 158.9 Hz, HC_{Mes}3 und HC_{Mes}5), 126.2 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 200.0 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 124.5 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 203.9 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 46.4 (s, 1C, HC_{Cluster}), 21.0 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 127.1 Hz, H₃CC_{Mes}4), 17.2 ppm (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) ≈ 128.9 Hz, H₃CC_{Mes}2 und H₃CC_{Mes}6).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -196.6$ (s, 1N, MesN_{Im3}), -188.0 ppm (s, 1N, N_{Im1}).

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C 47.56, H 7.68, N 8.53; gefunden C 45.69, H 7.67, N 8.70.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3162$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3139 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3060 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2951 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2922 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2853 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2565 – 2539 cm^{-1} (vs, B–H), 1733 – 1680 cm^{-1} (m, C=C), 1608 cm^{-1} (s, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3165$ cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3144 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3071 und 3029 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 2970 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2925 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2860 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2576 cm^{-1} (vs, B–H), 1610 cm^{-1} (s, N=C).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{B}_{11}\text{N}_2$: 324(3), 325(13), 326(37), 327(75), 327(5), 328(100), 328(10), 329(81), 329(14), 330(29), 330(11), 331 (4); gefunden: 324(4), 325(15), 326(41), 327(79), 327(3), 328(100), 328(6), 329(80), 329(11), 330(31), 331(11), 331(4).

Schmelzpunkt: 179.7 °C.

Isomerenabtrennung von 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Ein Gemisch aus 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (212 mg, 0.646 mmol) wurde in Aceton gelöst, Celite® (6 g) zugegeben und das Aceton mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Feststoff wurde anschließend in einen Säulenaufsatz überführt und mit einem DCM/Hexan-Gemisch (40/60, v/v) säulenchromatographisch getrennt.

Ausbeute: 70.0 mg (0.213 mmol) eines weißen kristallinen Feststoffes.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.5$ (s, 1B, NB12), -13.8 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 140.3$ Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 154.9$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.63$ (t, 1H, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.35$ Hz, HC_{Im2}), 7.59 (t, 2H, $^{3/4}J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.63$, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 7.50 (t, 1H, $^{3/4}J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.58$, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 7.11 (s, 1H, HC_{Mes3} und HC_{Mes5}), 2.51 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.48$ Hz, HC_{Cluster}), 2.35 (s, 3H, H₃CC_{Mes4}), 2.01 (s, 6H, H₃CC_{Mes2} und H₃CC_{Mes6}), 1.93 (s, 5H, HB7–11), 1.80 ppm (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 141.4$ (s, 1C, $\text{MeC}_{\text{Mes}4}$), 138.5 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 219.7$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}2}$), 135.5 (s, 1C, $\text{NC}_{\text{Mes}1}$), 132.4 (s, 2C, $\text{MeC}_{\text{Mes}2}$ and $\text{MeC}_{\text{Mes}6}$), 130.2 (s, 2C, $\text{HC}_{\text{Mes}3}$ und $\text{HC}_{\text{Mes}5}$, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 158.6$ Hz), 126.2 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 201.5$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 124.5 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 203.3$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 46.4 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 21.0 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 126.2$ Hz, $\text{H}_3\text{CC}_{\text{Mes}4}$), 17.2 ppm (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 128.5$ Hz, $\text{H}_3\text{CC}_{\text{Mes}2}$ und $\text{H}_3\text{CC}_{\text{Mes}6}$).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -196.9$ (s, 1N, $\text{MesN}_{\text{Im}3}$), -188.2 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$).

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C 47.56, H 7.68, N 8.53; gefunden C 47.52, H 7.76, N 8.46.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3163$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3138 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 3070 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3022 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2977 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2949 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2920 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2858 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2566 cm^{-1} (vs, B-H), 2541 cm^{-1} (vs, B-H), 1734 cm^{-1} (vw, C=C), 1711 cm^{-1} (vw, C=C), 1689 cm^{-1} (vw, C=C), 1610 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1539 cm^{-1} (vs, N=C / C=C), 1481 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1454 cm^{-1} (s, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3165$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3144 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3072 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3025 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 2985 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2925 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2861 cm^{-1} (s, H-C_{aliph.}), 2576 cm^{-1} (vs, B-H), 2558 cm^{-1} (vs, B-H), 2549 cm^{-1} (vs, B-H), 1611 cm^{-1} (m, C=C, N=C), 1550 cm^{-1} (m, C=C, N=C), 1485 cm^{-1} (w, C=C, N=C).

MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{B}_{11}\text{N}_2$: 324(3), 325(13), 326(37), 327(75), 327(5), 328(100), 328(10), 329(81), 329(14), 330(29), 330(11), 331(4); gefunden: 324(4), 325(14), 326(41), 327(79), 327(3), 328(100), 328(7), 329(80), 329(11), 330(30), 331(10), 331(5).

Schmelzpunkt: 219.0 °C.

6.3.5.2 Herstellung von 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Im Folgenden wird eine zweite Syntheseroute beschrieben. Die erste Syntheseroute zu isomerenreinem 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wird in Kapitel 6.3.4. beschrieben.

In einem Young-Rohr wurden unter Argonatmosphäre Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (206 mg, 0.602 mmol), [Ph₂I][SO₃CF₃] (389 mg, 0.903 mmol) und Cu[SO₃CF₃]₂ (10.9 mg,

0.0301 mmol) in DMF (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 25 Stunden bei 100 °C gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über Nacht getrocknet. Der Feststoff wurde in Aceton (150 mL) gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Aceton unter vermindertem Druck auf 5 mL eingengt. Eine wässrige Lösung aus Kaliumhydroxid (400 mg, 7.12 mmol; gelöst in 30 mL dest. H_2O) wurde zugegeben und die organischen Bestandteile mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Das Rohprodukt (122 mg, 0.426 mmol, 71%) wurde anschließend in 10%ige Salzsäure (25 mL) gelöst, mit Diethylether (25 mL) überschichtet und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3×50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und Cäsiumcarbonat (301 mg, 0.852 mmol, gelöst in wenig dest. H_2O) und Cäsiumchlorid (143 mg, 0.852 mmol, gelöst in wenig dest. H_2O) zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt, der Rückstand in Aceton aufgenommen, über Cäsiumcarbonat getrocknet, das Lösemittel auf 5 mL eingengt und das Produkt durch Zugabe einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung (300 mg, 5.35 mmol; gelöst in 25 mL dest. H_2O) ausgefällt. Zur Vervollständigung der Fällung wurde der Kolben für 2 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 98.9 mg (0.346 mmol, 57%) eines weißen Feststoffes (enthält ca. 12% des Isomers 7-(3-Phenylimidazolyl)-*clos*o-1-CB₁₁H₁₁ bzgl. ^{11}B -NMR).

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.5$ (s, 1B, NB12), -13.8 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.6$ Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 155.1$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.84$ (t, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}2}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 1.34$ Hz), 7.96 (t, 1H, $^{3/4}J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 1.72$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 7.81 (d, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.59$ Hz, $\text{HC}_{\text{Ph}2}$ und $\text{HC}_{\text{Ph}6}$), 7.66–7.58 (m, 3H, $\text{HC}_{\text{Ph}3}$, $\text{HC}_{\text{Ph}4}$ und $\text{HC}_{\text{Ph}5}$), 7.45 (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 2.51 (sex, 1H, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 1.93 (s, 5H, HB7–11), 1.80 ppm (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 136.2$ (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 223.1$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}2}$), 136.2 (s, 1C, $\text{C}_{\text{Ph}1}$), 130.90 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{Ph}3}$ und $\text{HC}_{\text{Ph}5}$), 130.60 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{Ph}4}$), 126.4 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 202.5$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 123.5 (s, 2C,

$^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 178.2$ Hz, $\text{HC}_{\text{Ph}2}$ und $\text{HC}_{\text{Ph}6}$), 122.5 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 203.5$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 46.6 ppm (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -189.1$ ppm (s, 1N, $\text{PhN}_{\text{Im}3}$), nicht aufgelöst (1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$).

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{B}_{11}\text{N}_2$: C 41.97, H 6.69, N 9.79; gefunden: C 42.04, H 6.87, N 9.79.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3172$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3152 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3084 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3058 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 2567–2549 cm^{-1} (vs, B-H), 1710 cm^{-1} (w, C=C), 1650 cm^{-1} (vw, N=C / C=C), 1598 cm^{-1} (w, N=C / C=C), 1552 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1538 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1494 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1462 cm^{-1} (m, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3174$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3154 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3077 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3060 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 2590–2540 cm^{-1} (vs, B-H), 1599 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1554 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1540 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1496 cm^{-1} (w, N=C / C=C), 1463 cm^{-1} (vw, N=C / C=C).

MS (LIFDI): MS (LIFDI): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{B}_{11}\text{N}_2$: 283(13), 284(37), 285(75), 286(100), 286(8), 287(81), 287(11), 288(30), 288(9); gefunden: 283(11), 284(35), 285(71), 286(100), 286(7), 287(82), 287(10), 288(28), 288(8).

Schmelzbereich: 245–265 °C.

6.3.5.3 Herstellung von 12-(3-Benzylimidazolyl)-*c*-*lo*-1-CB₁₁H₁₁

Im Folgenden wird eine zweite Syntheseroute beschrieben. Die erste Syntheseroute zu isomerenreinem 12-(3-Benzylimidazolyl)-*c*-*lo*-1-CB₁₁H₁₁ wird in Kapitel 6.3.4. beschrieben.

In einem Young-Rohr wurden unter Argonatmosphäre $[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-}i>c-*lo*-1-CB₁₁H_{11}]}$ (151 mg, 0.445 mmol) und α -Bromtoluol (83 mg, 0.489 mmol) in THF (20 mL) gelöst und 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck vollständig entfernt, der Rückstand in Aceton (100 mL) aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Aceton wurde auf etwa 5 mL eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von Hexan (100 mL) gefällt. Das Rohprodukt wurde mit 10%ige Salzsäure (25 mL) und Diethylether (25 mL) versetzt, eine Stunde gerührt, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 30 mL) extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde unter

vermindertem Druck vollständig entfernt, der Destillationsrückstand in Aceton aufgenommen, auf 3 mL eingengt und das Produkt durch Zugabe einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung (300 mg, 5.35 mmol; gelöst in 25 mL dest. H₂O) ausgefällt. Zur Vervollständigung der Fällung wurde der Kolben für 2 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 65.0 mg (0.217 mmol, 58%) eines gelblichen Feststoffs (enthält ca. 8% des Isomers 7-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ bzgl. ¹¹B-NMR).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 1B, NB12), -13.9 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 139.6 Hz, HB7-11), -16.9 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 154.9 Hz, HB2-6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.61 (s, 1H, HC_{Im}2), 7.51 (t, 1H, ³J(¹H,¹H) \approx 1.6 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 7.47-7.39 (m, 5H, HC_{Ph}2-6), 7.24 (t, 1H, ³J(¹H,¹H) \approx 1.6 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 5.52 (s, 2H, CH₂), 2.48 (sex, 1H, ³J(¹H,¹H) = 3.44 Hz, HC_{Cluster}), 1.85 (s, 5H, HB7-11), 1.77 ppm (s, 5H, HB2-6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 137.6 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 219.7 Hz, HC_{Im}2), 135.7 (s, 1C, C_{Ph}1), 130.0 (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 158.6 Hz, HC_{Ph}3 und HC_{Ph}5), 129.8 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 157.2 Hz, HC_{Ph}4), 129.2 (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 158.5 Hz, HC_{Ph}2 und HC_{Ph}6), 125.8 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 199.1 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 122.9 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 201.7 Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 53.1 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 144.5 Hz, CH₂), 46.3 ppm (s, 1C, HC_{Cluster}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -194.8 (s, 1N, BnN_{Im}3), 191.8 ppm (s, 1N, N_{Im}1).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₁H₂₁B₁₁N₂: C 44.01, H 7.05, N 9.33; gefunden: C 44.96, H 6.98, N 8.28.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3152 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3137 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3077 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 2960 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2924 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2852 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2561-2533 cm⁻¹ (vs, B-H), 1710 cm⁻¹ (w, C=C), 1608 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1540 cm⁻¹ (vs, N=C / C=C), 1495 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1457 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1445 cm⁻¹ (s, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3152 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3139 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3079 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3059 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3045 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3000 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2965 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2917 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2879 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2588 cm⁻¹ (vs, B-H), 2572 cm⁻¹ (vs, B-H), 2549 cm⁻¹ (vs, B-H), 1607 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1589 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1544 cm⁻¹ (w, N=C / C=C).

MS (LIFDI): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $C_{11}H_{21}B_{11}N_2$: 297(13), 298(37), 299(75), 300(100), 300(9), 301(81), 301(12), 302(30), 302(10); gefunden: 297(1), 298(37), 299(73), 300(100), 300(8), 301(80), 301(10), 302(28), 302(8).

Schmelzbereich: 170–205 °C.

6.3.5.4 Herstellung von 7- und 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

Die Reaktion wurde analog zur Synthese und Aufarbeitung von 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (s. Kapitel 6.3.5.2) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (350 mg, 1.02 mmol), (*p*-FPh)₂][SO₃CF₃] (716 mg, 1.54 mmol) und Cu[SO₃CF₃]₂ (30.0 mg, 0.0829 mmol) in DMF (10 mL).

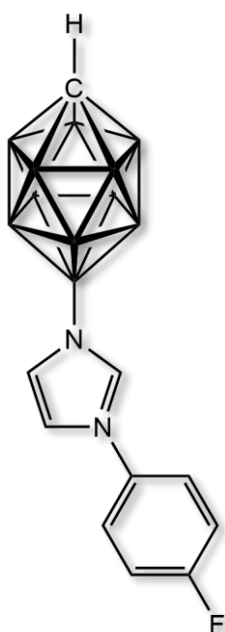
Ausbeute: 260 mg (0.852 mmol, 83%) eines hellbraunen Feststoffes (enthält ca. 10% des Isomers 7-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ bzgl. ¹¹B-NMR).

Trennung der beiden Isomere:

Das Rohprodukt wurde in Aceton gelöst, Celite® (6 g) zugegeben und das Aceton mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Feststoff wurde anschließend in einen Säulenaufsatz überführt und mit einem DCM/Hexan-Gemisch (31/69, v/v) säulenchromatographisch getrennt. Die Fraktionen wurden ¹¹B-NMR-spektroskopisch überprüft und die Fraktionen der beiden Isomere getrennt vereinigt. Das Lösemittel wurde vollständig entfernt, der Rückstand in Aceton gelöst und 7- bzw. 12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ durch Fällung mit Hexan als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute (12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁): 133 mg (0.435 mmol, 42%) eines weißen glänzenden kristallinen Feststoffs.

Ausbeute (7-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁): 15 mg (0.049 mmol, 5%) eines weißen glänzenden kristallinen Feststoffs.

Charakterisierung (12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁):

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 1B, NB12), -13.8 (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 140.5 Hz, HB7–11), -16.9 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B,¹H) = 155.0 Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.83 (s, 1H, ⁴J(¹H,¹H) nicht aufgelöst, HC_{Im2}), 7.93 (dd, 1H, ^{3/4}J(¹H,¹H) \approx 1.62 Hz, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 7.90 (m, 2H, HC_{Ph2} und HC_{Ph6}), 7.44 (m, 1H, Signal überlagert mit HC_{Ph3} und HC_{Ph5}, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 7.41 (m, 2H, Signal überlagert mit HC_{Im4/5}, HC_{Ph3} und HC_{Ph5}), 2.51 (sex, 1H, ³J(¹H,¹H) = 2.16 Hz, HC_{Cluster}), 1.91 (s, 5H, HB7–11), 1.79 ppm (s, 5H, HB2–6).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 163.8 (s, 1C, ¹J(¹⁹F,¹³C) = 248.1 Hz, FC_{Ph4}), 136.5 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 220.6 Hz, HC_{Im2}), 132.6 (s, 1C, ⁴J(¹⁹F,¹³C) = 3.1 Hz, NC_{Ph1}), 126.3 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 202.8 Hz, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 126.2 (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 163.8 Hz, ²J(¹⁹F,¹³C) = 9.1 Hz, HC_{Ph2} und HC_{Ph6}), 122.8 (s, 1C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 203.9 Hz, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 117.6 (s, 2C, ¹J(¹³C,¹H) \approx 163.3 Hz, ³J(¹⁹F,¹³C) = 23.6 Hz, HC_{Ph3} und HC_{Ph5}), 46.6 ppm (s, 1C, HC_{Cluster}).

¹⁹F-NMR (470.59, (CD₃)CO): δ = -112.9 ppm (tt, 1F, ³J(¹⁹F,¹H) \approx 8.2 Hz, ⁴J(¹⁹F,¹H) \approx 4.6 Hz, FC_{Ph4}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -191.3 (s, 1N, N_{Im3}), -188.7 ppm (s, 1N, N_{Im1}).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3177 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3154 cm⁻¹ (s, H-C_{Ar}), 3084 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3069 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 2560 cm⁻¹ (vs, B-H), 2541 cm⁻¹ (vs, B-H), 2529 cm⁻¹ (vs, B-H), 1762 cm⁻¹ (w, C=C), 1713 cm⁻¹ (w, C=C), 1653 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1598 cm⁻¹ (s, N=C / C=C), 1541 cm⁻¹ (vs, N=C / C=C), 1506 cm⁻¹ (vs, N=C / C=C).

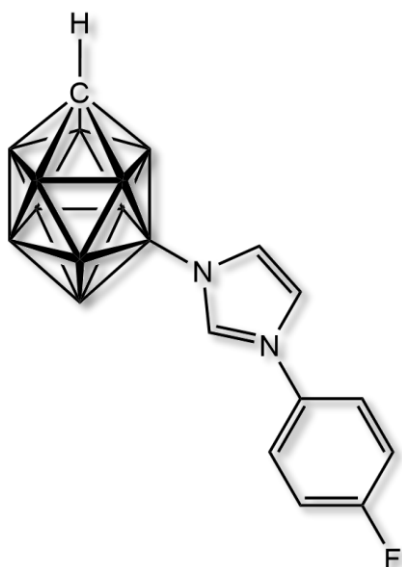
Raman: $\tilde{\nu}$ = 3179 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3157 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3081 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3070 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3059 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3013 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 2582 cm⁻¹ (vs, B-H), 2569 cm⁻¹ (vs, B-H), 2559 cm⁻¹ (vs, B-H), 2549 cm⁻¹ (vs, B-H), 2533 cm⁻¹ (s, B-H), 1607 cm⁻¹ (m, C=C), 1553 cm⁻¹ (w, C=C), 1545 cm⁻¹ (m, N=C / C=C), 1511 cm⁻¹ (w, N=C / C=C), 1386 cm⁻¹ (vs, N=C / C=C).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₀H₁₈B₁₁FN₂: C 39.49, H 6.25, N 9.21; gefunden: C 39.68, H 6.40, N 9.31.

MS (ASAP positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $C_{10}H_{18}B_{11}FN_2$: 301(13), 302(37), 303(75), 303(4), 304(100), 304(8), 305(81), 305(11), 306(29), 306(9); gefunden: 301(14), 302(40), 303(6), 303(79), 304(100), 304(7), 305(80), 305(10), 306(29), 306(8).

Schmelzpunkt: 212.6 °C.

Charakterisierung (7-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁):



¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = -2.9$ (s, 1B, NB7), -6.7 (d, 1B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 139.1$ Hz, HB12), -13.0 (d, 2B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 139.1$ Hz, HB8+11), -13.5 (d, 2B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 139.1$ Hz, HB9+10), -16.6 (d, 4B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 155.3$ Hz, HB2+3 und HB4+6), -18.8 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}B, ^1H) = 152.7$ Hz, HB5).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 9.05$ (s, 1H, HC_{im2}), 8.02 (dd, 1H, $^3/4J(^1H, ^1H) = 1.73$ Hz, HC_{im4} oder HC_{im5}), 7.95 (m, 2H, HC_{Ph2} und HC_{Ph6}), 7.62 (dd, 1H, $^3/4J(^1H, ^1H) = 1.63$ Hz, HC_{im4} oder HC_{im5}), 7.44 (m, 2H, $^3J(^1H, ^1H) = 8.74$ Hz, HC_{Ph3} und HC_{Ph5}), 2.65 (sex, 1H,

$^3J(^1H, ^1H) = 2.46$ Hz, HC_{cluster}), 2.15 (s, 2H, HB2+3 oder H4+6), 2.11 (s, 1H, HB12), 1.91 (s, 2H, HB8+11), 1.78 (s, 2H, HB2+3 oder H4+6), 1.71 ppm (s, 3H, HB9+10 und HB5).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 163.9$ (s, 1C, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 248.1$ Hz, FC_{Ph4}), 137.2 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 222.6$ Hz, HC_{im2}), 132.7 (s, 1C, $^4J(^{19}F, ^{13}C) = 3.1$ Hz, NC_{Ph1}), 126.9 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 201.5$ Hz, HC_{im4} oder HC_{im5}), 126.3 (s, 2C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 167.5$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 9.1$ Hz, HC_{Ph2} und HC_{Ph6}), 123.1 (s, 1C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 203.3$ Hz, HC_{im4} oder HC_{im5}), 117.7 (s, 2C, $^1J(^{13}C, ^1H) \approx 166.4$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 23.6$ Hz, HC_{Ph3} und HC_{Ph5}), 50.85 ppm (s, 1C, HC_{cluster}).

¹⁹F-NMR (470.59, (CD₃)₂CO): $\delta = -112.9$ ppm (tt, 1F, $^3J(^{19}F, ^1H) \approx 8.3$ Hz, $^4J(^{19}F, ^1H) \approx 4.5$ Hz, FC_{Ph4}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = -190.8$ (s, 1N, N_{im3}), -193.0 ppm (s, 1N, N_{im1}).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3175$ cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3158 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3140 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 3083 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3059 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3039 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 2568 cm⁻¹ (s, B-H), 2545 cm⁻¹ (s, B-H),

2531 cm^{-1} (s, B–H), 2509 cm^{-1} (s, B–H), 1700 cm^{-1} (vw, C=C), 1639 cm^{-1} (vw, C=C), 1593 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1543 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1507 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1433 cm^{-1} (m, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3178 \text{ cm}^{-1}$ (vw, H–C_{Ar}), 3162 cm^{-1} (m, H–C_{Ar}), 3143 cm^{-1} (m, H–C_{Ar}), 3086 cm^{-1} (s, H–C_{Ar}), 3062 cm^{-1} (s, H–C_{Ar}), 3014 cm^{-1} (w, H–C_{Ar}), 2588 cm^{-1} (vs, B–H), 2572 cm^{-1} (vs, B–H), 2555 cm^{-1} (vs, B–H), 2535 cm^{-1} (s, B–H), 1608 cm^{-1} (s, C=C), 1546 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1543 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1511 cm^{-1} (s, N=C / C=C), 1434 cm^{-1} (m, N=C / C=C).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₀H₁₈B₁₁FN₂: C 39.49, H 6.25, N 9.21; gefunden: C 39.71, H 6.17, N 8.90.

MS (ASAP positiv): *m/z* (Isotopenhäufigkeit) berechnet für C₁₀H₁₈B₁₁FN₂: 301(13), 302(37), 303(75), 303(4), 304(100), 304(8), 305(81), 305(11), 306(29), 306(9); gefunden: 301(13), 302(35), 303(7), 303(71), 304(100), 304(7), 305(72), 305(10), 306(25), 306(6).

Schmelzpunkt: 180.5 °C.

6.3.6 Spezielle Umsetzungen von 12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und [12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ mit [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻.

Methode 1:

12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (51.6 mg, 0.149 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (51.1 mg, 0.149 mmol) in Dimethylformamid gelöst, Kupfer(II)-triflat (7.7 mg, 0.0149 mmol) zugegeben und bei 100 °C 36.5 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen. Als Hauptprodukt konnte über ESI-MS [12-MeNO-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ detektiert werden.

ESI-MS (negativ): *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 10) berechnet für C₂H₁₄N₁O₁B₁₁: 184(13), 185(37), 186(75), 187(100), 188(81), 189(29); gefunden: 184(13), 185(40), 186(77), 187(100), 188(81), 189(28).

Methode 2:

12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (50.9 mg, 0.147 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (50.4 mg, 0.147 mmol) in Dimethylformamid gelöst, Trisdibenzylidenacetondipalladium(0) (13.5 mg, 0.0145 mmol) und Dicyclohexylphosphanbiphenyl (7.2 mg, 0.0206 mmol) wurden zugegeben und bei 100 °C 66 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch wurde keine erfolgreiche Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen. Als Hauptprodukt konnte über ESI-MS [12-MeNO-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ detektiert werden.

Methode 3:

12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (54.1 mg, 0.156 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (53.5 mg, 0.156 mmol) in Acetonitril gelöst und bei 55 °C 66 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch konnte eine teilweise Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch wurden [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ und 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als

Hauptprodukte sowie [12-*I-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Nebenprodukt identifiziert. Weiter konnte massenspektrometrisch [12-*PhI-closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ nachgewiesen werden.

ESI-MS (negativ): *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 10) berechnet für C₅H₂₅N₂B₂₂: 347(17), 348(36), 349(63), 350(89), 351(100), 352(85), 353(51); 354(20); gefunden: 347(18), 348(38), 349(66), 350(94), 351(100), 352(86), 353(51); 354(19).

Methode 4:

12-*PhI-closo*-1-CB₁₁H₁₁ (50.9 mg, 0.147 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit Cs[12-*Imidazolyl-closo*-1-CB₁₁H₁₁] (50.4 mg, 0.147 mmol) in Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur 66 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch konnte zum Teil eine Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch wurde 12-(3-*H*-*Imidazolyl*)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und nicht umgesetztes [12-*Imidazolyl-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Hauptprodukt und [12-*Ph-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Nebenprodukt identifiziert. Weiter konnte massenspektrometrisch [12-*PhI-closo*-1-CB₁₁H₁₀]⁻ nachgewiesen werden.

Methode 5:

12-*PhI-closo*-1-CB₁₁H₁₁ (28.9 mg, 0.0835 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-*Imidazolyl-closo*-1-CB₁₁H₁₁] (28.3 mg, 0.0835 mmol) in Dichlormethan gelöst und bei 55 °C 22 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch konnte zum Teil eine Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. Es wurden NMR-spektroskopisch mehr Nebenprodukte im Vergleich zur Verwendung von Acetonitril beobachtet. Überwiegend wurde nicht umgesetztes Edukt [12-*Imidazolyl-closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ nachgewiesen.

Methode 6:

12-*PhI-closo*-1-CB₁₁H₁₁ (39.5 mg, 0.116 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-*Imidazolyl-closo*-1-CB₁₁H₁₁] (40.3 mg, 0.0116 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und zunächst bei Raumtemperatur zwei Wochen und anschließend bei 55 °C 54 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch konnte eine teilweise Umsetzung nachgewiesen werden. NMR-

spektroskopisch konnten 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Hauptprodukte nachgewiesen werden.

Methode 7:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (27.1 mg, 0.0783 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (26.6 mg, 0.0783 mmol) in Acetonitril gelöst, Kupfer(II)-triflat (10.1 mg, 0.0196 mmol) zugegeben und bei 55 °C 42 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch konnte eine partielle Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch konnten 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Hauptprodukte nachgewiesen werden.

Methode 8:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (24.8 mg, 0.0717 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (24.3 mg, 0.0717 mmol) in Dichlormethan gelöst, Kupfer(II)-triflat (40.5 mg, 0.0788 mmol) zugegeben und bei 55 °C 42 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch konnte keine Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch konnte 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Hauptprodukt nachgewiesen werden.

Methode 9:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (21.0 mg, 0.0607 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (20.6 mg, 0.0607 mmol) in Acetonitril gelöst, Kupfer(II)-triflat (34.4 mg, 0.0668 mmol) zugegeben und bei 55 °C 20 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch konnte keine Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch konnten 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Hauptprodukte und [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Nebenprodukt nachgewiesen werden.

Methode 10:

12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (38.3 mg, 0.112 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (76.0 mg, 0.224 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei 55 °C 52 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch konnte eine partielle Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. Nach der Aufarbeitung konnten NMR-spektroskopisch [12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ sowie [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Hauptprodukte nachgewiesen werden.

Methode 11:

12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (26.5 mg, 0.0766 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (26.0 mg, 0.0766 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei 30 °C 6.5 Tage gerührt. Massenspektrometrisch konnte zum Teil eine Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch konnten 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Hauptprodukte nachgewiesen werden. Mit ca. 9% Umsatz konnte [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Methode 12:

12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (26.1 mg, 0.0754 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (25.6 mg, 0.0754 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei 40 °C 6.5 Tage gerührt. Massenspektrometrisch konnte eine partielle Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch konnten 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Hauptprodukte nachgewiesen werden. Mit ca. 10% Umsatz konnte [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Methode 13:

12-Phl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (29.8 mg, 0.0861 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (58.4 mg, 0.172 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei 55 °C 6.5 Tage gerührt. Massenspektrometrisch konnte eine teilweise Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch konnte

12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Mit ca. 28% Umsatz konnte [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Methode 14:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (30.0 mg, 0.0867 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NEt₄[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (29.4 mg, 0.0867 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei 80 °C 18 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch konnte eine teilweise Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch konnte 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Mit ca. 17% Umsatz konnte [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Methode 15:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (32.3 mg, 0.0933 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit NMe₄[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (26.4 mg, 0.0933 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei 55 °C 18 Stunden gerührt. NMR-spektroskopisch konnten 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ als Hauptprodukte nachgewiesen werden.

Methode 16:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (10.5 mg, 0.0307 mmol) wurde mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (70.6 mg, 0.0307 mmol) in einem NMR-Rohr vorgelegt und bei 160 °C 30 Minuten erhitzt. NMR-spektroskopisch konnten 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ sowie [12-Ph-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ und [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ nachgewiesen werden.

Methode 17:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (19.6 mg, 0.0566 mmol) wurde mit BMPL[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (19.9 mg, 0.0566 mmol) in einem NMR-Rohr vorgelegt und bei 150 °C 20 Minuten in einen Heizblock gestellt. NMR-spektroskopisch konnte 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Hauptprodukt nachgewiesen werden.

Methode 18:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (22.1 mg, 0.0637 mmol) wurde mit BMPy[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (22.9 mg, 0.0637 mmol) in einem NMR-Rohr vorgelegt und bei 120 °C 20 Minuten in einen Heizblock gestellt. NMR-spektroskopisch konnte 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Hauptprodukt nachgewiesen werden.

Methode 19:

Cs[12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (73.1 mg, 0.182 mmol) wurde mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (62.1 mg, 0.182 mmol) in Dimethylformamid (5 mL) gelöst, Kupfer(II)-triflat katalytisch zugegeben und bei 100 °C 6.5 Tage gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgt. NMR-spektroskopisch konnte keine erfolgreiche Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. Massenspektrometrisch konnte [12-I-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁻ nachgewiesen werden.

Methode 20:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (35.4 mg, 0.0982 mmol) wurde mit BMPL[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (36.0 mg, 0.0982 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei 55 °C 18 Stunden gerührt. NMR-spektroskopisch konnte 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Mit ca. 7% Umsatz konnte [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden.

Methode 21:

12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (22.1 mg, 0.0637 mmol) wurde mit BMPy[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (22.9 mg, 0.0637 mmol) in 1,2-Difluorbenzol gelöst und bei 55 °C 18 Stunden gerührt. Massenspektrometrisch konnte zum Teil eine Umsetzung zu [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden. NMR-spektroskopisch konnte 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Mit ca. 25% Umsatz konnte [1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]⁻ nachgewiesen werden.

Methode 22:

Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] (62.9 mg, 0.156 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (54.3 mg, 0.159 mmol) in Tetrahydrofuran gelöst, Trisdi-benzylidenacetondipalladium(0) (28.6 mg, 0.0321 mmol) und Dicyclohexylphosphanbiphenyl (15.3 mg, 0.0437 mmol) wurden zugegeben und bei 70 °C sieben Tage gerührt. Es konnte ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (400 ml) versetzt und die organischen Bestandteile (Tetrahydrofuran) durch Verwendung eines Rotationsverdampfers entfernt. Celite® (6 g) wurde zugegeben und die Suspension 15 Minuten gerührt. Die Suspension wurde durch ein Faltenfilter filtriert, der Filtrerrückstand in Dichlormethan (150 mL) gelöst und 15 Minuten gerührt. Zur organischen Phase wurde Wasser (dest., 150 mL) gegeben, das Dichlormethan mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und die wässrige Phase abermals durch einen Faltenfilter filtriert. Der Rückstand wurde noch zwei weitere Mal wie beschrieben mit Dichlormethan und Wasser behandelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (6 × 100 mL) extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die etherische Phase wurde auf 50 mL eingeeengt, in einen 250 mL Rundkolben überführt, eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxid (420 mg, 7.48 mmol in 50 mL dest. H₂O) zugegeben und die organische Phase mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Nach Zugabe einer wässrigen Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (2.7 ml, 3.74 mmol, 20% v/v) wurde der entstandene Niederschlag durch Filtration isoliert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 49.5 mg (verunreinigt durch Katalysatorbestandteile) eines braunen Feststoffs.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (128.43 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.5 (s, 2B, NB12), -13.9 (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.5$ Hz, HB7–11), -17.0 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 153.0$ Hz, HB2–6).

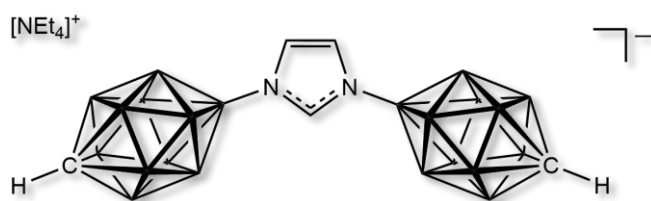
¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.64 (s, 1H, HC_{Im}2), 7.02 (br, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Im}4 und HC_{Im}5), 2.43 (s, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.24$ Hz, HC_{Cluster}), 1.83 (s, 5H, HB7–11), 1.75 ppm (s, 5H, HB2–6).

Methode 23:

Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] (62.9 mg, 0.156 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (54.3 mg, 0.159 mmol) in einem Mikrowellen-Vial in THF gelöst, Trisdibenzylidenacetondipalladium(0) (28.6 mg, 0.0321 mmol) und Dicyclohexylphosphanbiphenyl (15.3 mg, 0.0437 mmol) wurden zugegeben und bei 200 W und 55 °C 16 Stunden gerührt. Es konnte ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu der in Methode 22 vorgestellten Synthese. Das Produkt konnte anhand des ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrums auch in weiteren Ansätzen nicht sauber als [NEt₄]-Salz isoliert werden.

Methode 24:

Cs[12-*l-closo*-1-CB₁₁H₁₁] (182.7 mg, 0.455 mmol) wurde unter Argonatmosphäre mit Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (155.5 mg, 0.455 mmol) in einem Mikrowellen-Vial in THF gelöst, Trisdibenzylidenacetondipalladium(0) (83.3 mg, 0.0910 mmol) und Dicyclohexylphosphanbiphenyl (44.7 mg, 0.0127 mmol) wurden zugegeben und bei 200 W und 80 °C temperaturkontrolliert 16 Stunden gerührt. Es konnte ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Zur Aufarbeitung wurde das Lösemittel entfernt, der Rückstand in 10%ige Salzsäure (25 mL) und Diethylether (25 mL) suspendiert und 30 Minuten gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Cäsiumchlorid (153.2 mg, 0.261 mmol, gelöst in wenig dest. H₂O) und Cäsiumhydroxid (136.4 mg, 0.261 mmol, gelöst in wenig dest. H₂O) wurden zugegeben und 15 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde entfernt, der Rückstand in Aceton gelöst, über Cäsiumcarbonat getrocknet, das Aceton eingeeengt und durch Zugabe von Chloroform (150 mL) ein Feststoff ausgefällt. NMR-spektroskopisch wurde der ausgefallene Feststoff als Cs[12-Imidazol-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] identifiziert. Die Chloroformphase wurde anschließend eingeeengt, der Rückstand in Diethylether (50 mL) gelöst, mit Wasser (50 mL) versetzt, der Diethylether vollständig entfernt und durch Zugabe einer [NEt₄]OH-Lösung ein Niederschlag erhalten. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte anhand des ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrums nicht sauber als [NEt₄]-Salz isoliert werden. Bei den Verunreinigungen handelt es sich um den Phosphankatalysator.

Methode 25 – Synthese von $[\text{NEt}_4]^+[\text{1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol}]^-$:

Die Reaktion wurde analog zu Methode 22 mit einem anderen Katalysatorsystem und modifizierter Aufarbeitung durchgeführt.

Eingesetzte Menge: Isomerenreines $\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (83.6 mg, 0.245 mmol), isomerenreines $\text{Cs}[12\text{-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (98.5 mg, 0.245 mmol), Bisdibenzylidenacetonepalladium(0) (3 Portionen zu je 18.2 mg, 0.0240 mmol), RuPhos (3 Portionen zu je 13.0 mg, 0.0280 mmol). Die Katalysatoren wurden zu Beginn, nach 4 und 5 Tagen zugegeben. Gesamtdauer der Reaktion: 7 Tage.

Im letzten Schritt (siehe Methode 22) wurde der Feststoff ohne Zugabe von Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung abfiltriert.

Ausbeute Rohprodukt: 169 mg eines hellbraunen Feststoffs (enthält ca. 5–7% eines nicht näher charakterisierten Nebenproduktes bzgl. $^{11}\text{B-NMR}$).

Aufreinigung: Das Rohprodukt wurde in 10%ige Salzsäure (50 mL) und Diethylether (50 mL) suspendiert, eine Stunde kräftig gerührt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und auf etwa 10 mL eingeeengt. Wasser (50 mL) wurde zugegeben und der Diethylether mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vollständig entfernt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, abermals in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran (10 mL) und Wasser (50 mL) gelöst, die organischen Bestandteile unter vermindertem Druck vollständig entfernt und das Rohprodukt unter Rühren durch Zugabe einer wässrigen Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (1.8 ml, 2.45 mmol, 20% v/v) ausgefällt; bei einer unvollständigen Fällung musste mehr Tetraethylammoniumhydroxid zugegeben werden. Das erhaltene Tetraethylammoniumsalz wurde in Diethylether gelöst, Celite® (6 g) zugegeben, das Lösemittel entfernt und in einen Aufsatz für die Säulenchromatographie überführt und mit Dichlormethan / Hexan (Gradient von 50:50 → 100:0, Produktpot bei ca. 95% Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 21.5 mg (0.0447 mmol, 18%) eines gelben Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (128.43 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.5$ (s, 2B, NB12), -13.9 (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 140.5$ Hz, HB7–11), -17.0 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 154.7$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.64$ (t, 1H, $^4J(^1\text{H},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Im2}), 7.02 (d, 2H, $^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.27$ Hz, HC_{Im4} und HC_{Im5}), 2.43 (s, 1H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 3.36$ Hz, HC_{Cluster}), 1.83 (s, 5H, HB7–11), 1.75 ppm (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 137.7$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 214.9$ Hz, HC_{Im2}), 125.1 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 198.0$ Hz, HC_{Im4} und HC_{Im5}), 46.0 ppm (2C, HC_{Cluster}).

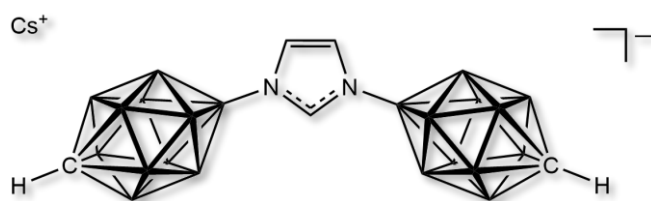
^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -316.0$ (s, 1N, NEt₄), -190.4 ppm (s, 2N, N_{Im1} und N_{Im3}).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3157$ cm^{-1} (w, H–C_{Ar}), 3140 cm^{-1} (w, H–C_{Ar}), 3069 cm^{-1} (vw, H–C_{Ar}), 3008 cm^{-1} (w, H–C_{aliph.}), 2991–2985 cm^{-1} (w, H–C_{aliph.}), 2935–2932 cm^{-1} (w, H–C_{aliph.}), 2849 cm^{-1} (m, H–C_{aliph.}), 2566 cm^{-1} (s, B–H), 2529 cm^{-1} (vs, B–H), 1622 cm^{-1} (m, N=C / C=C), 1536 cm^{-1} (vs, N=C / C=C).

Elementaranalyse: berechnet für C₁₃H₄₅B₂₂N₃: C 32.44, H 9.42, N 8.73; gefunden: C 30.28, H 8.05, N 7.14.

ESI-MS (negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für C₅H₂₅N₂B₂₂: 346(6), 347(17), 348(36), 349(61), 350(89), 351(100), 352(85), 353(51), 354(20); gefunden: 346(7), 347(19), 348(36), 349(59), 350(83), 351(100), 352(85), 353(51), 354(19).

Methode 26 – Synthese von Cs[1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol]:



In einem 10 mL Young-Rohr wurde isomerenreines Cs[12-*l*-closo-1-CB₁₁H₁₁] (136.1 mg, 0.339 mmol) mit isomerenreinem Cs[12-Imidazolyl-*l*-closo-1-

CB₁₁H₁₁] (115.8 mg, 0.339 mmol) unter Argonatmosphäre in Tetrahydrofuran (3 mL) gelöst, Trisdibenzylidenacetondipalladium(0) (15.5 mg, 0.0169 mmol) und RuPhos (11.1 mg, 0.0237 mmol) wurden zugegeben und bei 85 °C 18 Stunden gerührt. Es konnte ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (150 ml) versetzt und die organischen Bestandteile (Tetrahydrofuran) mit Hilfe eines

Rotationsverdampfers entfernt. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, der Filtrerrückstand mit wenig Tetrahydrofuran gelöst, Wasser (50 mL) zugegeben und das Tetrahydrofuran erneut abfiltriert. Dieser Vorgang wurde ein drittes Mal wiederholt und das Produkt sauber erhalten. Durch erneutes Einengen der wässrigen Phase konnte eine weitere saubere Charge erhalten werden.

Ausbeute Charge 1: 31.1 mg (0.0643 mmol, 19%, 100% Reinheit bzgl. ^{11}B -NMR) eines weißen Feststoffs.

Ausbeute Charge 2: 43.0 mg (0.0880 mmol, 26%, 98.9% Reinheit bzgl. ^{11}B -NMR) eines weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (128.43 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 1.5$ (s, 2B, NB12), -13.9 (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.9$ Hz, HB7–11), -17.0 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 154.8$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.63$ (t, 1H, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 1.4$ Hz, HC_{im2}), 7.02 (d, 2H, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.39$ Hz, HC_{im4} und HC_{im5}), 2.43 (s, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.53$ Hz, HC_{cluster}), 1.82 (s, 5H, HB7–11), 1.75 ppm (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 137.8$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 214.4$ Hz, HC_{im2}), 125.1 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 197.7$ Hz, HC_{im4} und HC_{im5}), 46.0 ppm (2C, HC_{cluster}).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -191.0$ ppm (s, 2N, N_{im1} und N_{im3}).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3154$ cm^{-1} (w, H–C_{Ar}), 3135 cm^{-1} (w, H–C_{Ar}), 3075 cm^{-1} (w, H–C_{Ar}), 2569 cm^{-1} (s, B–H), 2529 cm^{-1} (vs, B–H), 1536 cm^{-1} (vs, N=C / C=C).

Raman: $\tilde{\nu} = 3158$ cm^{-1} (vw, H–C_{Ar}), 3138 cm^{-1} (vw, H–C_{Ar}), 3078 cm^{-1} (m, H–C_{Ar}), 3065 cm^{-1} (m, H–C_{Ar}), 2584 cm^{-1} (s, B–H), 2559 cm^{-1} (vs, B–H), 2544 cm^{-1} (vs, B–H), 1625 cm^{-1} (vw, N=C / C=C), 1598 cm^{-1} (w, N=C / C=C), 1540 cm^{-1} (m, N=C / C=C).

Elementaranalyse: berechnet für C₅H₂₅B₂₂N₂Cs: C 12.41, H 5.21, N 5.79; gefunden: C 13.06, H 5.16, N 5.95.

ESI-MS (negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für C₅H₂₅N₂B₂₂: 346(6), 347(17), 348(36), 349(61), 350(89), 351(100), 352(85), 353(51), 354(20); gefunden: 346(7), 347(18), 348(36), 349(59), 350(86), 351(100), 352(84), 353(50), 354(19).

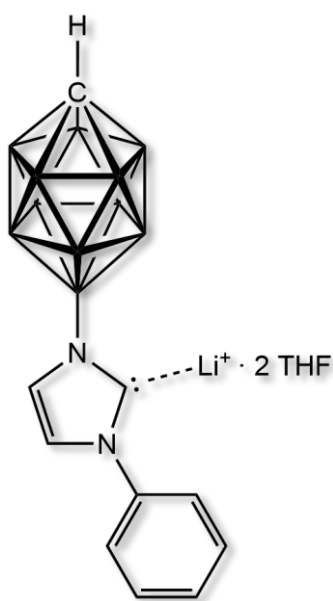
Schmelzpunkt: 474.0 °C

6.3.7 N-heterocyclische Carbene mit Carboranylliganden

6.3.7.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Carbene

Es wurde 12-(3-R-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ unter Argonatmosphäre in THF (3–5 mL) gelöst. Bei –78 °C wurde *n*-Butyllithium (1.05 Äq., 0.25 M in Hexan) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand über Nacht im Feinvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in d₈-Toluol gelöst, in ein Young-NMR überführt und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

6.3.7.2 Herstellung von Li[12-(3-Phenylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]-2THF



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von Li[12-(3-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (s. Kapitel 6.3.7.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: Isomerenreines 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (51.2 mg, 0.176 mmol), *n*-Butyllithium (0.75 mL, 0.25 M in Hexan).

Ausbeute: Das Carben wurde als Rohprodukt direkt zur NMR-Messung weiterverwendet.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₇D₈): δ = 4.9 (s, 1B, NB12), –13.1 (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 136.2 Hz, HB7–11), –16.4 ppm (d, 5B, ¹J(¹¹B, ¹H) = 151.7 Hz, HB2–6).

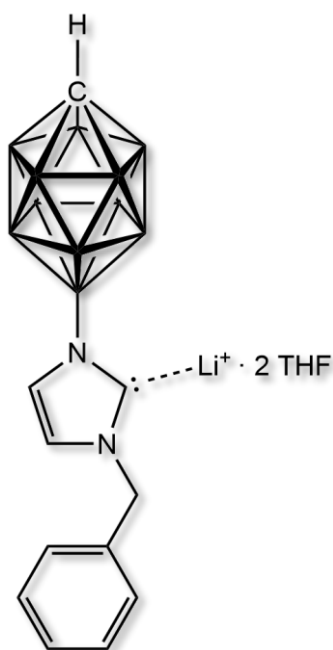
¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, C₇D₈): δ = 7.25 (s, 1H, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 7.13 (m, 4H, HC_{Ph}2/6 und HC_{Ph}3/5), 7.02 (t, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 7.63 Hz, HC_{Ph}4), 6.67 (s, 1H, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 3.37 (t, 8H, ³J(¹H, ¹H) = 6.33 Hz, HC_{THF}2 und HC_{THF}5), 2.49 (s, 1H, HC_{Cluster}), 2.43 (s, 5H, HB2–6), 2.31 (s, 5H, HB7–11), 1.32 ppm (m, 8H, HC_{THF}3 und HC_{THF}4).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, C_7D_8): $\delta = 197.6$ (m, 1C, $\text{C}_{\text{Im}2}$) 142.3 (s, 1C, $\text{C}_{\text{Ph}1}$), 129.5 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 163.2$ Hz, $\text{HC}_{\text{Ph}2/6}$ oder $\text{HC}_{\text{Ph}3/5}$), 126.7 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{Ph}4}$), 125.8 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 191.2$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 121.7 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 149.7$ Hz, $\text{HC}_{\text{Ph}2/6}$ oder $\text{HC}_{\text{Ph}3/5}$), 117.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 191.3$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 68.6 (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 148.3$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}2}$ und $\text{HC}_{\text{THF}5}$), 45.1 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 25.4 ppm (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 133.8$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}3}$ und $\text{HC}_{\text{THF}4}$).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, C_7D_8): $\delta = -176.3$ ppm (s, 1N, $\text{PhN}_{\text{Im}3}$), nicht aufgelöst (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$).

^7Li -NMR (194.37 MHz, C_7D_8): $\delta = 0.79$ ppm (s, 1Li).

6.3.7.3 Herstellung von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Benzylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]\cdot 2\text{THF}$



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (s. Kapitel 6.3.7.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: Isomerenreines 12-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (37.0 mg, 0.123 mmol), *n*-Butyllithium (0.52 mL, 0.25 M in Hexan).

Ausbeute: Das Carben wurde als Rohprodukt direkt zur NMR-Messung weiterverwendet.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, C_7D_8): $\delta = 4.9$ (s, 1B, NB_{12}), -13.2 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 135.6$ Hz, HB_{7-11}), -16.4 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 150.4$ Hz, HB_{2-6}).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, C_7D_8): $\delta = 7.17$ (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 6.99 (m, 3H, $\text{HC}_{\text{Ph}2}$, $\text{HC}_{\text{Ph}4}$ und $\text{HC}_{\text{Ph}6}$), 6.80 (m, 2H, $\text{HC}_{\text{Ph}3}$ und $\text{HC}_{\text{Ph}5}$), 6.24 (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}4}$), 4.67 (s, 2H, N-CH_2), 3.38 (t, 8H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 5.95$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}2}$ und $\text{HC}_{\text{THF}5}$), 2.49 (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 2.44 (s, 5H, HB_{2-6}), 2.28 (s, 5H, HB_{7-11}), 1.37 ppm (m, 8H, $\text{HC}_{\text{THF}3}$ und $\text{HC}_{\text{THF}4}$).

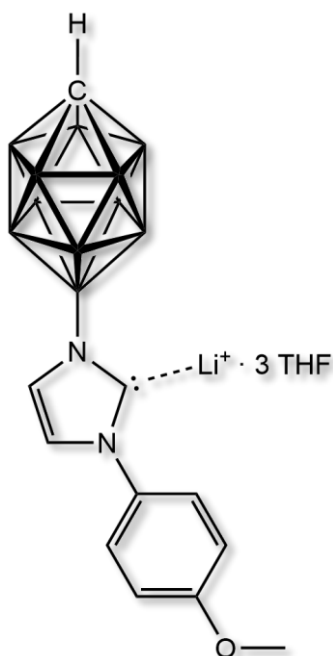
^{13}C -NMR (125.76 MHz, C_7D_8): $\delta = 197.9$ (m, 1C, $\text{C}_{\text{Im}2}$, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 10.7$ Hz), 138.7 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{Ph}4}$), 128.8 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{Ph}2}$ und $\text{HC}_{\text{Ph}6}$),

127.7 (s, 1C, C_{Ph1}), 127.0 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 168.5$ Hz, HC_{Ph3} und HC_{Ph5}), 125.2 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 191.3$ Hz, HC_{Im5}), 119.0 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 188.8$ Hz, HC_{Im4}), 68.6 (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 138.1$ Hz, HC_{THF2} und HC_{THF5}), 54.1 (s, 1C, N-CH₂), 44.9 (s, 1C, HC_{Cluster}), 25.5 ppm (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 133.5$ Hz, HC_{THF3} und HC_{THF4}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, C₇D₈): $\delta = -189.7$ (s, 1N, BnN_{Im3}), 178.4 ppm (s, 1N, N_{Im1}).

⁷Li-NMR (194.37 MHz, C₇D₈): $\delta = 0.69$ ppm (s, 1Li).

6.3.7.4 Herstellung von Li[12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]-2THF



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von Li[12-(3-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (s. Kapitel 6.3.7.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: Isomerenreines 12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (62.0 mg, 0.196 mmol), *n*-Butyllithium (0.78 mL, 0.25 M in Hexan).

Ausbeute: Das Carben wurde als Rohprodukt direkt zur NMR-Messung weiterverwendet.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₇D₈): $\delta = 4.9$ (s, 1B, NB12), -13.1 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 136.1$ Hz, HB7–11), -16.3 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 151.1$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, C₇D₈): $\delta = 7.28$ (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.06$ Hz, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 7.10 (d, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.81$ Hz, HC_{Ph2} und HC_{Ph6}), 6.71 (d, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.84$ Hz, HC_{Ph3} und HC_{Ph5}), 6.65 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.12$ Hz, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 3.43 (t, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.36$ Hz, HC_{THF2} und HC_{THF5}), 3.34 (s, 3H, O-CH₃), 2.53 (s, 1H, HC_{Cluster}), 2.47 (s, 5H, HB2–6), 2.33 (s, 5H, HB7–11), 1.36 ppm (m, 12H, HC_{THF3} und HC_{THF4}).

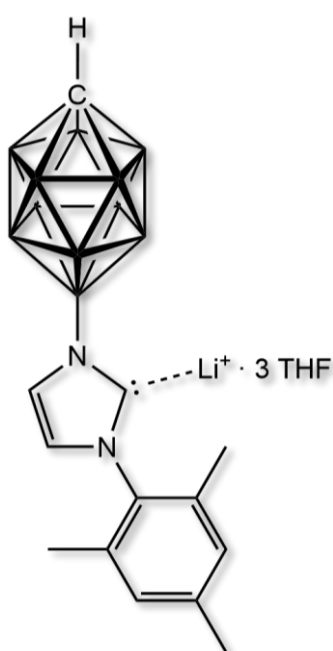
¹³C-NMR (125.76 MHz, 23 °C, C₇D₈): $\delta = 197.1$ (m, 1C, C_{Im2}), 158.7 (s, 1C, C_{Ph4}), 135.9 (s, 1C, C_{Ph1}), 125.7 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 192.3$ Hz, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 123.1 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 158.4$ Hz, HC_{Ph2} und HC_{Ph6}), 118.0 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 191.2$ Hz, HC_{Im4} oder HC_{Im5}), 114.5 (s, 2C,

$^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 158.8$ Hz, $\text{HC}_{\text{Ph}3}$ und $\text{HC}_{\text{Ph}5}$), 68.3 (s, 6C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 147.3$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}2}$ und $\text{HC}_{\text{THF}5}$), 55.0 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 144.2$ Hz, O-CH₃), 45.1 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 25.6 ppm (s, 6C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 127.8$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}3}$ und $\text{HC}_{\text{THF}4}$).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, C_7D_8): $\delta = -178.2$ (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}3}$), 174.9 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$).

^7Li -NMR (194.37 MHz, C_7D_8): $\delta = 0.81$ ppm (s, 1Li).

6.3.7.5 Herstellung von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]\cdot 3\text{THF}$



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-R-Imidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (s. Kapitel 6.3.7.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (73.4 mg, 0.224 mmol), *n*-Butyllithium (0.99 mL, 0.25 M in Hexan).

Ausbeute: Das Carben wurde als Rohprodukt direkt zur NMR-Messung weiterverwendet.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, C_7D_8): $\delta = 5.0$ (s, 1B, NB12), -13.1 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 135.0$ Hz, HB7–11), -16.5 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 147.7$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, C_7D_8): $\delta = 7.27$ (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.54$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 6.69 (s, 2H, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, $\text{HC}_{\text{Mes}3}$ und $\text{HC}_{\text{Mes}5}$), 6.22 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.54$, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 3.34 (t, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 6.0$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}2}$ und $\text{HC}_{\text{THF}5}$), 2.47 (br, 1H, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 2.41 (s, 5H, HB2–6), 2.30 (s, 5H, HB7–11), 2.10 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{Mes}4}$), 1.78 (s 6H, $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{Mes}2}$ und $\text{H}_3\text{C-C}_{\text{Mes}6}$), 1.40 ppm (m, 12H, $\text{HC}_{\text{THF}3}$ und $\text{HC}_{\text{THF}4}$).

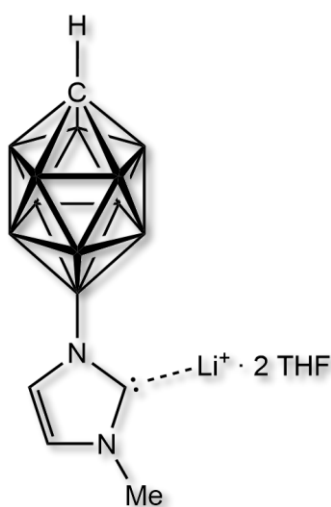
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, C_7D_8): $\delta = 198.5$ (s, 1C, $\text{C}_{\text{Im}2}$), 138.3 (s, 2C, $\text{MeC}_{\text{Mes}2}$ and $\text{MeC}_{\text{Mes}6}$), 137.7 (s, 1C, $\text{MeC}_{\text{Mes}4}$), 134.5 (s, 1C, $\text{NC}_{\text{Mes}1}$), 128.4 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 155.3$ Hz, $\text{HC}_{\text{Mes}3}$ und $\text{HC}_{\text{Mes}5}$), 124.8 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 191.2$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 119.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 190.7$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ oder $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 68.5 (s, 6C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 148.0$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}2}$ und $\text{HC}_{\text{THF}5}$),

44.8 (s, 1C, HC_{cluster}), 25.6 ppm (s, 6C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 132.2$ Hz, HC_{THF3} und HC_{THF4}), 20.9 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 126.7$ Hz, H₃C–C_{Mes4}), 17.5 ppm (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 127.3$ Hz, H₃C–C_{Mes2} und H₃C–C_{Mes6}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, C₇D₈): $\delta = -184.8$ (s, 1N, MesN_{Im3}), -175.9 ppm (s, 1N, N_{Im1}).

⁷Li-NMR (194.37 MHz, C₇D₈): $\delta = 0.43$ ppm (s, 1Li).

6.3.7.6 Herstellung von Li[12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] \cdot 2THF



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von Li[12-(3-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (s. Kapitel 6.3.7.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (56.5 mg, 0.252 mmol), *n*-Butyllithium (1.06 mL, 0.25 M in Hexan).

Ausbeute: 94.3 mg (> 95%; bezogen auf [Li \cdot 2THF][12-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₇D₈): $\delta = 5.0$ (s, 1B, NB12), -13.2 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 135.9$ Hz, HB7–11), -16.6 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 151.8$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, C₇D₈): $\delta = 7.08$ (d, 1H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Im5}), 6.25 (d, 1H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Im4}), 3.46 (t, 12H, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) \approx 6.0$ Hz, HC_{THF2} und HC_{THF5}), 3.20 (s, 3H, CH₃), 2.45 (br, 1H, HC_{cluster}), 2.43 (s, 5H, HB2–6), 2.22 (s, 5H, HB7–11), 1.45 ppm (m, 12H, HC_{THF3} und HC_{THF4}).

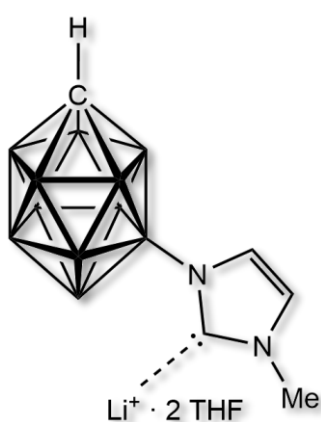
¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₇D₈): $\delta = 197.1$ (m, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B})=9.9$ Hz, C_{Im2}), 124.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 190.6$ Hz, HC_{Im5}), 119.4 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 188.5$ Hz, HC_{Im4}), 68.7 (s, 6C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 148.0$ Hz, HC_{THF2} und HC_{THF5}), 44.6 (s, 1C, HC_{cluster}), 26.7 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 137.9$ Hz, CH₃), 25.5 ppm (s, 6C, $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H}) \approx 134.6$ Hz, HC_{THF3} und HC_{THF4}).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, C₇D₈): $\delta = -200.6$ (s, 1N, MeN_{Im3}), -178.8 ppm (s, 1N, N_{Im1}).

⁷Li-NMR (194.37 MHz, C₇D₈): $\delta = 0.72$ ppm (s, 1Li).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3157 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3130 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3061 cm^{-1} (vw, H-C_{Cluster}), 2980 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2949 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2885 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2818 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2550 cm^{-1} (vs, B-H), 2536 cm^{-1} (vs, B-H), 1656 cm^{-1} (vw, N=C / C=C), 1618 cm^{-1} (vw, N=C / C=C), 1561 cm^{-1} (m, C=N / C=C), 1547 cm^{-1} (m, C=N / C=C), 1460 cm^{-1} (m, C=N / C=C), 1436 cm^{-1} (s, C=N / C=C).

6.3.7.7 Herstellung von Li[7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] \cdot 2THF



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von Li[12-(3-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (s. Kapitel 6.3.7.1) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: Isomerenreines 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (50.0 mg, 0.223 mmol), *n*-Butyllithium (0.92 mL, 0.25 M in Hexan).

Ausbeute: 83.5 mg (> 95%; bezogen auf [Li \cdot 2THF][7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₇D₈): δ = 0.1 (s, 1B, NB7), -6.7 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 132.6$ Hz, HB12), -12.8 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 120.0$ Hz, HB8+11), -13.4 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 120.0$ Hz, HB9+10), -16.3 (d, 4B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 149.5$ Hz, HB2+3 und HB4+6), -19.5 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 136.7$ Hz, HB5).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, C₇D₈): δ = 7.21 (br, 1H, HC_{Im}5), 6.29 (br, 1H, HC_{Im}4), 3.46 (t, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 6.3$ Hz, HC_{THF}2 und HC_{THF}5), 3.23 (s, 3H, CH₃), 2.57 (br., 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Cluster}), 2.47 (s, 2H, HB2+3 oder HB4+6), 2.37 (s, 2H, HB2+3 oder HB4+6), 2.35 (s, 2H, HB9+10), 2.27 (s, 1H, HB5), 2.23 (s, 1H, HB12), 2.19 (s, 2H, HB8+11), 1.45 ppm (m, 12H, HC_{THF}3 und HC_{THF}4).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₇D₈): δ = 198.5 (m, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})=9.6$ Hz, C_{Im}2), 124.8 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 188.7$ Hz, HC_{Im}5), 119.7 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 189.1$ Hz, HC_{Im}4), 68.7 (s, 6C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 146.8$ Hz, HC_{THF}2 und HC_{THF}5), 50.2 (s, 1C, HC_{Cluster}), 36.7 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 138.6$ Hz, CH₃), 25.5 ppm (s, 6C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 132.8$ Hz, HC_{THF}3 und HC_{THF}4).

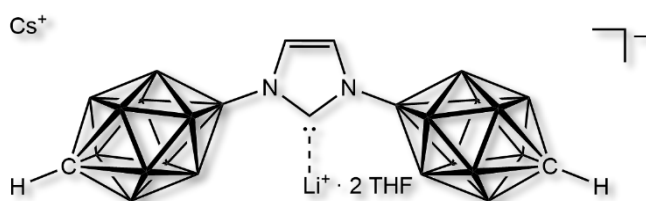
^{15}N -NMR (50.70 MHz, C_7D_8): $\delta = -199.5$ (s, 1N, $\text{MeN}_{\text{Im}3}$), -183.2 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$).

^7Li -NMR (194.37 MHz, C_7D_8): $\delta = 0.76$ ppm (s, 1Li).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3150\text{ cm}^{-1}$ (w, H-C_{Ar}), 3133 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3065 cm^{-1} (vw, H-C_{Cluster}), 2979 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2953 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2882 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2818 cm^{-1} (vww, H-C_{aliph.}), 2556 cm^{-1} (vs, B-H), 2540 cm^{-1} (vs, B-H), 1598 cm^{-1} (w, C=N / C=C), 1549 cm^{-1} (m, C=N / C=C), 1456 cm^{-1} (m, C=N / C=C), 1437 cm^{-1} (s, C=N / C=C).

6.3.7.8 Herstellung von CsLi[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yliden]-2THF

Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift von Li[12-(3-R-Imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] (s. Kapitel 6.3.7.1) durchgeführt. Das Carben wurde in d_8 -THF NMR-spektroskopisch charakterisiert.



Eingesetzte Menge: Isomerenreines Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yliden] (29.0 mg, 0.0599 mmol), *n*-Butyllithium (0.25 mL, 0.0625 mmol, 0.25 M in Hexan).

Ausbeute: 38.0 mg (> 95%; bezogen auf [CsLi·2THF][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yliden]).

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 4.9$ (s, 1B, NB), -13.6 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 135.2$ Hz, HB7–11), -17.4 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 147.3$ Hz, HB2–6).

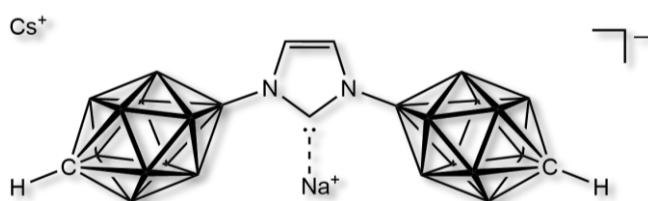
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 7.74$ (s, 1H, $\text{HC}_{\text{Im}5}$ und $\text{HC}_{\text{Im}4}$), 3.62 (tt, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 6.6$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}2}$ und $\text{HC}_{\text{THF}5}$), 2.19 (sex, 1H, $^1J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.53$ Hz, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 1.77 (m, 8H, $\text{HC}_{\text{THF}3}$ und $\text{HC}_{\text{THF}4}$), 1.73 (s, 5H, HB7–11), 1.67 ppm (s, 5H, HB2–6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 203.7$ (br, 1C, $\text{C}_{\text{Im}2}$), 123.6 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 187.6$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$ und $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 68.4 (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 144.2$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}2}$ und $\text{HC}_{\text{THF}5}$), 44.3 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{Cluster}}$), 26.6 ppm (s, 6C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 132.5$ Hz, $\text{HC}_{\text{THF}3}$ und $\text{HC}_{\text{THF}4}$).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = -179.5$ ppm (s, 2N, $\text{N}_{\text{Im}1}$ und $\text{N}_{\text{Im}3}$).

$^7\text{Li-NMR}$ (194.37 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 0.46$ ppm (s, 1Li).

6.3.7.9 Herstellung von $\text{NaLi}[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol-2-yliden}]$



Es wurde isomerenreines $\text{Cs}[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol-2-ylidene}]$ (26.7 mg, 0.0552 mmol), unter Argonatmosphäre in $d_8\text{-THF}$ (3 mL)

gelöst. Bei -78°C wurden Natriumhydrid (1.5 mg, 0.0606 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (0.3 mg, $2.76\mu\text{mol}$) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei 60°C gerührt. Anschließend wurde erneut Natriumhydrid und Kalium-*tert*-butanolat zugegeben und abermals über Nacht bei 60°C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt.

Ausbeute: Das Carben wurde als Rohprodukt direkt zur NMR-Messung weiterverwendet.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 5.1$ (s, 1B, NB_{12}), -13.7 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 135.9$ Hz, HB_{7-11}), -17.4 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 150.8$ Hz, HB_{2-6}).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 6.82$ (s, 1H, $\text{HC}_{\text{im}5}$ und $\text{HC}_{\text{im}4}$), 2.21 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.19$ Hz, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 1.69 (s, 5H, HB_{7-11}), 1.67 ppm (s, 5H, HB_{2-6}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 216.4$ (br, 1C, $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 9.6$ Hz, $\text{C}_{\text{im}2}$), 123.9 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 185.6$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}4}$ und $\text{HC}_{\text{im}5}$), 44.3 ppm (s, 2C, $\text{HC}_{\text{cluster}}$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.70 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = -178.5$ ppm (s, 2N, $\text{N}_{\text{im}1}$ und $\text{N}_{\text{im}3}$).

6.3.7.10 Herstellung von mehrfach deprotonierten biscarboranyl-funktionalisierten NHCs

Synthese von $\text{CsLi}_3[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-1-yliden-12-yl})\text{imidazol-2-yliden}]$:

In einem 20 mL Young-Rohr wurde $\text{Cs}[1,3\text{-Bis}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol-2-ylidene}]$ (27.8 mg, 0.0574 mmol) vorgelegt und bei -78°C wurde *n*-Butyllithium (0.48 mL, 2.1 Äq., 0.25 M in Hexan) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei RT gerührt und bei 80°C über Nacht erhitzt. Anschließend wurde erneut zunächst *n*-Butyllithium (0.35 mL,

1.5 Äq., 0.25 M in Hexan) zugegeben und bei 80 °C über Nacht erhitzt, danach wurde *n*-Butyllithium (0.23 mL, 1.0 Äq., 0.25 M in Hexan) zugegeben und bei 60 °C über Nacht erhitzt (überwiegend C₂-C_{Cluster}1-NHC^{12B12B}). Zur Vervollständigung der Clusterdeprotonierung wurde erneut *n*-Butyllithium (0.23 mL, 1.0 Äq., 0.25 M in Hexan) zugegeben.

Synthese von CsLi₃[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-1-yliden-12-yl)imidazol-5-yliden]:

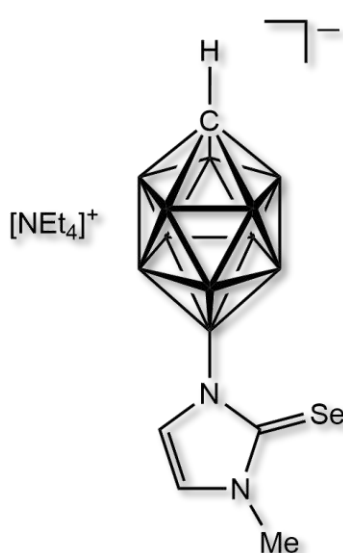
In einem 20 mL Young-Rohr wurde Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol-5-yliden] (24.2 mg, 0.0500 mmol) vorgelegt und *n*-Butyllithium wurde bei -78 °C (0.08 mL, 4.0 Äq., 2.5 M in Hexan) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei RT gerührt.

Synthese von CsLi₄[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-1-yliden-12-yl)imidazol-2-5-diyliden]:

In einem 20mL Young-Rohr wurde Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol-2-5-diyliden] (24.2 mg, 0.0500 mmol) vorgelegt und *n*-Butyllithium wurde bei -78 °C (0.12 mL, 6.0 Äq., 2.5 M in Hexan) in zwei Portionen von 0.08 mL und 0.04 mL dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei RT gerührt und bei 60 °C über Nacht erhitzt. Anschließend wurde erneut bei -78 °C *n*-Butyllithium (0.06 mL, 3.0 Äq., 2.5 M in Hexan) dazugegeben und die Reaktionsmischung erneut bei 60 °C über Nacht erhitzt.

6.3.8 Komplexverbindungen mit (bis)carboranyl-substituierten NHCs

6.3.8.1 Herstellung von $[\text{NEt}_4][12\text{-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$



In einem 100 mL Young-Rohr wurde $\text{Li}[12\text{-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (66 mg, 14.8 mL, 0.02 M Lösung in THF, 0.295 mmol) vorgelegt und Selen (23.3 mg, 0.295 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wasser (25 mL) wurde zugegeben, das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt und die wässrige Lösung filtriert. Anschließend wurde eine wässrige $[\text{NEt}_4]\text{OH}$ -Lösung (0.32 mL, 0.443 mmol, 35% v/v) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 62 mg (0.143 mmol, 49%) eines gelben Feststoffes (enthält ca. 3% des Isomers $[7\text{-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ bzgl. $^{11}\text{B-NMR}$).

Charakterisierung:

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 3.7$ (s, 1B, NB12), -13.4 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 138.9$ Hz, HB7–11), -17.8 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 149.4$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 7.05$ (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Im5}), 6.93 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Im4}), 3.41 (s, 3H, CH₃), 3.19 (q, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.27$ Hz, NCH₂CH₃), 2.49 (s, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Cluster}), 1.97 (s, 5H, HB7–11), 1.57 (s, 5H, HB2–6) 1.15 ppm (m, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.25$ Hz, NCH₂CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 155.8$ (s, 1C, C_{Im2}), 123.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 195.8$ Hz, HC_{Im5}), 119.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 196.4$ Hz, HC_{Im4}), 51.5 (t, 4C, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3.1$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 145.7$ Hz, NCH₂CH₃), 45.5 (s, 1C, HC_{Cluster}), 36.4 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 140.3$ Hz, CH₃), 7.1 ppm (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 128.3$ Hz, NCH₂CH₃).

$^{15}\text{N-NMR}$ (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = -316.6$ (s, 1N, NEt₄), -209.6 (s, 1N, MeN_{Im3}), -200.7 ppm (s, 1N, N_{Im1}).

$^{77}\text{Se-NMR}$ (95.38 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 77.8$ ppm (s, 1Se, R₂CSe).

Elementaranalyse: Berechnet für $C_5H_{16}B_{11}SeN_2$: C 36.12, H 8.39, N 9.72; gefunden: C 36.09, H 8.34, N 9.64.

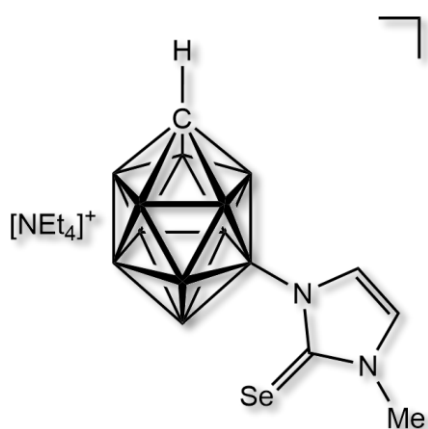
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3183\text{ cm}^{-1}$ (vw, H-C_{Ar}), 3153 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3065 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2976 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2563 cm^{-1} (vs, B-H), 2516 cm^{-1} (vs, B-H), 1570 cm^{-1} (vw, C=C / C=N), 1542 cm^{-1} (vw, C=C / C=N).

Raman: $\tilde{\nu} = 3185\text{ cm}^{-1}$ (w, H-C_{Ar}), 3114 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3066 cm^{-1} (s, H-C_{Ar}), 2987 cm^{-1} (vs, H-C_{aliph.}), 2937 cm^{-1} (vs, H-C_{aliph.}), 2890 cm^{-1} (vs, H-C_{aliph.}), 2579 cm^{-1} (vs, B-H), 2526 cm^{-1} (s, B-H), 2517 cm^{-1} (s, B-H), 1571 cm^{-1} (s, C=C / C=N), 1483 cm^{-1} (w, C=C / C=N), 1459 cm^{-1} (s, C=C / C=N).

MS (ESI positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $[C_8H_{20}N]^+$: 130(100), 131(9); gefunden: 130(100), 131(9).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit > 5) berechnet für $[C_5H_{16}B_{11}N_2Se]^-$: 207(7), 298(14), 298(6), 299(19), 299(12), 299(18), 300(15), 300(15), 300(36), 300(13), 301(6), 301(12), 301(48), 301(37), 302(39), 302(75), 303(14), 303(100), 303(7), 304(81), 304(13), 305(29), 305(18), 306(14); gefunden: 297(6), 298(12), 298(11), 200(15), 299(25), 300(13), 300(46), 300(13), 301(5), 301(57), 301(36), 302(42), 302(75), 303(12), 303(100), 303(5), 304(79), 304(14), 305(29), 305(22), 306(15), 307(5).

6.3.8.2 Herstellung von $[NEt_4][7-(2\text{-Seleno-3-methylimidazolyl})\text{-}closo\text{-}1\text{-}CB_{11}H_{11}]$



In einem 100 mL Young-Rohr wurde isomerenreines 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1- $CB_{11}H_{11}$ (26 mg, 0.116 mmol) vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ Lithiumhexamethyldisilazid (0.23 mL, 1 M in THF, 0.232 mmol) zugegeben. Anschließend wurde Selen (18.3 mg, 0.232 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Wasser (25 mL) wurde zugegeben, das THF wurde unter vermindertem Druck

entfernt und die wässrige Lösung filtriert. Anschließend wurde eine wässrige $[NEt_4]OH$ -Lösung

(0.25 mL, 0.348 mmol, 35% v/v) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 34.4 mg (0.0796 mmol, 69%) eines gelben Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -1.2$ (s, 1B, NB7), -6.4 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137.7$ Hz, HB12), -12.9 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.7$ Hz, HB8+11), -14.6 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.7$ Hz, HB9+10), -16.4 (d, 4B; $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 163.5$ Hz, HB2+3), -17.5 (d, 4B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 163.5$ Hz, HB4+6), -19.0 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 158.8$ Hz, HB5).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.17$ (d, 1H, $^1J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.11$ Hz, HC_{Im}5), 7.00 (d, 1H, $^1J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.70$ Hz, HC_{Im}4), 3.53 (br, 3H, NCH₃), 3.47 (q, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.26$ Hz, NCH₂CH₃), 2.53 (s, 2H, HB2+3), 2.35 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.09$ Hz, HC_{Cluster}), 2.13 (s, 2H, HB12), 2.01 (s, 1H, HB8+11), 1.66 (s, 2H, HB4+6), 1.63 (s, 1H, HB5), 1.57 (s, 2H, HB9+10), 1.37 ppm (q, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.25$ Hz, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.49$ Hz, NCH₂CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 158.5$ (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 219.3$ Hz, C_{Im}2), 123.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 169.3$ Hz, HC_{Im}5), 118.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 170.4$ Hz, HC_{Im}4), 52.2 (t, 4C, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) \approx 3.9$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 144.6$ Hz, NCH₂CH₃), 45.5 (s, 1C, HC_{Cluster}), 36.1 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 140.4$ Hz, NCH₃), 6.9 ppm (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 130.5$ Hz, NCH₂CH₃).

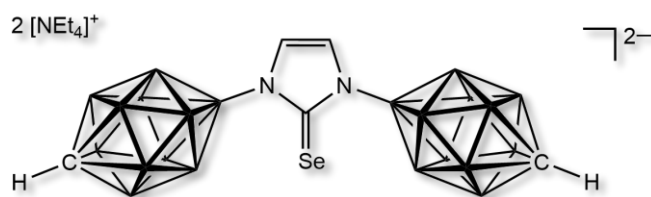
^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -316.4$ (s, 1N, NEt₄) -210.9 (s, 1N, MeN_{Im}3), -203.1 ppm (s, 1N, N_{Im}1).

^{77}Se -NMR (95.38 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 101.8$ ppm (s, 1Se, R₂CSe).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3174$ cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3143 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3059 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 2999 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2978 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2945 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2930 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2851 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2531 cm⁻¹ (vs, B-H), 1594–1567 cm⁻¹ (w, C=C / N=C), 1480 cm⁻¹ (s, C=C / N=C), 1444 cm⁻¹ (vs, C=C / N=C).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit > 5) berechnet für [C₅H₁₆B₁₁N₂Se]⁻: 207(7), 298(14), 298(6), 299(19), 299(12), 299(18), 300(15), 300(15), 300(36), 300(13), 301(6), 301(12), 301(48), 301(37), 302(39), 302(75), 303(14), 303(100), 303(7), 304(81), 304(13), 305(29), 305(18), 306(14); gefunden: 297(7), 298(13), 298(10), 209(18), 299(26), 300(14), 300(49), 300(13), 301(5), 301(58), 301(37), 302(49), 302(75), 303(12), 303(100), 303(10), 304(79), 304(19), 305(28), 305(22), 306(15), 307(5).

6.3.8.3 Herstellung von $[\text{NEt}_4]_2[1,3\text{-Bis}(\text{carba-closo-dodecaboran-12-yl})\text{-2-selenimidazol}]$



In einem 50 mL Young-Rohr wurde isomerenreines $\text{Cs}[1,3\text{-Bis}(\text{carba-closo-dodecaboran-12-yl})\text{imidazol}]$ (29.0 mg, 0.0552 mmol), unter Argonatmosphäre

in THF (3 mL) gelöst. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde *n*-Butyllithium (0.25 mL, 0.0625 mmol, 0.25 M in Hexan) zugegeben. Anschließend wurde Selen (5.2 mg, 0.0659 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Wasser (25 mL) wurde zugegeben, das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt und die wässrige Lösung filtriert. Anschließend wurde eine wässrige $[\text{NEt}_4]\text{OH}$ -Lösung (0.25 mL, 0.348 mmol, 20% v/v) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 12 mg (0.0174 mmol, 29%) eines roten Feststoffs.

Charakterisierung:

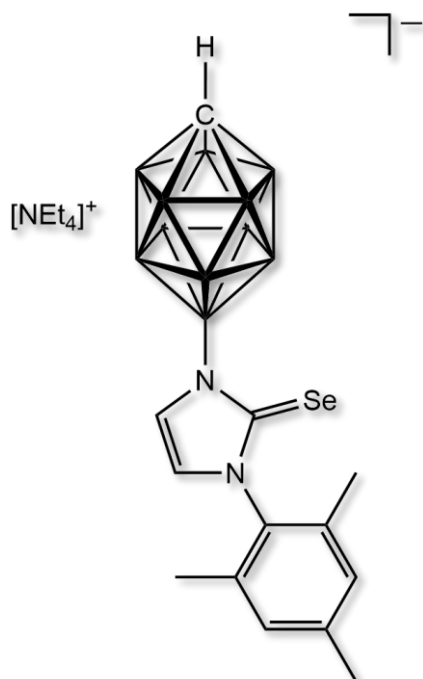
^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 4.3$ (s, 2B, NB12), -13.1 (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.0$ Hz, HB7–11), -17.9 ppm (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 149.4$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 6.94$ (s, 2H, $\text{HC}_{\text{im}4}$ und $\text{HC}_{\text{im}5}$), 3.45 (q, 16H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.27$ Hz, NCH_2CH_3), 2.26 (s, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.18$ Hz, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 2.15 (s, 10H, HB7–11), 1.63 (s, 10H, HB2–6), 1.33 ppm (m, 24H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.27$ Hz, NCH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 161.7$ (s, 1C, $\text{C}_{\text{im}2}$), 123.7 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 191.2$ Hz, $\text{HC}_{\text{im}4}$ und $\text{HC}_{\text{im}5}$), 53.2 (t, 8C, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) \approx 3.1$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 144.3$ Hz, NCH_2CH_3), 46.3 (s, 2C, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 7.9 ppm (s, 8C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 128.7$ Hz, NCH_2CH_3).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -316.5$ (s, 1N, NEt_4), -198.3 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{im}1}$ und $\text{N}_{\text{im}3}$).

^{77}Se -NMR (95.38 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 110.5$ ppm (s, 1Se, R_2CSe).

6.3.8.4 Herstellung von $[\text{NEt}_4][12\text{-}(2\text{-Seleno-3-mesitylimidazolyl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ 

In einem 100 mL Young-Rohr wurde 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (28.6 mg, 0.0869 mmol) vorgelegt und bei -78 °C Lithiumhexamethyldisilazid (0.18 mL, 1 M in THF, 0.174 mmol) zugegeben. Anschließend wurde Selen (20.6 mg, 0.261 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Wasser (25 mL) wurde zugegeben, das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt und die wässrige Lösung filtriert. Anschließend wurde eine wässrige [NEt₄]OH-Lösung (0.13 mL, 0.174 mmol, 35% v/v) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 18.0 mg (0.0396 mmol, 39%) eines gelben Feststoffs.

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 4.1 (s, 1B, NB12), -13.2 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 139.4$ Hz, HB7–11), -17.7 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 151.2$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.23 (t, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.21$, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 6.87 (s, 2H, HC_{Mes}3 und HC_{Mes}5), 6.69 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.20$, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 3.48 (q, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.27$ Hz, NCH₂CH₃), 2.32 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.33$ Hz, HC_{Cluster}), 2.26 (s, 3H, H₃CC_{Mes}4), 2.24 (s, 5H, HB7–11), 1.91 (s 6H, H₃CC_{Mes}2 und H₃CC_{Mes}6), 1.70 (s, 5H, HB2–6), 1.38 ppm (q, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.27$ Hz, NCH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 159.9 (s, 1C, HC_{Im}2), 138.2 (s, 1C, MeC_{Mes}4), 137.4 (s, 1C, NC_{Mes}1), 136.7 (s, 2C, MeC_{Mes}2 und MeC_{Mes}6), 129.2 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 153.8$ Hz, HC_{Mes}3 und HC_{Mes}5), 125.9 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 194.1$ Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 118.2 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 194.8$ Hz, HC_{Im}4 oder HC_{Im}5), 53.1 (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 144.4$ Hz, NCH₂CH₃), 46.3 (s, 1C, HC_{Cluster}), 21.1 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 126.8$ Hz, H₃CC_{Mes}4), 18.6 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 128.0$ Hz, H₃CC_{Mes}2 und H₃CC_{Mes}6), 7.7 ppm (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 128.8$ Hz, NCH₂CH₃).

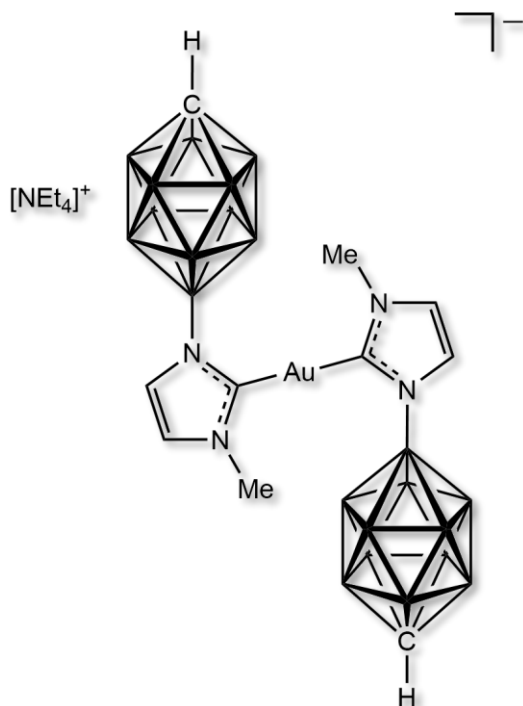
^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -318.0$ (s, 1N, NEt_4) -199.1 ppm (s, 1N, $\text{MeN}_{\text{Im}3}$), Signal nicht aufgelöst (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$).

^{77}Se -NMR (95.38 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 75.0$ ppm (s, 1Se, R_2CSe).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3175$ cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3143 cm^{-1} (w, H- C_{Ar}), 3106 cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3064 cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 3008 cm^{-1} (vw, H- C_{Ar}), 2985 cm^{-1} (w, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2918 cm^{-1} (m, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2852 cm^{-1} (m, H- $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 2557 cm^{-1} (vs, B-H), 1658 cm^{-1} (w, C=C), 1607 cm^{-1} (m, C=C), 1565 cm^{-1} (m, C=C / N=C), 1548 cm^{-1} (m, C=C / N=C), 1486 cm^{-1} (s, C=C / N=C), 1457 cm^{-1} (s, C=C / N=C), 1405 cm^{-1} (s, C=C / N=C).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit) berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{B}_{11}\text{N}_2\text{Se}]^-$: 402(14), 403(19), 403(11), 403(18), 404(15), 404(15), 404(35), 404(13), 405(12), 405(49), 405(37), 406(39), 406(75), 407(14), 407(100), 407(10), 408(81), 408(14), 408(13), 409(29), 409(11), 409(18), 410(14); gefunden: 402(11), 402(11), 403(11), 403(28), 403(4), 404(51), 404(16), 405(57), 405(43), 406(28), 406(76), 406(5), 407(4), 407(100), 408(81), 408(14), 408(25), 409(31), 409(30), 409(3), 410(19).

6.3.8.5 Herstellung von $[\text{NEt}_4][\text{Bis}(1\text{-}(\text{carba-}closo\text{-dodecaboran-12-yl})\text{-3-methylimidazol-2-yl})\text{Au}(\text{I})]$



In einem 100 mL Young-Rohr wurde $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ (94.3 mg, 20.5 mL, 0.02 M Lösung in THF, 0.410 mmol) vorgelegt und unter Lichtausschluss $[\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}]$ (65.6 mg, 0.205 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Wasser (25 mL) wurde zugegeben, das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt und die wässrige Lösung filtriert. Anschließend wurde eine wässrige $[\text{NEt}_4]\text{OH}$ -Lösung (0.6 mL, 0.832 mmol, 35% v/v) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 112 mg (0.145 mmol, 71%) eines gelben Feststoffes (enthält ca. 7% des Isomers [Bis-(1-(carba-*closo*-dodecaboran-7-yl)-3-methylimidazol-2-yl)Au(I)]⁻).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 3.7 (s, 1B, NB12), -13.2 (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 135.1$ Hz, HB7–11), -17.4 ppm (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 130.4$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 7.21 (br, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.63 Hz, HC_{Im}4), 7.06 (br, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 1.67 Hz, HC_{Im}5), 3.83 (s, 3H, CH₃), 3.19 (q, 8H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.25$ Hz, NCH₂CH₃), 2.56 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Cluster}), 2.06 (s, 10H, HB2–6), 1.63 (s, 10H, HB7–11), 1.15 ppm (m, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.25$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 1.84$ Hz, NCH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 185.7 (s, 2C, C_{Im}2), 124.8 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 194.3$ Hz, HC_{Im}5), 121.7 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 194.8$ Hz, HC_{Im}4), 51.4 (t, 4C, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 144.3$ Hz, NCH₂CH₃), 44.6 (s, 2C, HC_{Cluster}), 37.4 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 141.0$ Hz, CH₃), 7.1 ppm (s, 4C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 128.5$ Hz, NCH₂CH₃).

¹⁵N-NMR (50.70 MHz, (CD₃)₂SO): δ = -316.6 (s, 1N, NEt₄), -197.5 (s, 1N, MeN_{Im}3), -183.2 ppm (s, 1N, N_{Im}1).

Elementaranalyse: Eine adäquate Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

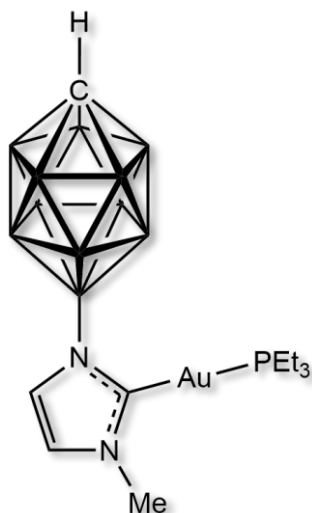
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3170 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3139 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3061 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 2945 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2929 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2541 cm⁻¹ (vs, B-H), 1561 cm⁻¹ (vw, C=C / N=C), 1448 cm⁻¹ (w, C=C / N=C).

MS (ESI negativ): *m/z* (Isotopenhäufigkeit > 5) berechnet für [C₁₀H₃₂B₂₂N₂Au]⁻: 638(6), 639(17), 640(36), 641(63), 642(89), 642(7), 643(100), 643(10), 644(85), 644(11), 645(51), 645(9), 646(20), 646(5); gefunden: 638(6), 639(15), 640(33), 641(60), 642(87), 643(100), 644(84), 645(49), 646(16).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3170 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3139 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3100 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3062 cm⁻¹ (s, H-C_{Ar}), 2992 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2945 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2929 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2890 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2579–2525 cm⁻¹ (vs, B-H), 1607 cm⁻¹ (w, C=C / C=N), 1561 cm⁻¹ (m, C=C / C=N), 1449 cm⁻¹ (s, C=C / C=N), 1405 cm⁻¹ (s, C=C / C=N).

6.3.8.6 Herstellung von Trialkylphosphangold(I)-Komplexen mit carboranyl-substituierten NHCs

6.3.8.6.1 Herstellung von 12-(2-(Et₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



In einem 20 mL Young-Rohr wurde *ein Imidazoliumsalz* in THF (5 mL) vorgelegt, bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *eine Lithiumbase* (1.05 Äq.) zugegeben und anschließend unter Lichtausschluss [R₃PAuCl] (1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wurde nach Zugabe von Wasser (20 mL) unter vermindertem Druck entfernt, die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 12 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, der Diethylether unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

Eingesetzte Menge: 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (15.0 mg, 0.067 mmol), 5 mL THF, *n*-Butyllithium (0.28 mL, 0.0704 mmol) und [Et₃PAuCl] (23.5 mg, 0.067 mmol).

Ausbeute: 23.4 mg (0.0436 mmol, 65%).

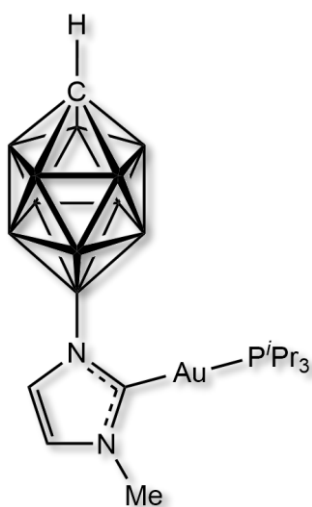
Charakterisierung:

¹¹B-NMR (128.46 MHz, d₈-THF): $\delta = 3.1$ (s, 1B, NB12), -13.3 (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137.8$ Hz, HB7–11), -17.2 ppm (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 153.1$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (400.40 MHz, d₈-THF): $\delta = 7.11$ (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{im}5), 6.99 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{im}4), 3.76 (s, 3H, CH₃), 2.28 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 3.32$ Hz, HC_{cluster}), 2.09 (s, 5H, HB7–11), 1.53 ppm (m, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 1.72 (s, 5H, HB2–6), 1.27 ppm (m, 9H, P(CH₂CH₃)₃).

³¹P-NMR (199.2 MHz, d₈-THF): 36.96 ppm (m, 1P, P(CH₂CH₃)₃).

Aus dem NMR konnte durch Abdampfen des Lösemittels ein Kristall zur Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden.

6.3.8.6.2 Herstellung von 12-(2-(*i*-Pr₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

In einem 20 mL Young-Rohr wurde *ein Imidazoliumsalz* in THF (5 mL) vorgelegt, bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *eine Lithiumbase* (1.05 Äq.) zugegeben und anschließend unter Lichtausschluss [R₃PAuCl] (1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (3–5 mL) gelöst und Pentan (100 mL) zugegeben. Der Feststoff wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Eingesetzte Menge: 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (54.2 mg, 0.242 mmol), 5 mL THF, *n*-Butyllithium (1.02 mL, 0.254 mmol) und [Et₃PAuCl] (95.0 mg, 0.242 mmol).

Ausbeute: 120 mg (0.0436 mmol, 57%, verunreinigt durch [*i*-Pr₃PAuCl] sowie Au(NHC^{12BMe})₂).

Charakterisierung:

¹¹B-NMR (128.46 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 3.3$ (s, 1B, NB12), -13.3 (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 135.7$ Hz, HB7–11), -17.2 ppm (d, 5B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 154.0$ Hz, HB2–6).

¹H{¹¹B}-NMR (400.40 MHz, (CD₃)₂CO): $\delta = 7.14$ (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Im}5), 7.12 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{Im}4), 3.86 (s, 3H, CH₃), 2.28 (sex, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 3.32$ Hz, HC_{Cluster}), 2.13 (s, 5H, HB7–11), , nicht zuzuordnen (s, 1H, PCH(CH₃)₂), 1.74 (s, 5H, HB2–6), nicht zuzuordnen (s, 9H, P(CH(CH₃)₂)₃).

³¹P-NMR (199.2 MHz, (CD₃)₂CO): 75.9 ppm (s, 1P, P(CH(CH₃)₂)₃).

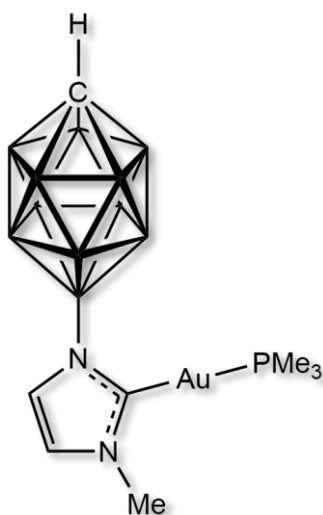
Aus dem NMR konnte durch Abdampfen des Lösemittels ein Kristall zur Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden.

6.3.8.7 Herstellung von Trimethylphosphangold(I)-Komplexen mit carboranyl-substituierten und biscarboranyl-substituierten NHCs

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von Trimethylphosphangold(I)-Komplexen

In einem 50 mL Young-Rohr wurde *ein Imidazoliumsalz* in THF (5 mL) vorgelegt, bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *eine Lithiumbase* (1.05 Äq.) zugegeben und anschließend nach Überprüfung der Vollständigkeit der Reaktion über ^{11}B -NMR-Spektroskopie unter Lichtausschluss $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ (1.5 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend durch einen Faltenfilter filtriert, der Rückstand mit THF (20 mL) gewaschen und zur organischen Phase Wasser (20 mL) zugegeben. Das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt, der ausgefallene weiße Niederschlag wurde filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

6.3.8.7.1 Herstellung von 12-(2-(Me_3PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$



Reaktion und Aufarbeitung wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift zur Darstellung von Trimethylphosphangold(I)-Komplexen (s. Kapitel 6.3.8.7) durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$ (54.0 mg, 0.241 mmol), 5 mL THF, *n*-Butyllithium (1.01 mL, 0.253 mmol) und $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ (112 mg, 0.362 mmol).

Ausbeute: 80.8 mg (0.163 mmol, 68%, 91% Reinheit bzgl. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR) eines weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, d_8 -THF): $\delta = 3.8$ (s, 1B, NB12), -13.1 (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137.9$ Hz, HB7–11), -17.3 ppm (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 148.4$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, d_8 -THF): $\delta = 7.14$ (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.74$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 6.96 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.75$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$), 3.91 (s, 3H, CH_3), 2.27 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 2.53$, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 2.20 (s, 5H, HB7–11), 1.71 (s, 5H, HB2–6), 1.53 ppm (s, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, d_8 -THF): $\delta = 188.5$ (s, 1C, $\text{C}_{\text{Im}2}$), 126.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 178.1$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}5}$), 121.4 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 177.8$ Hz, $\text{HC}_{\text{Im}4}$), 45.9 (s, 1C, $\text{HC}_{\text{cluster}}$), 38.6 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 141.0$ Hz, CH_3), 14.8 ppm (d, 3C, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) \approx 30.5$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, d_8 -THF): $\delta = -199.2$ (s, 1N, $\text{MeN}_{\text{Im}3}$), -182.2 ppm (s, 1N, $\text{N}_{\text{Im}1}$).

^{31}P -NMR (199.2 MHz, d_8 -THF): 8.26 ppm (s, 1P, PMe_3).

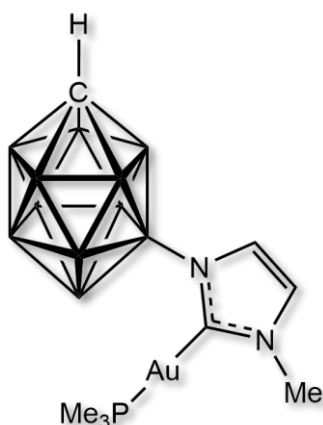
Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{25}\text{B}_{11}\text{N}_2\text{P}$: C 19.37, H 5.08, N 5.65; gefunden: C 21.93, H 5.34, N 5.08.

IR(ATR): $\tilde{\nu} = 3168$ cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 3138 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3062 cm^{-1} (vw, H-C_{Ar}), 2946 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2909 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2870 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2848 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2534 cm^{-1} (vs, B-H), 1560 cm^{-1} (m, C=C / N=C), 1448 cm^{-1} (m, C=C / N=C).

MS (ASAP Positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{26}\text{AuB}_{11}\text{N}_2\text{P}]^+$: 493(3), 494(13), 495(37), 496(75), 496(3), 497(100), 497(6), 498(81), 498(9), 499(29), 499(7); gefunden: 492(6), 493(18), 493(3), 494(36), 494(13), 495(47), 495(5), 495(38), 496(36), 496(7), 496(76), 497(4), 497(12), 497(100), 498(78), 499(26), 499(4).

Raman: $\tilde{\nu} = 3170$ cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3141 cm^{-1} (w, H-C_{Ar}), 3061 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 2982 cm^{-1} (s, H-C_{aliph.}), 2947 cm^{-1} (m, H-C_{aliph.}), 2910 cm^{-1} (vs, H-C_{aliph.}), 2833 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2799 cm^{-1} (w, H-C_{aliph.}), 2574 cm^{-1} (vs, B-H), 1562 cm^{-1} (m, C=C / N=C), 1448 cm^{-1} (m, C=C / N=C).

6.3.8.7.2 Herstellung von 7-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



Reaktion und Aufarbeitung wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift zur Darstellung von Trimethylphosphangold(I)-Komplexen durchgeführt.

Eingesetzte Menge: 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ (60.2 mg, 0.269 mmol), 5 mL THF, *n*-Butyllithium (1.13 mL, 0.282 mmol) und [Me₃PAuCl] (124.3 mg, 0.403 mmol).

Ausbeute: 100.5 mg (0.203 mmol, 75%) eines weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -0.9$ (s, 1B, NB7), -6.2 (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 136.3$ Hz, HB12), -12.7 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 144.4$ Hz, HB8+11), -14.0 (d, 2B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 144.2$ Hz,

HB9+10), -16.2 (d, 4B; $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 157$ Hz, Signal überlagert mit HB4+6, HB2+3), -17.2 (d, 4B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 157$ Hz, Signal überlagert mit HB2+3, HB4+6), -19.6 ppm (d, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 148.5$ Hz, HB5).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.28$ (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) 1.78$ Hz, HC_{im5}), 7.17 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) 1.77$ Hz, HC_{im4}), 3.97 (s, 3H, CH₃), 2.48 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, HC_{cluster}), 2.42 (s, 1H, HB12), 2.21 (s, 1H, HB8+11), 1.72 (s, 2H, HB4+6), 1.63 (s, 3H, HB9+10, HB5), 1.66 ppm (d, 9H, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 9.95$ Hz, P(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 188.3$ (s, 1C, $^1J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, C_{im2}), 126.5 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 193.9$ Hz, HC_{im5}), 122.1 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 194.6$ Hz, HC_{im4}), 49.9 (s, 1C, HC_{cluster}), 38.3 (s, 1C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 139.8$ Hz, CH₃), 14.8 ppm (d, 3C, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 34.7$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 131.5$ Hz, P(CH₃)₃).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -197.8$ (s, 1N, MeN_{im3}), -186.0 ppm (s, 1N, N_{im1}).

^{31}P -NMR (199.2 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 7.9 ppm (s, 1P, PMe₃).

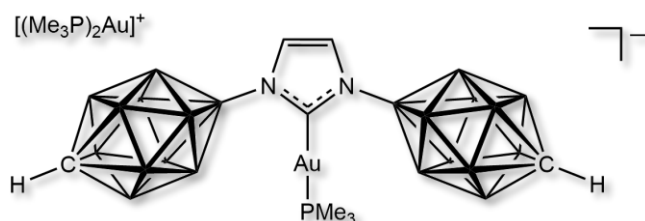
Elementaranalyse: Berechnet für C₈H₂₅B₁₁N₂P: C 19.37, H 5.08, N 5.65; gefunden: C 21.23, H 5.27, N 5.27.

IR(ATR): $\tilde{\nu} = 3166$ cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 3138 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3058 cm⁻¹ (vw, H-C_{Ar}), 2943 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2910 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2870–2848 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2532 cm⁻¹ (vs, B-H), 1561 cm⁻¹ (m, C=C / N=C), 1449 cm⁻¹ (m, C=C / N=C).

MS (ASAP Positiv): m/z (Isotopenhäufigkeit > 3) berechnet für [C₈H₂₄AuB₁₁N₂P]⁺: 491(3), 492(13), 493(37), 494(75), 494(3), 495(100), 495(6), 496(81), 496(9), 497(29), 497(7); gefunden: 491(3), 492(14), 493(38), 494(76), 494(7), 494(3), 495(100), 495(15), 495(10), 496(77), 496(21), 497(26), 497(16), 497(28), 498(22), 499(8).

Raman: $\tilde{\nu} = 3168$ cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3138 cm⁻¹ (w, H-C_{Ar}), 3058 cm⁻¹ (m, H-C_{Ar}), 2981 cm⁻¹ (s, H-C_{aliph.}), 2948 cm⁻¹ (m, H-C_{aliph.}), 2910 cm⁻¹ (vs, H-C_{aliph.}), ca, 2830 cm⁻¹ (vw, H-C_{aliph.}), 2801 cm⁻¹ (w, H-C_{aliph.}), 2573 cm⁻¹ (vs, B-H), 1563 cm⁻¹ (m, C=C / N=C), 1450 cm⁻¹ (m, C=C / N=C).

6.3.8.7.3 Herstellung von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}][1,3\text{-Bis}(\text{carba-closo-dodecaboran-12-yl})\text{-2}-(\text{Me}_3\text{PAu})\text{-imidazolat}]$



Eingesetzte Menge: Cs[1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazolat] (28.2 mg, 0.0589 mmol), 5 mL THF, Lithiumdiisopropylamid (7.6 mg, 0.0707 mmol), $[\text{Me}_3\text{PAuCl}]$ (63.6 mg,

0.206 mmol) und Cäsiumchlorid (195 mg, 1.16 mmol, wurde zur Vervollständigung der Fällung des Gold(I)-Komplexes zur wässrigen Phase gegeben).

Ausbeute: 25.0 mg (0.0257 mmol, 44%) eines weißen Feststoffs.

Charakterisierung:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, d_8 -THF): $\delta = 3.6$ (s, 2B, NB12), -13.1 (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 137.3$ Hz, HB7–11), -17.6 ppm (d, 10B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 150.5$ Hz, HB2–6).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, d_8 -THF): $\delta = 6.93$ (d, 2H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.74$ Hz, HC_{Im4} und HC_{Im5}), 2.20 (br, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \approx 2.90$ Hz, HC_{Cluster}), 2.08 (s, 10H, HB7–11), 1.64 (s, 10H, HB2–6), 1.152 (s, 18H, Au(P(CH₃)₃)₂), 1.148 ppm (s, 9H, P(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, d_8 -THF): $\delta = 191.0$ (s, 1C, C_{Im2}), 124.2 (s, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 191.4$ Hz, HC_{Im4} und HC_{Im5}), 45.5 (s, 1C, HC_{Cluster}), 16.196/16.173 ppm (s/s, 3C/6C, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) \approx 126.0$ Hz, C_{Im2}AuP(CH₃)₃ und Au(P(CH₃)₃)₂).

^{15}N -NMR (50.70 MHz, d_8 -THF): $\delta = -182.3$ ppm (s, 1N, N_{Im1} und N_{Im3}).

^{31}P -NMR (199.2 MHz, d_8 -THF): 16.36 (s, 2P, (Me₃P)₂Au), 5.51 ppm (s, 1P, PMe₃).

Elementaranalyse: Berechnet für C₁₄H₅₁B₂₂N₂P₃Au₂: C 17.29, H 5.29, N 2.88; gefunden: C 17.81, H 5.06, N 3.44.

IR(ATR): $\tilde{\nu} = 3200$ cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 3140 cm⁻¹ (w, H–C_{Ar}), 3060 cm⁻¹ (vw, H–C_{Ar}), 2956 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2915 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2870–2850 cm⁻¹ (w, H–C_{aliph.}), 2557 cm⁻¹ (s, B–H), 2527 cm⁻¹ (s, B–H), 1572 cm⁻¹ (w, C=C / N=C), 1406 cm⁻¹ (s, C=C / N=C).

MS (ESI negativ): m/z (Isotopenhäufigkeit > 5) berechnet für [C₈H₃₃AuB₂₂N₂P]⁻: 618(6), 619(17), 620(36), 621(63), 622(89), 622(5), 623(100), 623(7), 624(85), 624(9), 625(51), 625(7), 626(20); gefunden: 618(7), 619(17), 620(35), 621(61), 622(91), 623(100), 624(85), 625(47), 626(17).

Raman: $\tilde{\nu} = 3171 \text{ cm}^{-1}$ (w, H-C_{Ar}), 3062 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 3046 cm^{-1} (m, H-C_{Ar}), 2982 cm^{-1} (s, H-C_{aliph.}), 2911 cm^{-1} (vs, H-C_{aliph.}), 2812 cm^{-1} (vw, H-C_{aliph.}), 2575 cm^{-1} (vs, B-H), 1647 cm^{-1} (m, C=C / N=C), 1552 cm^{-1} (m, C=C / N=C).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten von [NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und [NMe₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁].

Verbindung	[NEt ₄][12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	[NMe ₄][12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₁₂ H ₃₄ B ₁₁ N ₃	C ₈ H ₂₆ B ₁₁ N ₃
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	339.33	283.23
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	9.109(1)	11.7450(2)
b [Å]	9.921(1)	12.4159(1)
c [Å]	12.399(1)	13.0423(2)
α [°]	79.543(4)	90
β [°]	69.883(4)	116.692(2)
γ [°]	85.352(4)	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1034.5(2)	1699.21(5)
Z	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.089	1.107
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.056	0.403
$F(000)$ [e]	364	600
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.088 – 26.816	4.217 – 77.589
Reflexe gemessen / unabhängig	12306 / 4404	49230 / 3586
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	3217	3462
$R(\text{int})$	0.0387	0.0521
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4404 / 0 / 292	3586 / 0 / 247
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0484	0.0455
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1282 ^[b1]	0.1183 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.025	1.170
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.255 / -0.237	0.202 / -0.211

[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] $a = 0.0615$, $b = 0.2453$; [b2] $a = 0.0412$, $b = 0.7738$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.2: Kristallographische Daten von Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁].

Verbindung	Cs[12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	Cs[7-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₄ H ₁₄ B ₁₁ N ₂ Cs	C ₄ H ₁₄ B ₁₁ N ₂ Cs
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	341.99	341.99
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.8457(2)	6.81790(10)
<i>b</i> [Å]	10.0191(2)	10.0657(3)
<i>c</i> [Å]	10.3881(3)	10.3525(2)
α [°]	65.056(2)	113.917(2)
β [°]	88.748(2)	90.619(2)
γ [°]	89.297(2)	90.469(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	645.88(3)	649.36(3)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.759	1.749
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	22.039	21.921
<i>F</i> (000) [e]	324	324
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	4.696 – 72.122	4.673– 72.114
Reflexe gemessen / unabhängig	17488 / 2545	19022 / 2550
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2445	2473
<i>R</i> (int)	0.0673	0.0486
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2545 / 0 / 177	2550 / 0 / 216
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0212	0.0171
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0536 ^[b1]	0.0429 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	1.066	1.077
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.039 / -0.674	0.528 / -0.337

[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] $a = 0.0306$, $b = 0.1705$; [b2] $a = 0.0235$, $b = 0.1099$. [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 [NEt₄][1-H₂N-12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁].

Verbindung	[NEt ₄][1-H ₂ N-12-Imidazolyl- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]
CCDC-Nummer	-
Summenformel	C ₁₂ H ₃₅ B ₁₁ N ₄
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	354.35
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	8.62920(10)
<i>b</i> [Å]	12.6738(2)
<i>c</i> [Å]	20.7869(2)
α [°]	92.4320(10)
β [°]	90.6570(10)
γ [°]	101.9740(10)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2221.41(5)
<i>Z</i>	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.060
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.405
<i>F</i> (000) [e]	760
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α (λ = 1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	2.128 – 72.123
Reflexe gemessen / unabhängig	75707 / 16909
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	15887
<i>R</i> (int)	0.0396
Daten / Einschränkungen / var. Par.	16909 / 3 / 1229
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0340
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0893 ^[b]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.032
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.214 / -0.202

[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] $\text{GoF} = S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (*m* = reflections, *n* = variables).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.4: Kristallographische Daten von 12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁, kristallisiert aus einem Gemisch mit 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ durch Abdampfen und aus isomerenreiner Lösung (Aceton/Pentan).

Verbindung	12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₅ H ₁₇ B ₁₁ N ₂	C ₅ H ₁₇ B ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	224.11	224.11
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	weiß	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	10.3005(9)	7.7836(2)
b [Å]	11.163(1)	7.7850(1)
c [Å]	12.387(1)	10.7134(2)
α [°]	104.831(3)	87.301(1)
β [°]	104.074(3)	80.297(2)
γ [°]	102.344(3)	86.617(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1276.4(2)	638.32(2)
Z	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.166	1.166
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.056	0.394
$F(000)$ [e]	464	232
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.792 – 26.846	4.189 – 77.046
Reflexe gemessen / unabhängig	17527 / 5470	8371 / 2661
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	4250	2416
$R(\text{int})$	0.0512	0.0297
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5470 / 0 / 415	2661 / 0 / 228
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0494	0.0402
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1324 ^[b1]	0.1208 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	0.887	1.109
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.306 / -0.217	0.244 / -0.303

[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] $a = 0.0650$, $b = 1.1499$; [b2] $a = 0.0704$, $b = 0.1388$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.5: Kristallographische Daten von 12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Verbindung	12-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	7-(3-Phenylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₁₀ H ₁₉ B ₁₁ N ₂	C ₁₀ H ₁₉ B ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	286.18	286.18
Messtemperatur [K]	100.0(1)	100.0(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	12.1021(1)	12.1073(2)
<i>b</i> [Å]	18.5495(2)	7.21890(10)
<i>c</i> [Å]	7.2048(1)	18.3861(3)
α [°]	90	90
β [°]	105.317(1)	101.388(2)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1559.94(3)	1575.33(4)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.219	1.207
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.439	0.435
<i>F</i> (000) [e]	592	592
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.787 – 77.271	4.035 – 72.114
Reflexe gemessen / unabhängig	56815 / 3279	12957 / 3093
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3088	2756
<i>R</i> (int)	0.0439	0.0357
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3279 / 0 / 222	3093 / 0 / 264
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0431	0.0457
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	00.1078 ^[b1]	0.1100 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.015	1.061
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.257 / -0.267	0.296 / -0.320

[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] $a = 0.0476$, $b = 0.9028$; [b2] $a = 0.0636$, $b = 0.4346$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.6: Kristallographische Daten von 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 12-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Verbindung	7-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	12-(3-Benzylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₅ H ₁₇ B ₁₁ N ₂	C ₁₁ H ₂₁ B ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	224.11	300.21
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.9052(1)	7.7095(1)
<i>b</i> [Å]	13.4627(2)	10.6192(1)
<i>c</i> [Å]	14.7484(2)	11.9704(1)
α [°]	90	111.094(1)
β [°]	90	100.815(1)
γ [°]	90	105.250(1)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2562.37(6)	837.630(17)
<i>Z</i>	8	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.162	1.190
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.394	0.431
<i>F</i> (000) [e]	928	312
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	5.617 – 77.511	4.169 – 78.290
Reflexe gemessen / unabhängig	12380 / 2691	48901 / 3576
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2502	3375
<i>R</i> (int)	0.0318	0.0339
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2691 / 0 / 212	3576 / 0 / 261
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0398	0.0361
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.1095 ^[b1]	0.0971 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.086	1.076
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.233 / -0.272	0.222 / -0.245

[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] $a = 0.0632$, $b = 0.6727$; [b2] $a = 0.0518$, $b = 0.2187$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.7: Kristallographische Daten von 12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁·Aceton und 12-(3-(*para*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Verbindung	12-(3-H-Imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁ ·Aceton	12-(3-(<i>para</i> -Methoxyphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₇ H ₂₁ B ₁₁ N ₂ O	C ₂₂ H ₄₂ B ₂₂ N ₄ O
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	268.17	274.17
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	Farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	7.2206(2)	11.04570(10)
b [Å]	10.3914(2)	14.6706(2)
c [Å]	11.4170(2)	22.1464(2)
α [°]	108.123(2)	86.4650(10)
β [°]	104.960(2)	89.5280(10)
γ [°]	90.976(2)	76.3360(10)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	782.12(3)	3480.48(7)
Z	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.139	1.207
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.447	0.485
$F(000)$ [e]	280	1312
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	4.241 – 77.147	3.106 – 77.462
Reflexe gemessen / unabhängig	10593 / 3244	146866 / 14602
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2947	13241
$R(\text{int})$	0.0336	0.0188
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3244 / 0 / 251	14602 / 0 / 1129
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0442	0.0627
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1184 ^[b1]	0.1515 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.036	1.316
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.276 / -0.250	0.844 / - 0.296

[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] $a = 0.0682$, $b = 0.1913$; [b2] $a = 0.0011$, $b = 4.9988$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.8: Kristallographische Daten von 12-(3-Vinylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Verbindung	12-(3-Vinylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	12-(3-Methylbenzimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₆ H ₁₇ B ₁₁ N ₂	C ₉ H ₁₉ B ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	236.12	274.17
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	7.47710(10)	7.0205(2)
<i>b</i> [Å]	11.07560(10)	20.4088(5)
<i>c</i> [Å]	16.3114(2)	10.6801(2)
α [°]	90	90
β [°]	93.7920(10)	93.644(2)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1347.84(3)	1527.15(6)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.164	1.192
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.402	0.425
<i>F</i> (000) [e]	488	568
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α (λ = 1.54184 Å)	CuK α (λ = 1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	4.830 – 772.124	44.4320 – 76.6550
Reflexe gemessen / unabhängig	47380 / 2657	24092 / 3011
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2456	2768
<i>R</i> (int)	0.0461	0.0444
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2657 / 0 / 240	3011 / 0 / 259
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0343	0.0449
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.892 ^[b1]	0.1185 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.039	1.069
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.188 / – 0.220	0.238 / – 0.220

[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] $a = 0.0458$, $b = 0.4236$; [b2] $a = 0.0559$, $b = 0.7050$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.9: Kristallographische Daten von [1-Me₃N-12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]I und 12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Verbindung	[1-Me ₃ N-12-(3-Methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]I	12-(3-Butylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₈ H ₂₅ B ₁₁ N ₃ I	C ₈ H ₂₃ B ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	409.12	266.19
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	7.5029(2)	7.0753(2)
b [Å]	9.8833(2)	10.6640(3)
c [Å]	13.1954(4)	11.1788(3)
α [°]	82.264(2)	99.666(2)
β [°]	73.527(2)	99.104(2)
γ [°]	87.206(2)	107.403(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	929.72(4)	773.69(4)
Z	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.461	1.143
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	13.426	0.397
$F(000)$ [e]	404	280
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.521 – 77.293	4.1340 – 77.3590
Reflexe gemessen / unabhängig	12705 / 12705	10630 / 3053
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	11757	2612
$R(\text{int})$	-	0.0434
Daten / Einschränkungen / var. Par.	12705 / 0 / 223	3053 / 0 / 244
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0890	0.0422
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.2290 ^[b1]	0.1139 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	2.000	1.060
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	2.517 / -1.597	0.202 / -0.286

[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] $a = 0.0735$, $b = 1.2906$; [b2] $a = 0.0613$, $b = 0.1554$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.10: Kristallographische Daten von (12-(3-(*p*-Fluorphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)₂-Aceton und 7-(3-(*p*-Fluorphenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁).

Verbindung	(12-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁) ₂ -Aceton	7-(3-(<i>p</i> -Fluorphenyl)imidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₂₃ H ₄₂ B ₂₂ N ₄ F ₂ O	C ₁₀ H ₁₈ B ₁₁ N ₂ F
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	666.42	286.18
Messtemperatur [K]	100.0(2)	100.0(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	23.9516(2)	7.17750(10)
<i>b</i> [Å]	12.25300(10)	10.5788(2)
<i>c</i> [Å]	12.48540(10)	11.9891(2)
α [°]	90	64.502(2)
β [°]	101.0510(10)	81.7240(10)
γ [°]	90	73.2940(10)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3596.26(5)	786.76(3)
<i>Z</i>	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.231	1.284
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.556	0.562
<i>F</i> (000) [e]	1376	312
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α (λ = 1.54184 Å)	CuK α (λ = 1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	3.761 – 72.109	4.086 – 72.119
Reflexe gemessen / unabhängig	28885 / 3547	32733 / 3088
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3369	2731
<i>R</i> (int)	0.0345	0.0517
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3547 / 0 / 251	3088 / 0 / 273
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0359	0.0385
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0939 ^[b1]	0.1085 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² ^[c]	1.043	1.079
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.209 / -0.237	0.219 / -0.282

[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] $a = 0.0506$, $b = 2.5401$; [b2] $a = 0.0638$, $b = 0.2180$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.11: Kristallographische Daten von M[N,N'-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol] (M = Cs⁺, [NEt₄]⁺).

Verbindung	Cs[N,N'-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol]	[NEt ₄][N,N'-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol]
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₅ H ₂₅ B ₂₂ N ₂ Cs	C ₁₃ H ₄₅ B ₂₂ N ₃
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	484.00	481.34
Messtemperatur [K]	100.0(2)	296.0(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	24.0419(2)	11.340(4)
<i>b</i> [Å]	7.34734(7)	13.509(5)
<i>c</i> [Å]	12.75381(14)	19.364(7)
α [°]	90	90
β [°]	90	101.388(2)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2252.88(4)	2963.4(19)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.231	1.207
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.556	0.435
<i>F</i> (000) [e]	1376	592
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α (λ = 1.54184 Å)	MoK α (λ = 0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.328 – 26.017	1.839 – 26.382
Reflexe gemessen / unabhängig	98904 / 4420	97157 / 6003
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4375	2767
<i>R</i> (int)	0.0364	0.3767
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4420 / 0 / 371	6003 / 0 / 444
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0126	0.0732
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0322 ^[b1]	0.1839 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.069	1.009
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.242 / -0.281	0.245 / -0.322

[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] $a = 0.0175$, $b = 0.6521$; [b2] $a = 0.0629$, $b = 1.2847$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.12: Kristallographische Daten von [NEt₄][12-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] und [NEt₄][12-(2-Seleno-3-mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁].

Verbindung	[NEt ₄][12-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]	[NEt ₄][12-(2-Seleno-3-mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁]
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C _{13.5} H ₃₉ B _{16.5} N _{3.5} Se _{1.5}	C ₂₁ H ₄₄ B ₁₁ N ₃ Se ₁
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	555.28	536.46
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	gelb	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	13.2244(16)	15.2178(3)
b [Å]	14.1844(18)	16.1477(3)
c [Å]	17.118(2)	12.5910(2)
α [°]	75.047(3)	90
β [°]	75.773(3)	103.169(2)
γ [°]	67.836(3)	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2833.2(6)	3012.65(10)
Z	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.302	1.183
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.982	1.778
$F(000)$ [e]	1128	1120
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.577 – 26.860	2.982 – 77.355
Reflexe gemessen / unabhängig	100244 / 12133	28337 / 6065
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	8816	5308
$R(\text{int})$	0.0864	0.0393
Daten / Einschränkungen / var. Par.	12133 / 0 / 799	6065 / 0 / 346
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0370	0.0317
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0827 ^[b1]	0.0712 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.028	1.302
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.551 / -0.532	0.757 / -0.327

[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] $a = 0.0316$, $b = 1.5007$; [b2] $a = 0.0041$, $b = 1.5141$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.13: Kristallographische Daten von [NEt₄][Bis(1-(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)-3-methylimidazol-2-yl)Au(I)] und 12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Verbindung	[NEt ₄][Bis(1-(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)-3-methylimidazol-2-yl)Au(I)]	12-(3-Mesitylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₁₈ H ₅₂ B ₂₂ N ₅ Au	C ₁₃ H ₂₅ B ₁₁ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	773.43	328.26
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	Gelblich-weiß	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	14.509(1)	10.1147(1)
<i>b</i> [Å]	15.289(1)	15.1161(2)
<i>c</i> [Å]	15.955(2)	13.0036(2)
α [°]	90	90
β [°]	94.416(3)	95.991(1)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3528.6(6)	1983.86(4)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.456	1.099
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.192	0.401
<i>F</i> (000) [e]	1536	688
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α (λ = 0.71073 Å)	CuK α (λ = 1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	2.2625 – 26.815	4.493 – 77.531
Reflexe gemessen / unabhängig	58296 / 15128	17713 / 4142
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	13122	3699
<i>R</i> (int)	0.0617	0.0397
Daten / Einschränkungen / var. Par.	15128 / 7 / 885	4142 / 0 / 294
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0439	0.0442
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0854 ^[b1]	0.1267 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.055	1.080
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	2.273 / -1.948	0.457 / -0.231

[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] $a = 0.0300$, $b = 4.6914$; [b2] $a = 0.0648$, $b = 0.5729$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.14: Kristallographische Daten von 12-(2-(Et₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 12-(2-(Pr₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Verbindung	12-(2-(Et ₃ PAu)-3-methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	12-(2-(Pr ₃ PAu)-3-methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₁₁ H ₃₁ B ₁₁ N ₂ AuP	C ₁₄ H ₃₇ B ₁₁ N ₂ AuP
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	538.22	580.30
Messtemperatur [K]	100(2)	100.00(10)
Farbe	farblos	Farblos
Kristallsystem	triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	11.4794(18)	10.2856(2)
b [Å]	20.367(3)	21.0346(4)
c [Å]	21.549(3)	11.5517(3)
α [°]	62.952(4)	90
β [°]	79.865(4)	100.509(2)
γ [°]	74.922(5)	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4322.8(12)	2457.33(9)
Z	8	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.654	1.569
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.878	6.056
$F(000)$ [e]	2080	1136
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.2945 – 26.8125	1.936 – 33.923
Reflexe gemessen / unabhängig	155051 / 18555	59068 / 8954
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	15565	7352
$R(\text{int})$	0.0595	0.0452
Daten / Einschränkungen / var. Par.	18555 / 0 / 954	8954 / 0 / 283
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0274	0.0249
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0570 ^[b1]	0.0535 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.045	1.050
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.588 / -1.300	1.180 / - 1.211

[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] $a = 0.0152$, $b = 12.3470$; [b2] $a = 0.0219$, $b = 1.7661$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.15: Kristallographische Daten von 12-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ und 7-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁.

Verbindung	12-(2-(Me ₃ PAu)-3-methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁	7-(2-(Me ₃ PAu)-3-methylimidazolyl)- <i>closo</i> -1-CB ₁₁ H ₁₁
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₈ H ₂₅ B ₁₁ N ₂ AuP	C ₁₁ H ₃₁ B ₁₁ N ₂ OAuP
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	496.04	554.22
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	9.3581(2)	11.83840(10)
b [Å]	10.3508(2)	8.97100(10)
c [Å]	11.2219(2)	20.79470(10)
α [°]	77.3080(10)	90
β [°]	65.810(2)	95.6350(10)
γ [°]	78.6340(10)	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	960.30(4)	2197.77(3)
Z	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.716	1.675
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.729	13.267
$F(000)$ [e]	472	1072
Strahlung/ Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.014 – 31.907	3.752 – 72.122
Reflexe gemessen / unabhängig	30958 / 5658	43616 / 4328
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	5208	4206
$R(\text{int})$	0.0414	0.0544
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5658 / 1 / 271	4328 / 0 / 267
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0228	0.0243
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0506 ^[b1]	0.0603 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.079	1.069
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.664 / -1.221	2.027 / -0.826

[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] $a = 0.0261$, $b = 0.1032$; [b2] $a = 0.0272$, $b = 5.5603$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

7 Kristallographischer Teil

Tabelle 7.16: Kristallographische Daten von [Li·3THF][Li·THF]₂[1-(Carba-*closo*-dodecaboran-2-yliden-7-yl)-3-methylimidazol-2,4-diyliiden] und [(Me₃P)₂Au][1,3-(Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)-2-(Me₃PAu)imidazol]

Verbindung	[Li·3THF][Li·THF] ₂ [1-(Carba- <i>closo</i> -dodecaboran-1-yliden-7-yl)-3-methylimidazol-2,4-diyliiden]	[(Me ₃ P) ₂ Au][1,3-(Bis(carba- <i>closo</i> -dodecaboran-12-yl)-2-(Me ₃ PAu)imidazol]
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	C ₂₅ H ₅₄ B ₁₁ N ₂ Li ₃ N ₂ O ₅	C ₁₄ H ₄₇ B ₂₂ N ₂ P ₃ Au
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	496.04	968.20
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	15.7068(2)	10.02980(10)
<i>b</i> [Å]	11.20490(10)	10.13050(10)
<i>c</i> [Å]	20.1941(3)	38.3377(4)
α [°]	90	90
β [°]	97.0280(10)	90
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3527.32(8)	3895.37(7)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.134	1.651
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.524	15.196
<i>F</i> (000) [e]	1288	1832
Strahlung/ Wellenlänge	CuK α (λ = 1.54184 Å)	CuK α (λ = 1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	2.835 – 72.129	2.305 – 72.109
Reflexe gemessen / unabhängig	26652 / 6943	57615 / 7685
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5787	7548
<i>R</i> (int)	0.0492	0.0756
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5658 / 1 / 271	7685 / 0 / 415
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0550	0.0619
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.1225 ^[b1]	0.1517 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.847	1.193
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.404 / -0.257	0.404 / -0.257

[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] $a = 0.0111$, $b = 0.4150$; [b2] $a = 0$, $b = 116.3178$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

8 Literaturverzeichnis

- [1] R. Hoffmann, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, *3rd, Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 7146.
- [2] G. Süß - Fink, *Chem. unserer Zeit* **1986**, 20, 90–100.
- [3] F. Jones, *J. Chem. Soc.* **1879**, 35, 41–42.
- [4] F. Jones, R. L. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1881**, 39, 213–219.
- [5] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3539–3568.
- [6] B. Wrackmeyer, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 288–298.
- [7] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 3, 1991.
- [8] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1947**, 15, 614–615.
- [9] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 894–902.
- [10] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1970**, 26, 196–217.
- [11] L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1135–1139.
- [12] K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1482–1487.
- [13] W. N. Lipscomb, W. A. I. Benjamin, *Isr. J. Chem.* **1963**, 3, 119–120.
- [14] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1971**, 10, 210–214.
- [15] R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1976**, 18, 67–142.
- [16] R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1974–1978.
- [17] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 446–452.
- [18] K. Wade, *J. Chem. Soc., D: Chem. Commun.* **1971**, 792–793.
- [19] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1–66.
- [20] K. Wade, *Chem. Britain* **1975**, 11, 177–185.
- [21] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, Vol. 6*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [22] N. W. A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., De Gruyter, **2007**.
- [23] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325–332.
- [24] M. D. H. A. J. Lupinetti, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11920–11921.
- [25] K.-C. Kim, G. S. Long, A. Sen, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7662–7663.
- [26] P. Paetzold, *Chem. unserer Zeit* **1975**, 9, 67–78.
- [27] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, **2008**.
- [28] M. Scholz, E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7035–7062.
- [29] K. Duda, *Dissertation, Synthesen und Eigenschaften von Dicarba-closo-dodecaboran-Derivaten und ersten gemischten Fluorohydridoborat-Anionen* **2019**, Würzburg, 2.
- [30] G. A. Olah, K. Wade, E. Williams, *In Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* Wiley, New York, **1991**.
- [31] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1390–1402.
- [32] R. N. Grimes, *Carboranes*, 3 ed., Academic Press/Elsevier Inc., London, UK, **2016**.
- [33] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Chem. Commun.* **2001**, 66, 1238–1249.
- [34] A. Himmelsbach, G. J. Reiss, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2679–2688.
- [35] W. H. Eberhardt, J. B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 989–1001.
- [36] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3339–3342.
- [37] P. v. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3454–3470.
- [38] D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18393–18403.
- [39] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694.
- [40] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 159–167.
- [41] M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3228.
- [42] V. R. H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.* **1955**, 230, 110–119.
- [43] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3885–3886.

- [44] N. N. Greenwood, J. H. Morris, in *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, p. 338.
- [45] H. C. Miller, E. L. Muetterties, R. L. Boone, P. Garret, W. F. Hawthorne, *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 88–91.
- [46] R. M. Adams, A. R. Siedle, J. Grant, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 461–461.
- [47] N. T. Kuznetsov, G. S. Klimchuk, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1971**, *16*.
- [48] I. A. Ellis, D. F. Gaines, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3885–3885.
- [49] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1163–1170.
- [50] M. J. Bayer, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2018–2020.
- [51] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, De Gruyter, **2008**.
- [52] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275.
- [53] W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 598–605.
- [54] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5208–5249.
- [55] www.chemie.de/lexikon/Schwach_koordinierende_Ionen.html, aufgerufen am 10.03.2021 um 12:08 Uhr.
- [56] D. Stastko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149.
- [57] J. Plešek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269–278.
- [58] J. Plešek, T. Jelínek, E. Drdaková, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1984**, *49*, 1559–1562.
- [59] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1986**, *51*, 819–829.
- [60] M. Drisch, M. Finze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1134–1139.
- [61] M. Hailmann, S. Z. Konieczka, A. Himmelspach, J. Löblein, G. J. Reiss, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9385–9399.
- [62] J. A. P. Sprenger, M. Finze, B. B. Schaack, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2708–2716.
- [63] A. Himmelspach, M. Finze, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1337–1345.
- [64] M. Finze, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11857–11867.
- [65] B. Grüner, Z. Janoušek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang, V. Vřetecka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3122–3126.
- [66] Erratum, B. Grüner, Z. Janoušek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang, V. Vřetecka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11274.
- [67] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275.
- [68] W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 598–605.
- [69] S. Körbe, D. B. Sowers, A. Franken, J. Michl, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8158–8161.
- [70] T. Jelínek, P. Baldwin, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1982–1990.
- [71] Z. Janoušek, U. Lehmann, J. Častulík, I. Císařová, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4060–4061.
- [72] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819–829.
- [73] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225.
- [74] Z. Janoušek, C. L. Hilton, P. J. Schreiber, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 1025.
- [75] J. Plešek, Z. Plzák, J. Stuchlík, S. Heřmánek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 1748–1763.
- [76] T. Jelínek, J. Plešek, F. Mareš, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1981–1986.
- [77] K. Vyakaranam, S. Körbe, H. Divišová, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15795–15801.
- [78] B. Grüner, I. Císařová, J. Časlavský, B. Bonnetot, D. Cornu, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **2002**, *67*, 953–964.
- [79] I. Zharov, Z. Havlas, A. M. Orendt, D. H. Barich, D. M. Grant, M. G. Fete, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6089–6100.
- [80] J. Plešek, T. Jelínek, E. Drdaková, S. Heřmánek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1559–1562.
- [81] B. T. King, Z. Janoušek, B. Grüner, M. Trammell, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3313–3314.

- [82] B. T. King, S. Korbe, P. J. Schreiber, J. Clayton, A. Nemcova, Z. Havlas, K. Vyakaranam, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*.
- [83] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922–2928.
- [84] Z. Xie, C. Tsang, E. T. Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444–6451.
- [85] A. J. Lupinetti, S. H. Strauss, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1998**, *11*, 565–595.
- [86] T. Jelínek, B. Štíbr, F. Mareš, J. Plešek, S. Heřmánek, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1737–1740.
- [87] S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6419–6420.
- [88] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [89] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849.
- [90] G. B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 311–362.
- [91] R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1475–1485.
- [92] J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4112–4116.
- [93] C. W. J. Bauschlicher, H. F. Schaefer, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106–7110.
- [94] J. F. Harrison, C. R. Liedtke, J. F. J. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7162–7168.
- [95] D. Feller, W. T. Borden, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *71*, 22–26.
- [96] W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *124*, 124–125.
- [97] L. Pauling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 688–689.
- [98] K. I. Irikura, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48–51.
- [99] R. A. Moss, M. Wlostowski, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, A. Matro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4443–4444.
- [100] X. M. Du, H. Fan, J. L. Goodman, M. A. Kesselmayr, K. Krogh-Jespersen, J. A. La Villa, R. A. Moss, S. Shen, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1920.
- [101] R. A. Mitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 758–761.
- [102] R. A. Moss, C. B. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 344.
- [103] S. Koda, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *55*, 353–357.
- [104] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176–179.
- [105] H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037–1046.
- [106] Ä. E. g. e. b. Triazolen, R. Walentowski, H. W. Z. Wanzlick, *Naturforsch.* **1970**, 1421.
- [107] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [108] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036–4038.
- [109] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [110] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [111] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [112] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [113] J. C. Lin, R. T. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–3598.
- [114] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [115] R. H. Grubbs, T. M. Trnka, S.-I. Murashasi, in *Ruthenium in Organic Synthesis*, **2004**, pp. 153–177.
- [116] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [117] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [118] U. Kallfass, D. Enders, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1822–1824.
- [119] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [120] J. Zhang, Z. Xie, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1623–1633.
- [121] B. J. Eleazer, D. V. Peryshkov, *Comments on Inorganic Chemistry* **2018**, *38*, 79–109.
- [122] A. R. Popescu, F. Teixidor, C. Viñas, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *269*, 54–84.
- [123] U. Kusari, Y. Li, M. G. Bradley, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8662–8663.
- [124] Y. Li, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9193–9202.

- [125] E. L. Hoel, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6388–6395.
- [126] J. Estrada, S. E. Lee, S. G. McArthur, A. El-Hellani, F. S. Tham, V. Lavallo, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *798*, 214–217.
- [127] A. El-Hellani, C. E. Kefalidis, F. S. Tham, L. Maron, V. Lavallo, *Organometallics* **2013**, *32*, 6887–6890.
- [128] A. El-Hellani, V. Lavallo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4489–4493.
- [129] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559.
- [130] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14370–14372.
- [131] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149.
- [132] R. M. Dziedzic, A. M. Spokoyny, *Chem. Comm.* **2019**, *55*, 430–442.
- [133] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27–50.
- [134] B. Grüner, Z. Janousek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang, V. Vsetecka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3122–3126.
- [135] M. Finze, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11857–11867.
- [136] J. H. Morris, K. W. Henderson, V. A. Ol'shevskaya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1951–1960.
- [137] J. G. Pecyna, B. Ringstrand, P. Kaszynski, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5353–5359.
- [138] S. Z. Konieczka, A. Himmelspach, M. Hailmann, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 134–146.
- [139] T. Ikawa, T. E. Barder, M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13001–13007.
- [140] B. P. Fors, N. R. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5766–5768.
- [141] C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1995**, *14*, 1818–1826.
- [142] P. Kaszyński, B. Ringstrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6576–6581.
- [143] M. Weber, *Masterarbeit* **2017**.
- [144] A. M. Spokoyny, C. D. Lewis, G. Teverovskiy, S. L. Buchwald, *Organometallics* **2012**, *31*, 8478–8481.
- [145] I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, K. Z. Kabytayev, G. G. Zhigareva, P. V. Petrovskii, I. V. Glukhov, Z. A. Starikova, *Organometallics* **2007**, *26*, 2340–2347.
- [146] A. R. Kapdi, A. C. Whitwood, D. C. Williamson, J. M. Lynam, M. J. Burns, T. J. Williams, A. J. Reay, J. Holmes, I. J. S. Fairlamb, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8388–8399.
- [147] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75503&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>, aufgerufen am 07.07.2021 um 12:00.
- [148] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C121448&Type=IR-SPEC&Index=0>, aufgerufen am 07.07.2021 um 11:59.
- [149] L. Pasumansky, D. Haddenham, J. W. Clary, G. B. Fisher, C. T. Goralski, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1898–1905.
- [150] I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, K. Z. Kabytayev, G. G. Zhigareva, P. V. Petrovskii, I. V. Glukhov, Z. A. Starikova, *Organometallics* **2007**, *26*, 2340–2347.
- [151] R. M. Dziedzic, L. M. A. Saleh, J. C. Axtell, J. L. Martin, S. L. Stevens, A. T. Royappa, A. L. Rheingold, A. M. Spokoyny, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9081–9084.
- [152] https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, aufgerufen am 15.08.2021 um 14:45 Uhr.
- [153] https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, aufgerufen am 15.08.2021 um 14:45 Uhr.
- [154] https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, aufgerufen am 15.08.2021 um 15:35 Uhr.
- [155] https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdbno=1051, aufgerufen am 15.08.2021 um 15:35 Uhr.
- [156] Y. A. Omel'chenko, Y. D. Kondrashev, *Kristallografiya* **1971**, *16*, 115.

- [157] W. C. Hamilton, J. C. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin, New York, **1968**.
- [158] S. Kiviniemi, M. Nissinen, T. Alaviuhkola, K. Rissanen, J. Pursiainen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2364–2369.
- [159] B. Radziszewski, *Ber. Dt. Chem.* **1882**, *15*, 1493–1496.
- [160] F. Liu, Z. Li, S. Yu, X. Cui, X. Ge, *J. Hazard Mater.* **2010**, *174*, 872–875.
- [161] Y. Chen, Z. Li, N. Chen, R. Li, Y. Zhang, K. Li, F. Wang, H. Zhu, *Electrochim. Acta* **2017**, *255*, 335–346.
- [162] Bayer-Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie, Vol. 23. Auflage*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**.
- [163] A. Beillard, E. Golliard, V. Gillet, X. Bantreil, T.-X. Métro, J. Martinez, F. Lamaty, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17614–17617.
- [164] H. Shirota, H. Matsuzaki, S. Ramati, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 9173–9187.
- [165] M. Kaloğlu, N. Şahin, D. Sémeril, E. Brenner, D. Matt, İ. Özdemir, C. Kaya, L. Toupet, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 7310–7316.
- [166] <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomograph.html>, aufgerufen am 10.03.2021 um 11:30 Uhr.
- [167] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Mathematics for Physical Chemistry*, University Science Books, **2008**.
- [168] G. W. Thomson, *Chem. Rev.* **1946**, *38*, 1–39.
- [169] J. M. Goodman, P. D. Kirby, L. O. Haustedt, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9879–9882.
- [170] M. J. Asay, S. P. Fisher, S. E. Lee, F. S. Tham, D. Borchardt, V. Lavallo, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 5359–5362.
- [171] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416–2425.
- [172] https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, aufgerufen am 15.08.2021 um 19:25 Uhr. .
- [173] B.-C. Liu, N. Ge, Y.-Q. Zhai, T. Zhang, Y.-S. Ding, Y.-Z. Zheng, *Chem. Comm.* **2019**, *55*, 9355–9358.
- [174] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196–4206.
- [175] M. J. Asay, S. P. Fisher, S. E. Lee, F. S. Tham, D. Borchardt, V. Lavallo, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 5359–5362.
- [176] A. J. Arduengo III, H. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [177] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- [178] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953–2956.
- [179] Q. Teng, H. V. Huynh, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 614–627.
- [180] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404.
- [181] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem Int Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [182] D. J. Nelson, F. Nagra, S. R. Patrick, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, *33*, 3640–3645.
- [183] U. Radius, unpublished work **2020**, Die DFT-Rechnungen sowie Erstellung der Abbildungen der zugrunde liegenden HOMO- und LUMO-Energien wurden von Prof. Dr. Udo Radius durchgeführt.
- [184] D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroatom Chemistry* **1993**, *4*, 409–414.
- [185] F. Bigoli, M. A. Pellinghelli, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, *124*, 445.
- [186] G. Steiner, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, P. Preishuber-Pflügl, B. Bildstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1325–1333.
- [187] K. P. Kücükbay, R. Durmaz, E. Orhan, G. S., *IL Farmaco* **2003**, *58*, 431.
- [188] F. Tian, Y. Chen, L. Wu, P. Li, S. Lu, *J. Chem. Res.* **2014**, *38*, 375–377.
- [189] W.-G. Jia, Y.-B. Huang, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Dalton Trans.* **2008**, 5612–5620.
- [190] S. T. Manjare, S. Sharma, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 61–74.
- [191] S. T. Manjare, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 10561–10566.

- [192] L. J. Guziec, F. S. Guziec, Jr., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4691–4692.
- [193] G. Roy, G. Mugesh, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15207–15217.
- [194] A. Himmelspach, M. Finze, S. Raub, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2628–2631.
- [195] M. Hailmann, *Dissertation, Carba-closo-dodecaboranyl-Liganden und deren Einsatz als Liganden für Münzmetall(I)-Komplexe*, Würzburg, **2017**.
- [196] M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2006**, 3708–3715.
- [197] A. Collado, A. Gómez-Suárez, A. R. Martin, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 5541–5543.
- [198] A. Johnson, M. C. Gimeno, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 9664–9667.
- [199] R. Rubbiani, L. Salassa, A. de Almeida, A. Casini, I. Ott, *ChemMedChem* **2014**, *9*, 1205–1210.
- [200] K. K. Bhasin, V. Arora, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 359–362.
- [201] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [202] M. Scholz, E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7035–7062.
- [203] J. Kaleta, J. Tarabek, A. Akdag, R. Pohl, J. Michl, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10819–10824.
- [204] <https://www.zitate.eu/autor/freiherr-justus-von-liebig-zitate/38019>, aufgerufen am 07.11.2021 um 11:59.
- [205] W. Schlenk, *Methoden der Organischen Chemie* **1924**, Vol. 3, Georg Thieme Verlag.
- [206] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, A142–158.
- [207] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie* **2004**, Wuppertal.
- [208] D. Perrin, W. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals* **2009**, Elsevier.
- [209] V. Geis, G. Kristin, K. Carsten, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694.
- [210] H. Willner, W. Gombler, *Int. Lab.* **1984**, 84–85.
- [211] 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**, 2176–2179.
- [212] H. Friebolin, *Ein und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, VCH-Verlag GmbH, **2013**.
- [213] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2002**, *22*, 458–483.
- [214] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133–1138.
- [215] 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, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Xi, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, M. B. F. Ogliaro, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Revision A.1 ed., Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, **2009**.
- [216] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [217] A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [218] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B Condensed Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- [219] V. Barone, M. Cossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1995–2001.
- [220] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- [221] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [222] *Eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, TURBOMOLE GmbH, seit 2007, erhältlich unter <http://www.turbomole.com>, 1989–2007*.
- [223] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.

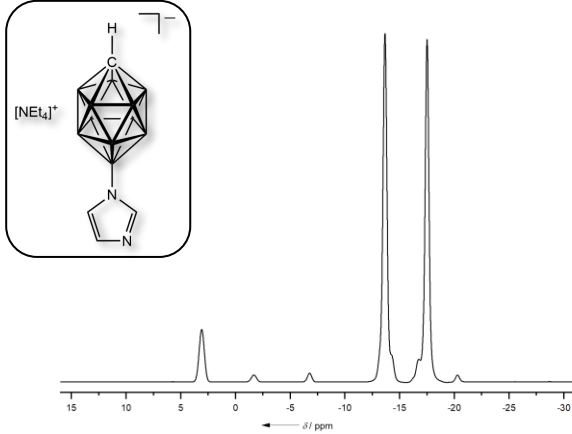
- [224] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*.
- [225] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111.
- [226] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [227] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [228] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524–4529.
- [229] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [230] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [231] Erratum, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [232] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1998**, *98*, 5648–5652.
- [233] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [234] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [235] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [236] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *1994*, 5829–5835.
- [237] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [238] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [239] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [240] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [241] J. Tomasi, B. Mennucci, V. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [242] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799–805.
- [243] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699–709.
- [244] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 1–11.
- [245] G. M. Sheldrick, *SHELXT, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **2014**.
- [246] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [247] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [248] G. M. Sheldrick, C. B. Hübschle, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [249] K. Brandenburg, Diamond 4.5.2 ed., Crystal Impact GbR, **1997-2018**.
- [250] A. Himmelspach, M. Finze, A. Vöge, D. Gabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 512–519.
- [251] M. Hailmann, L. Herkert, A. Himmelspach, M. Finze, *Chemistry* **2013**, *19*, 15745–15758.
- [252] J. Plešek, T. Jelínek, E. Drdáková, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1984**, *49*, 1559–1562.
- [253] J. Plešek, T. Jelínek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1986**, *51*.

9 Anhang

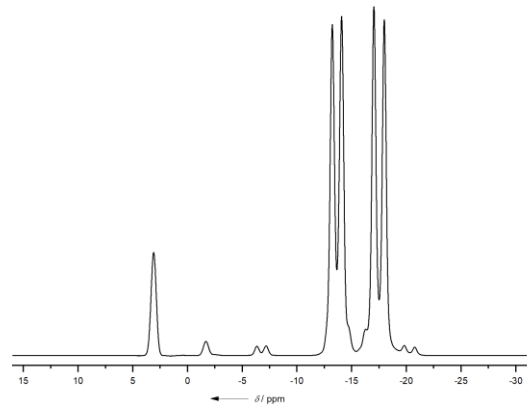
9.1 NMR-Spektren von $[\text{NR}_4]/\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$

$[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ als Gemisch mit $[\text{NEt}_4][7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$

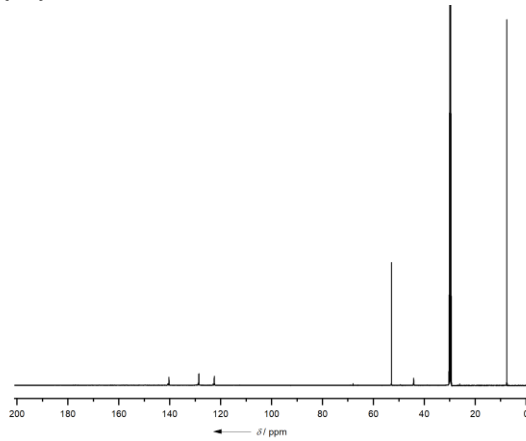
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



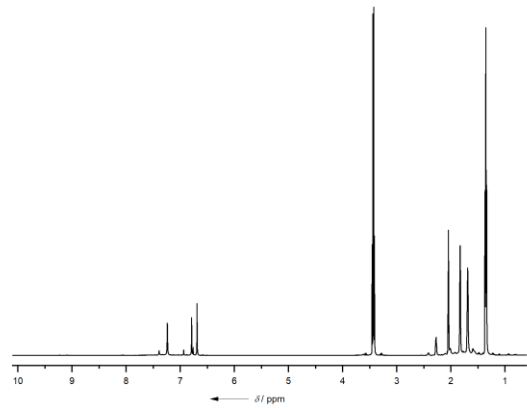
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



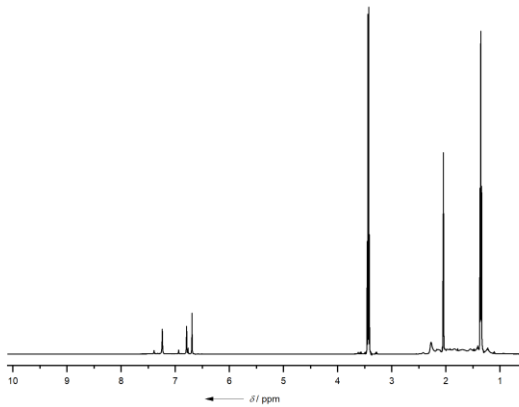
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



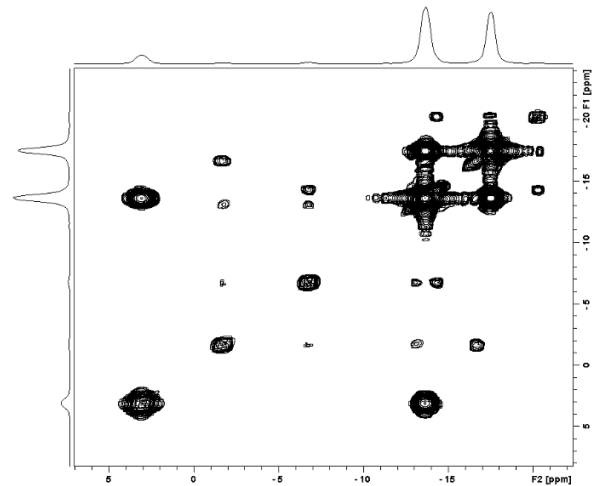
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



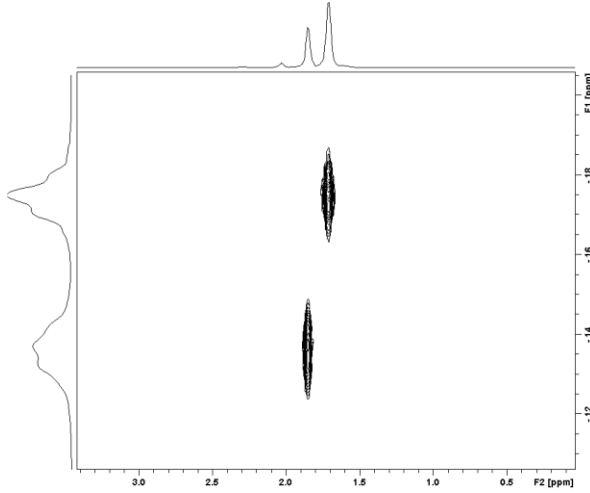
^1H -NMR in d_6 -Aceton



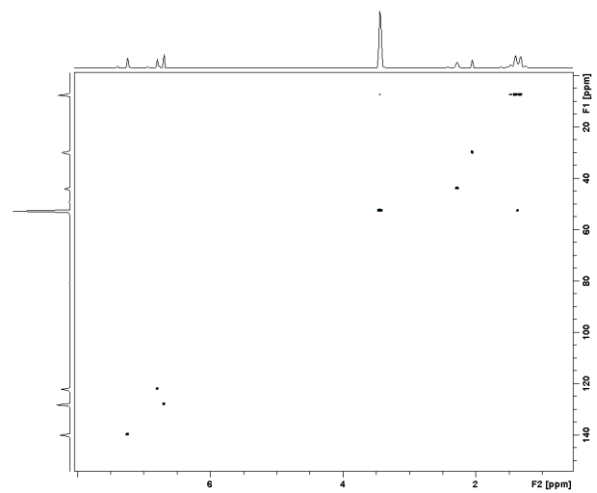
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



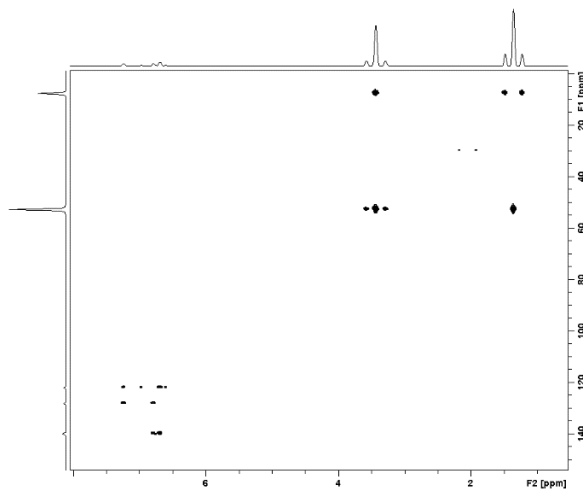
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_6\text{-Aceton}$



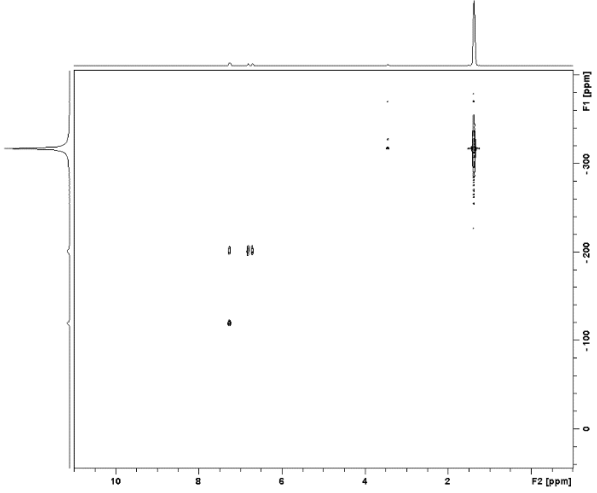
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_6\text{-Aceton}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

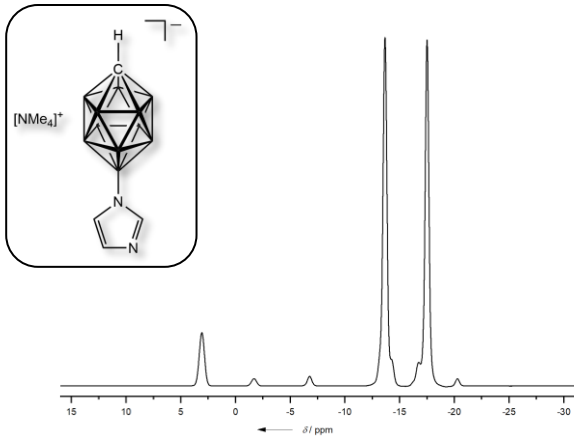


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

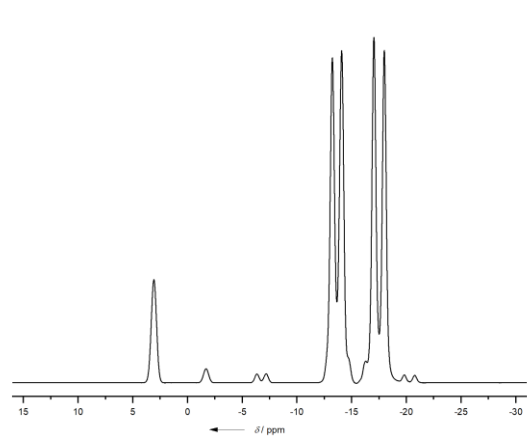


[NMe₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] als Gemisch mit [NMe₄][7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]

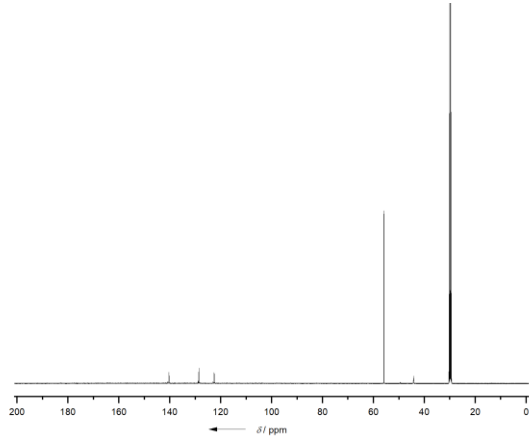
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



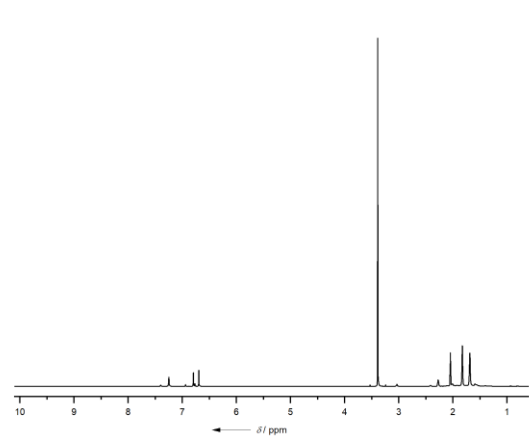
$^{11}\text{B}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



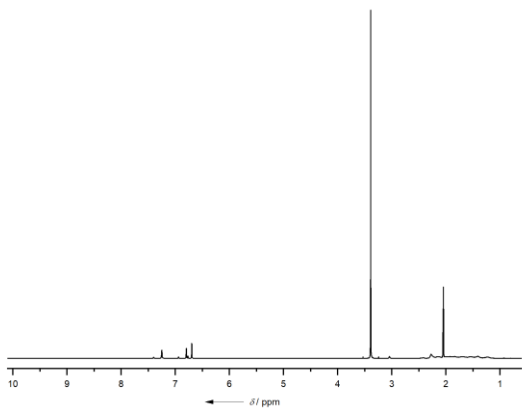
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



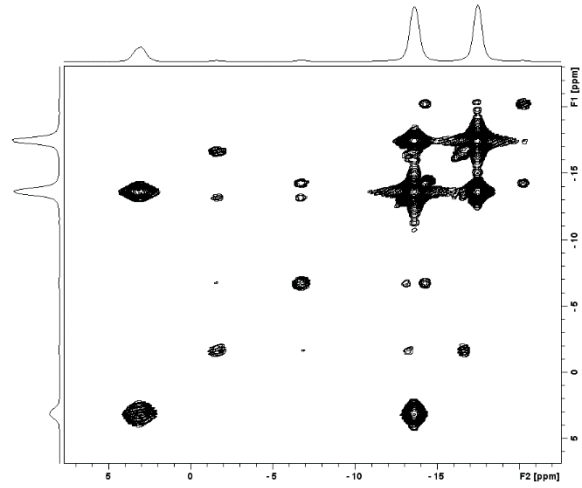
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



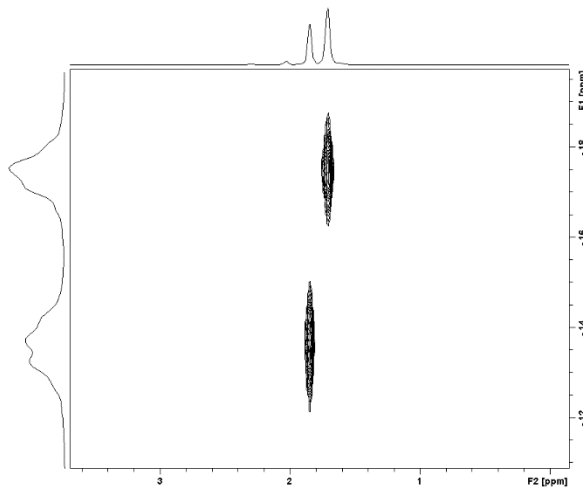
^1H -NMR in d_6 -Aceton



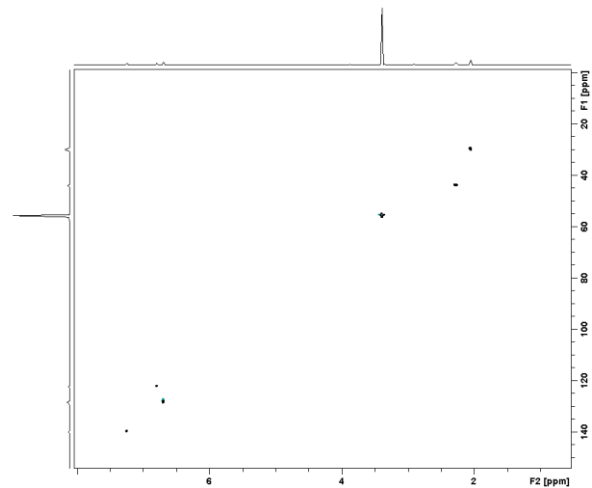
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



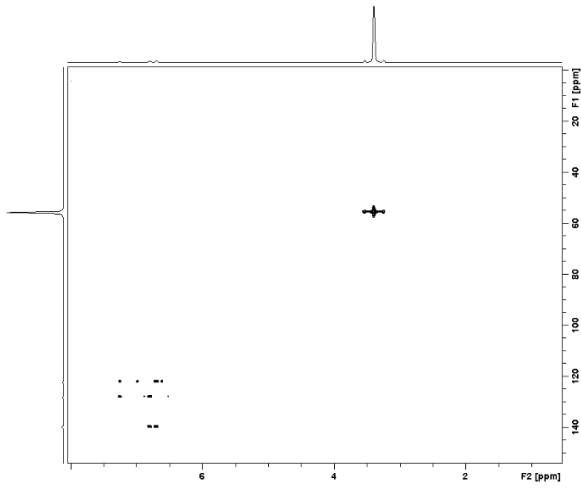
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



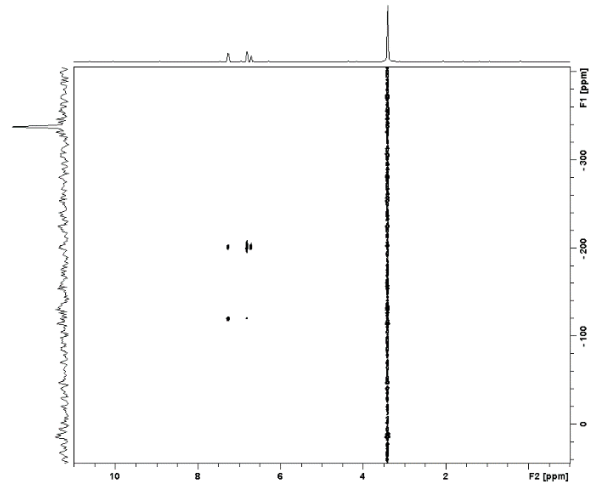
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC in d_6 -Aceton

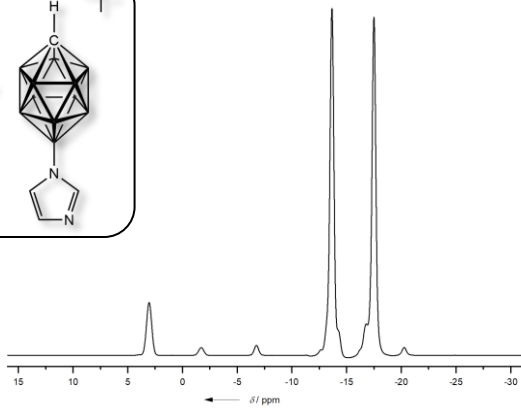
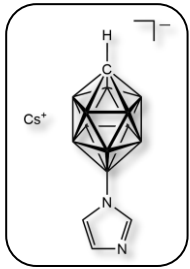


$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -HMBC in d_6 -Aceton

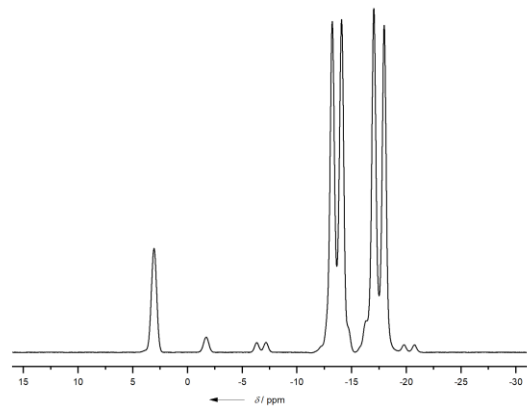


Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] als Gemisch mit Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$]

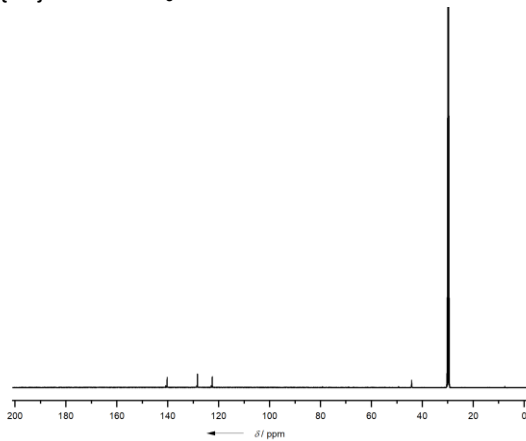
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



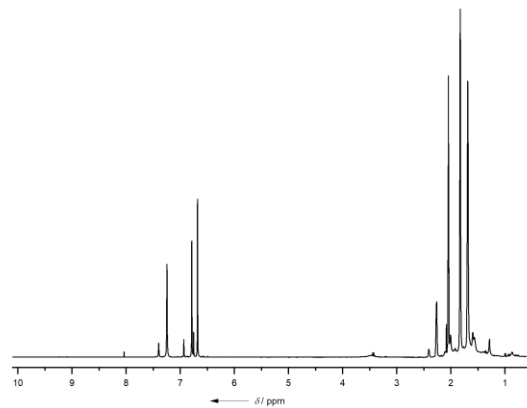
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



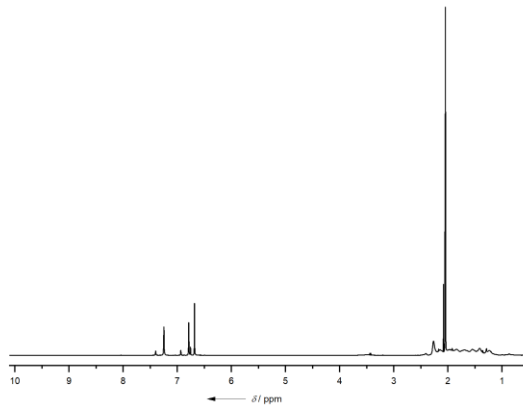
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



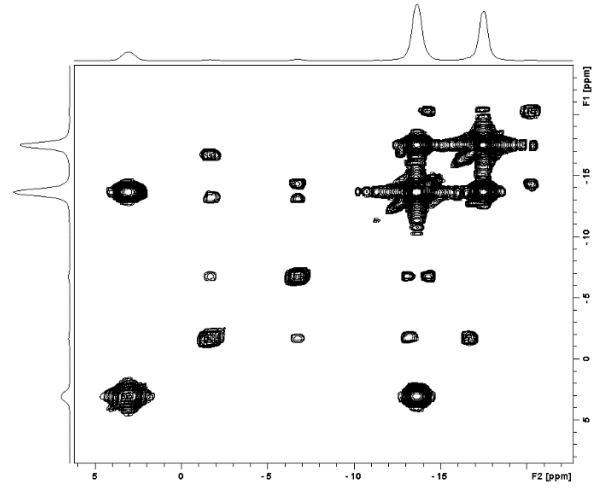
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



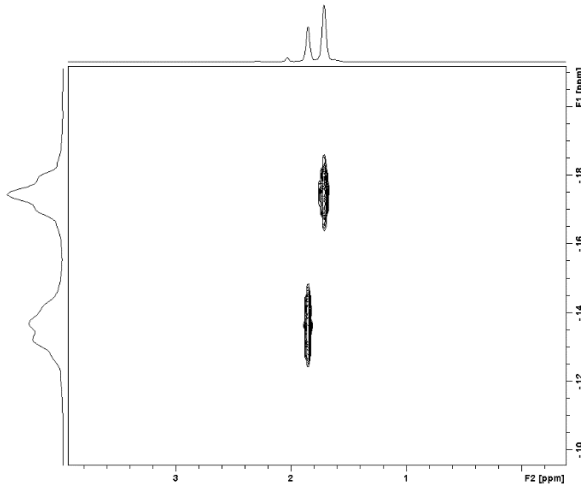
^1H -NMR in d_6 -Aceton



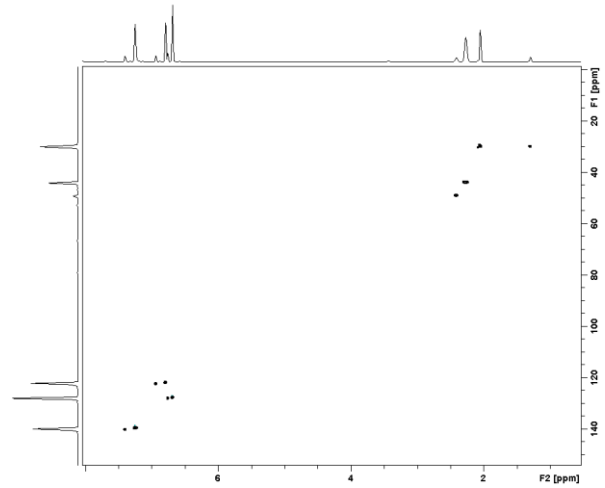
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



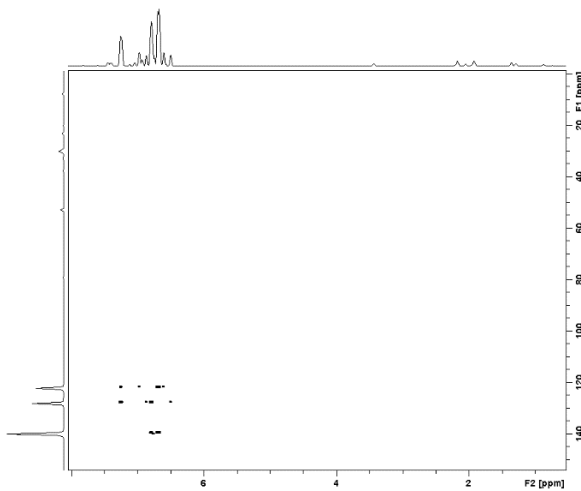
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



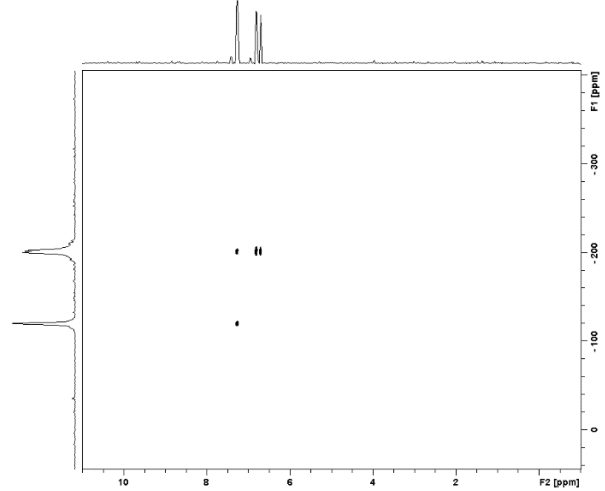
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

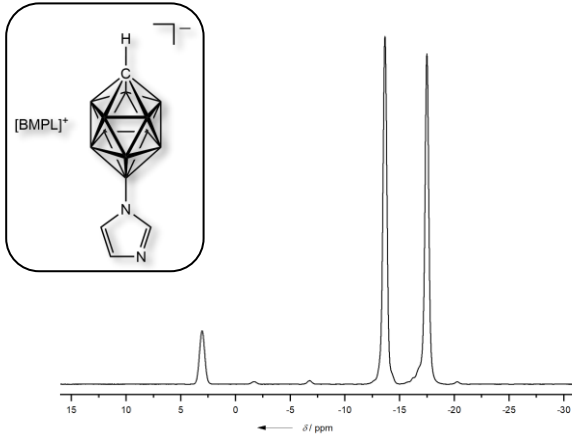


^{15}N - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

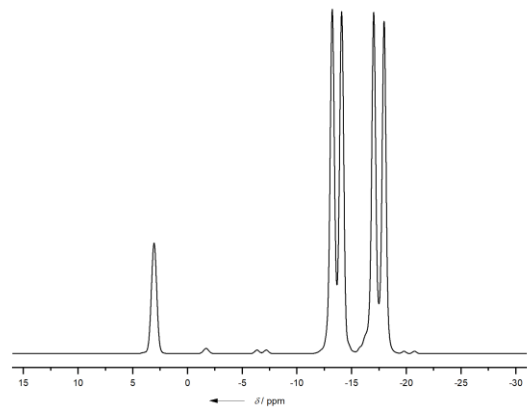


[BMPL][12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] als Gemisch mit [BMPL][7-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁]

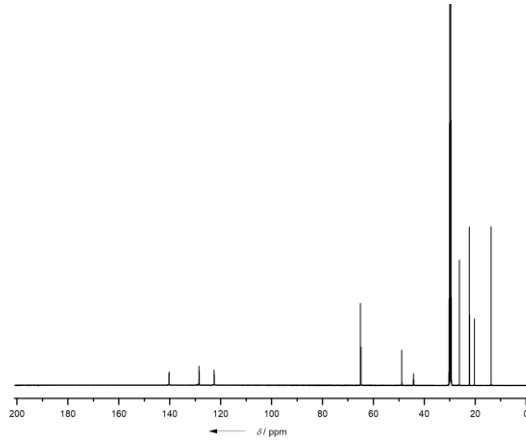
¹¹B{¹H}-NMR d₆-Aceton



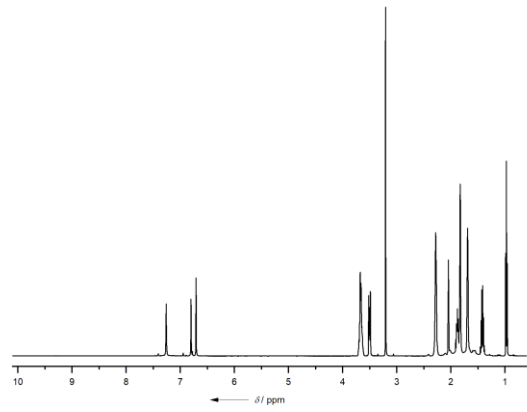
¹¹B-NMR d₆-Aceton



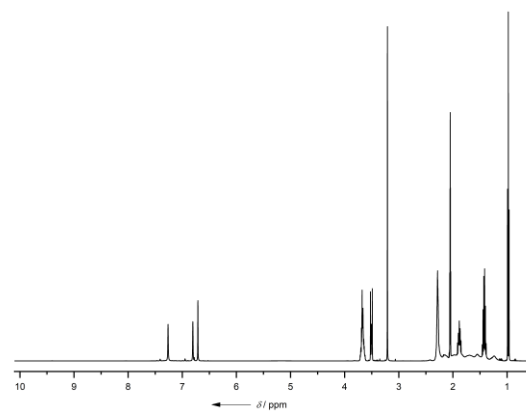
¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton



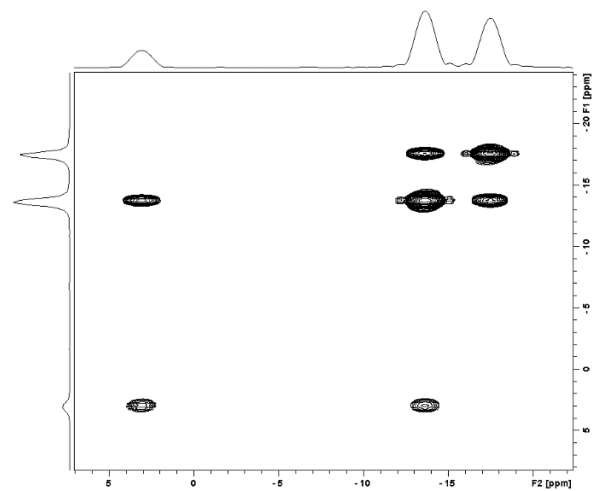
¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton



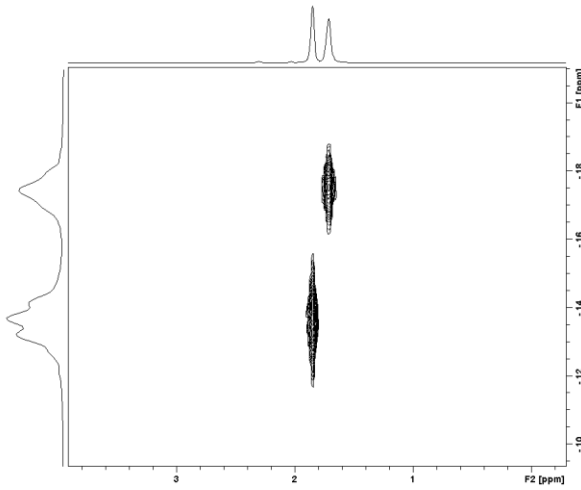
¹H-NMR in d₆-Aceton



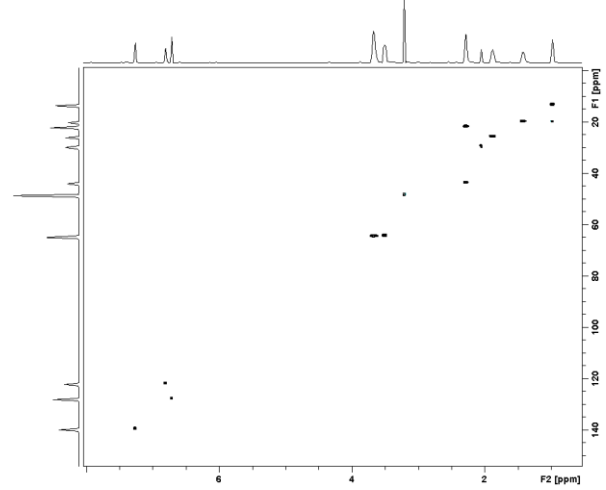
¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₆-Aceton (7-Isomer nicht aufgelöst)



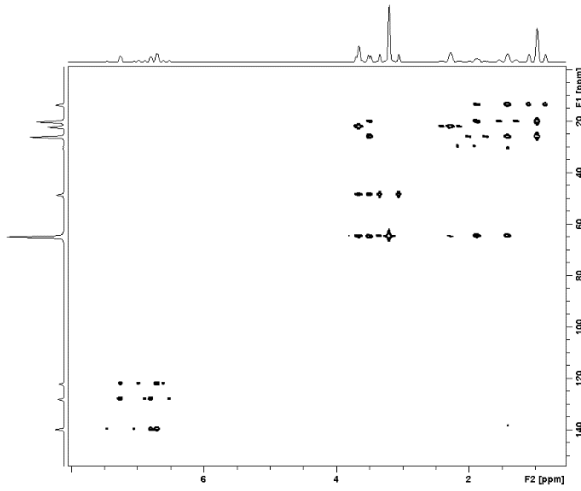
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_6\text{-Aceton}$



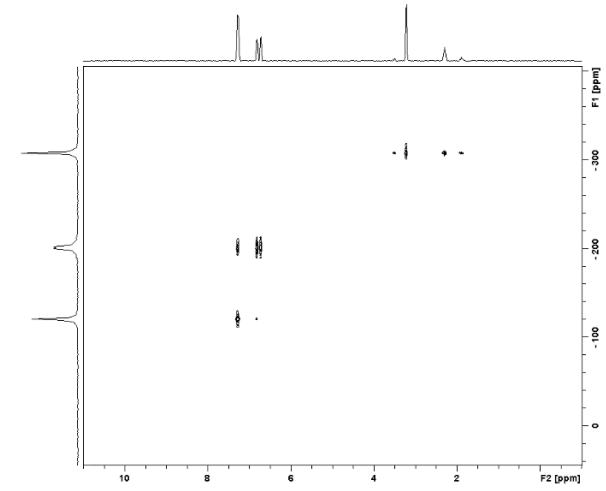
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_6\text{-Aceton}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

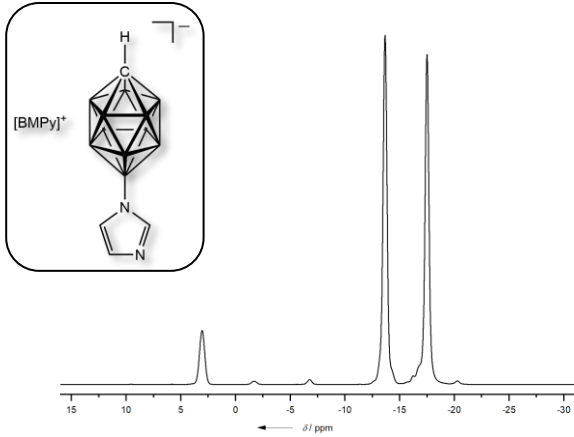


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

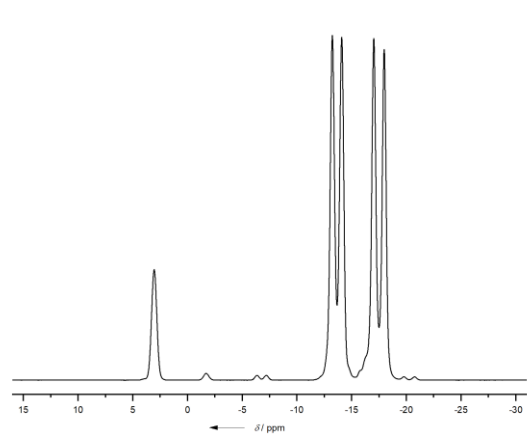


[BMPy][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] als Gemisch mit [BMPy][7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]

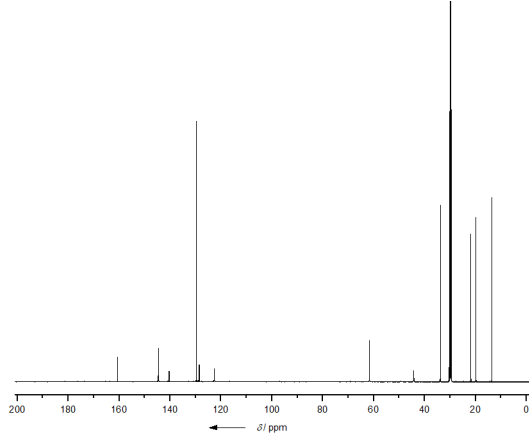
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



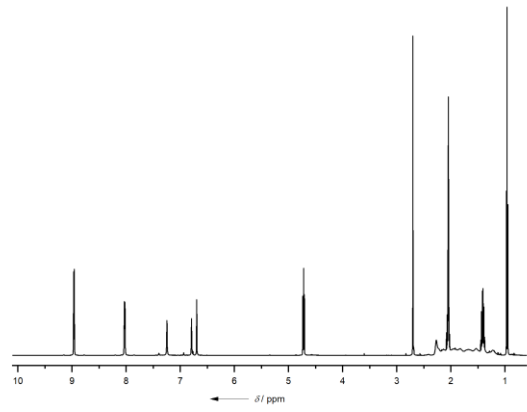
$^{11}\text{B}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



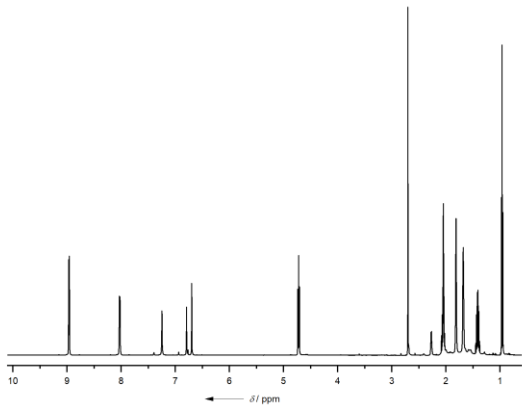
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



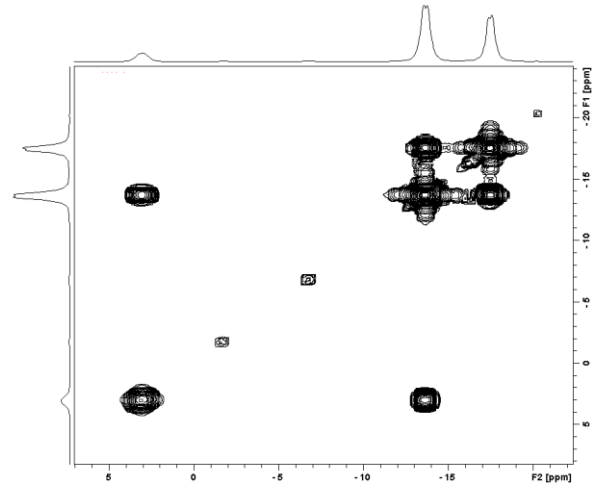
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



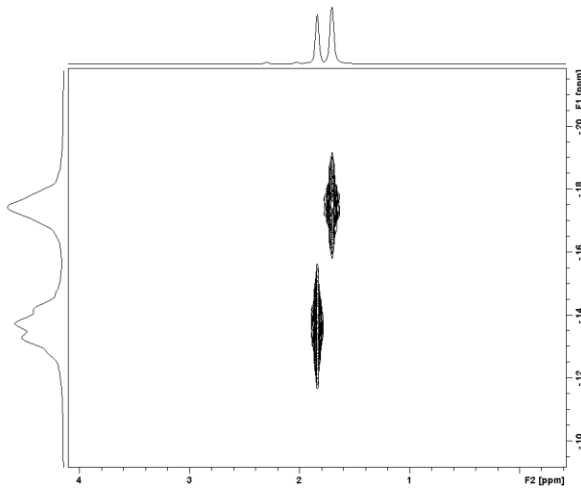
^1H -NMR in d_6 -Aceton



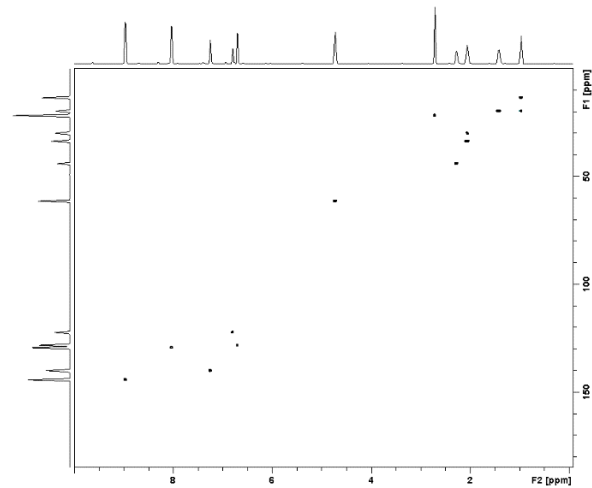
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton (7-Isomer nicht aufgelöst)

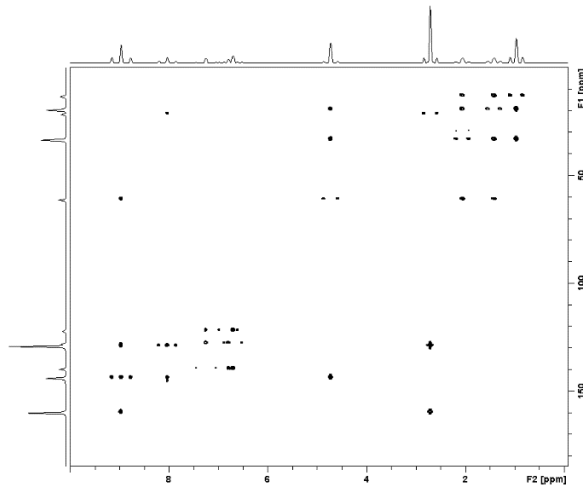
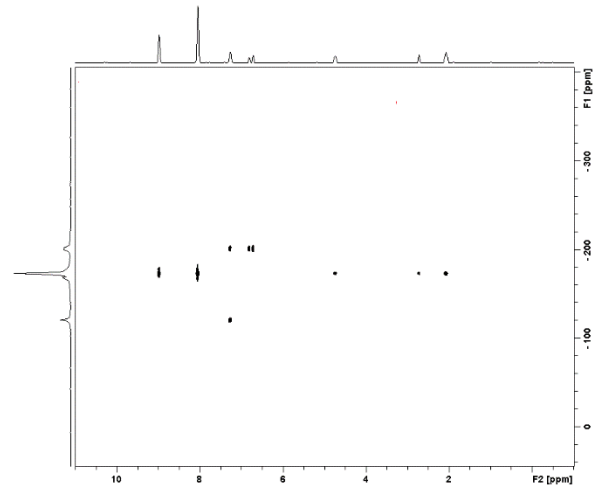


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton

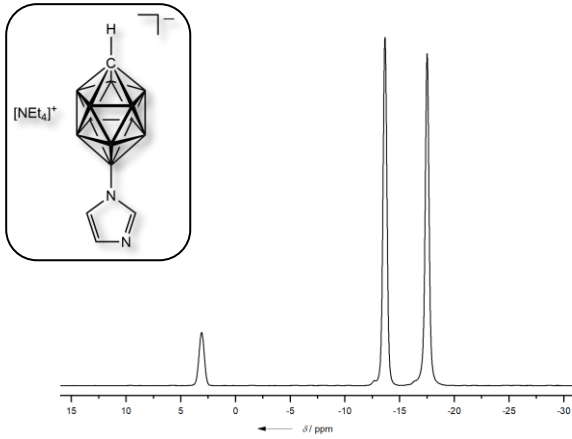
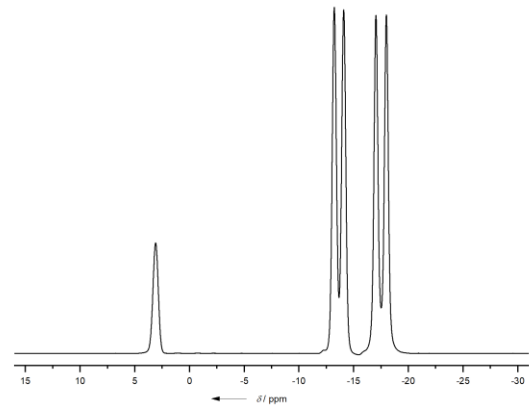
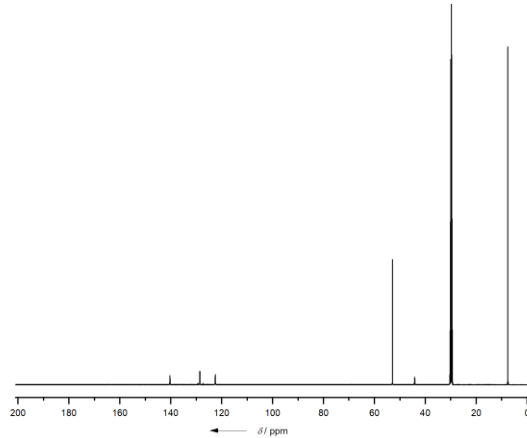
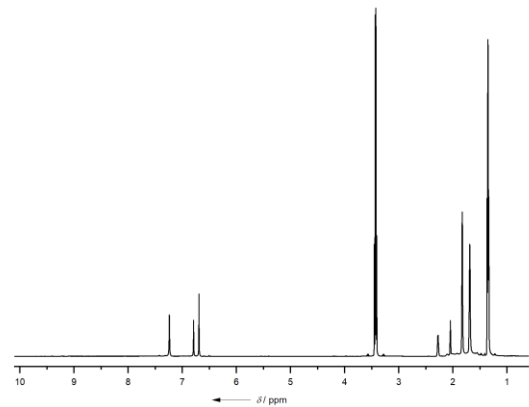


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC d_6 -Aceton

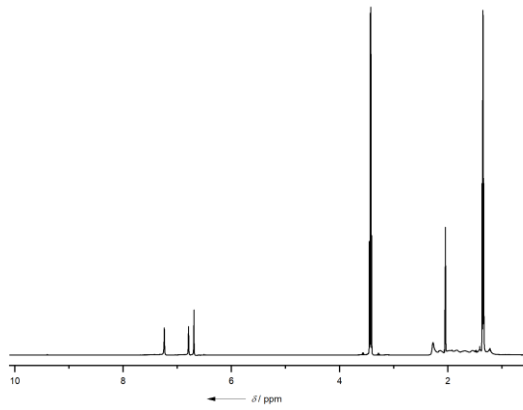


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -HMBC in d_6 -Aceton

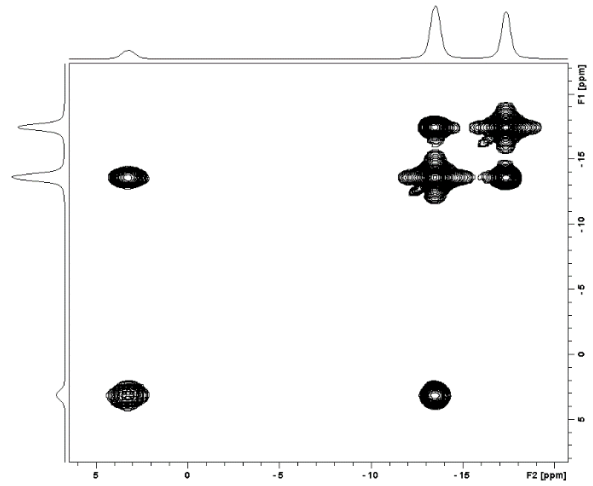
$[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ isomerenrein – Synthese über Kreuzkupplungsreaktion

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton ^{11}B -NMR in d_6 -Aceton $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton

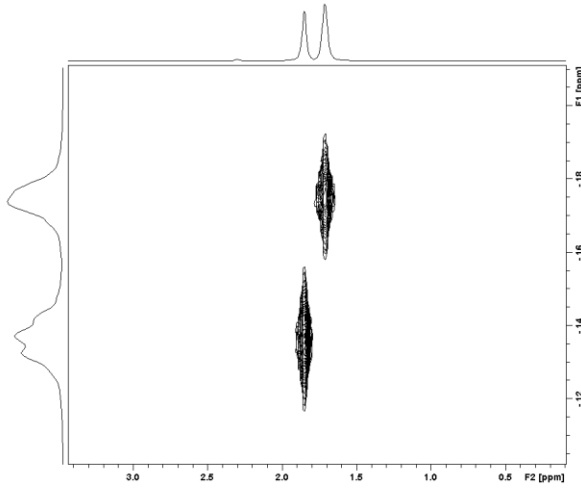
^1H -NMR in d_6 -Aceton



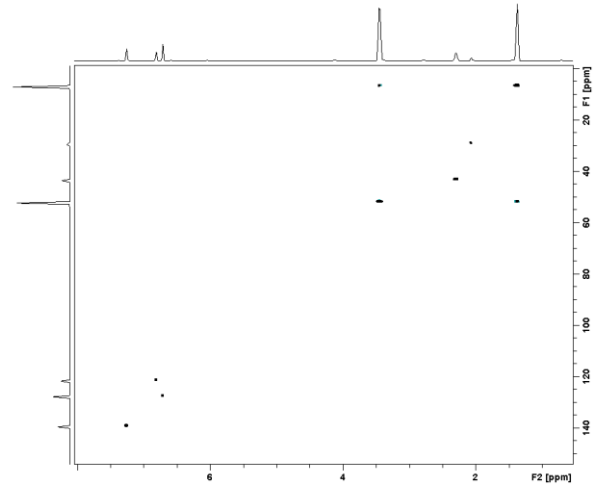
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



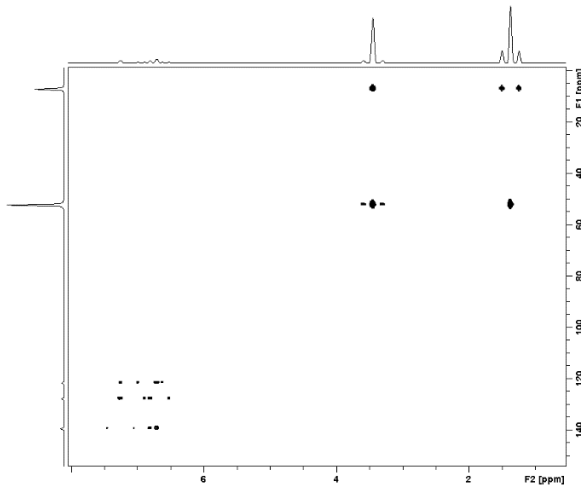
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



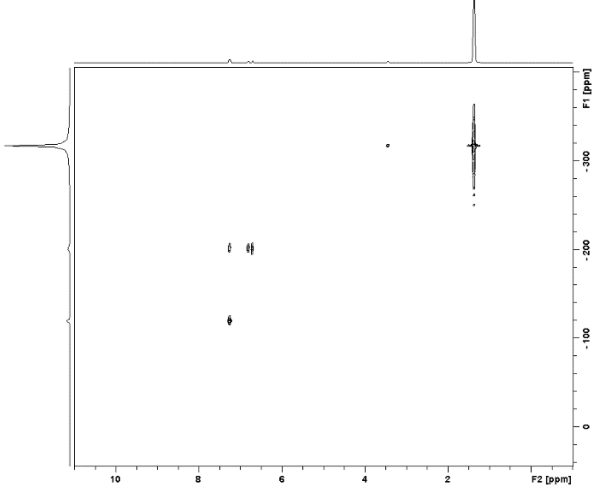
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

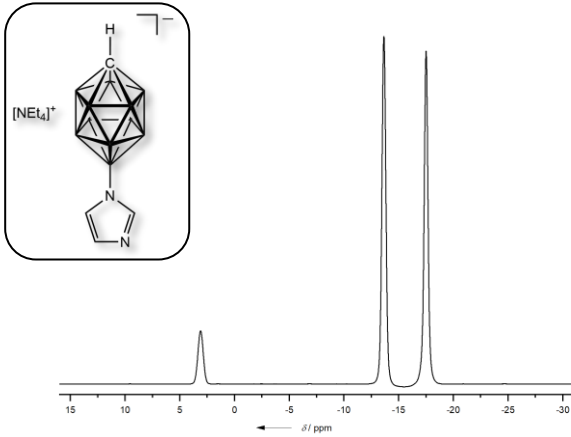


^{15}N - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

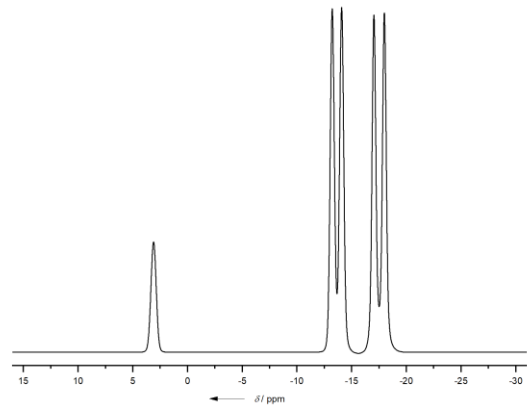


[NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] isomerenrein (aus 1-TMS-Imidazol-Synthese)

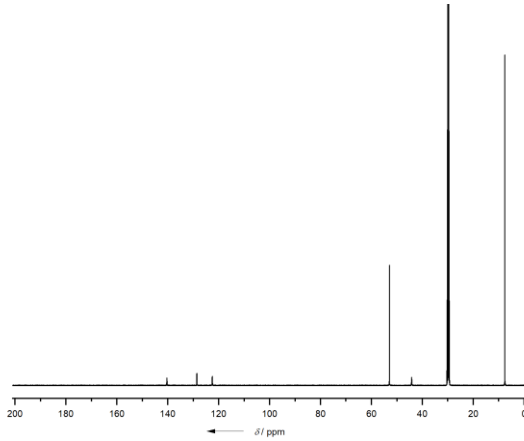
¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton



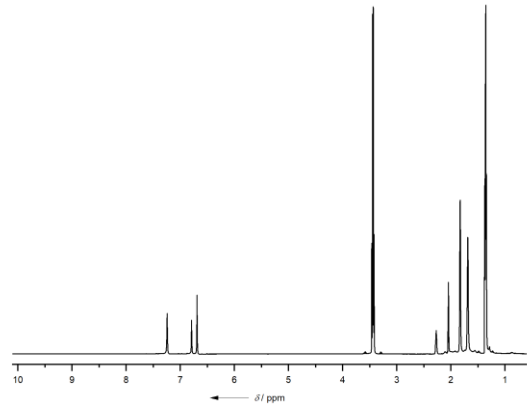
¹¹B-NMR in d₆-Aceton



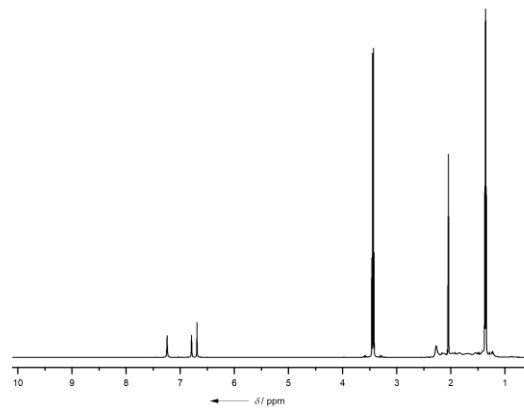
¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton



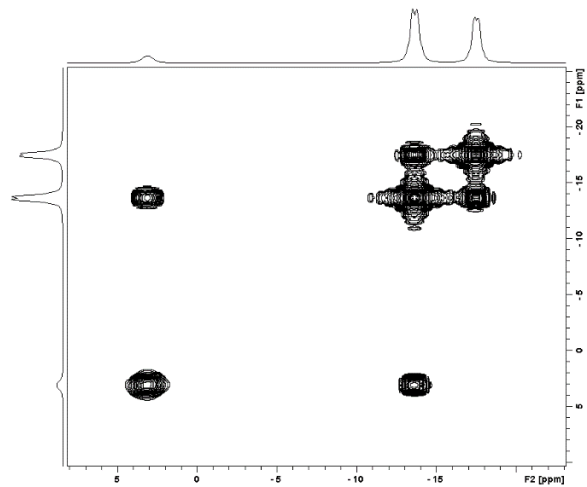
¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton



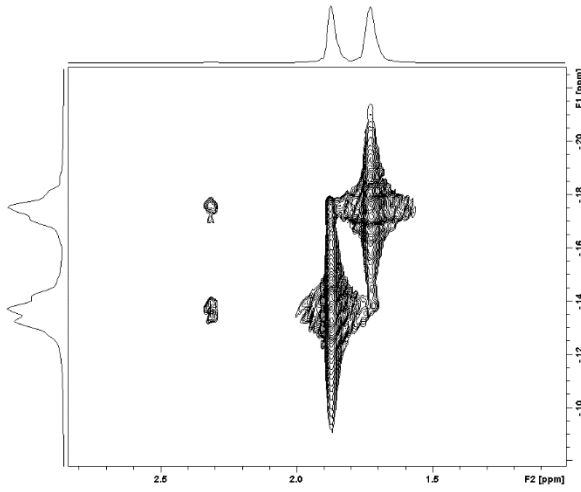
¹H-NMR in d₆-Aceton



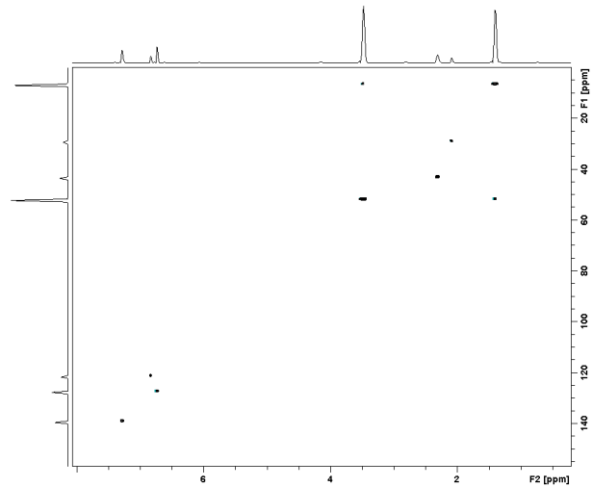
¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₆-Aceton



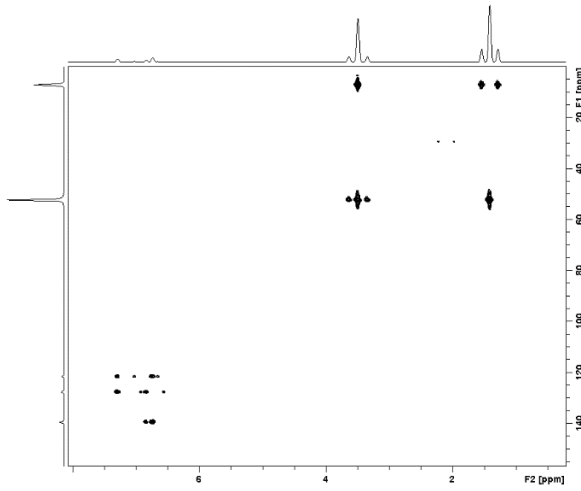
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_6\text{-Aceton}$



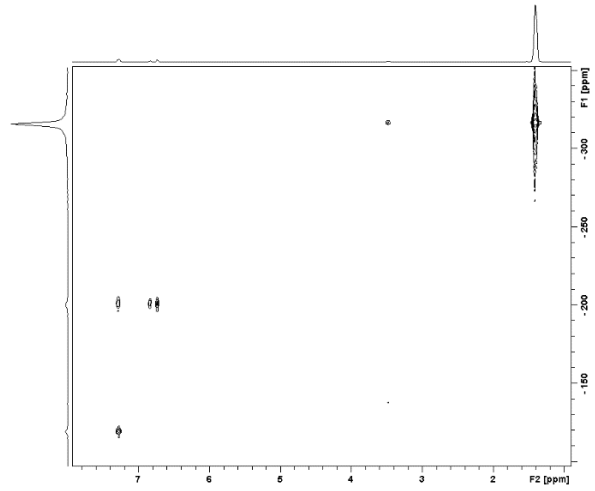
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_6\text{-Aceton}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

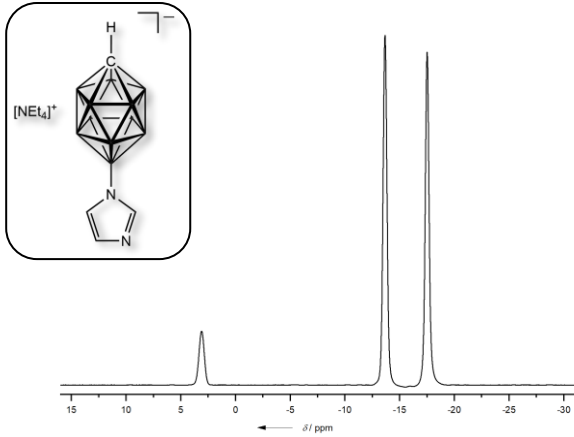


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

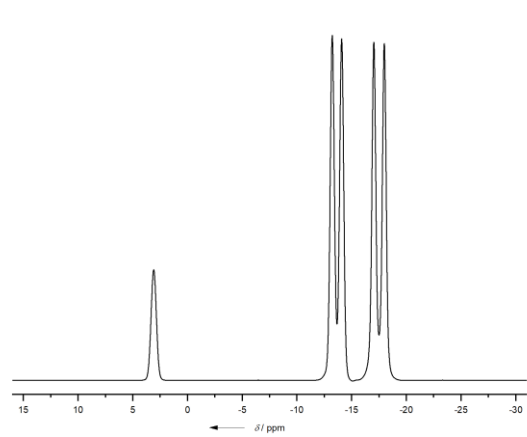


[NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] isomerenrein (aus 1-H-Imidazol-Synthese)

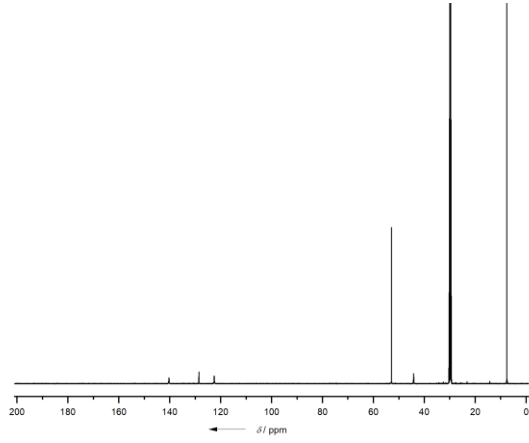
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



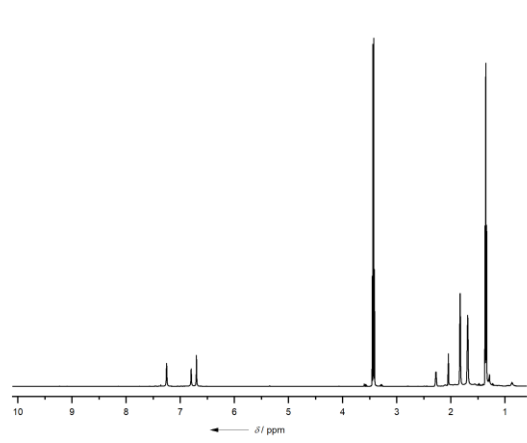
$^{11}\text{B}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



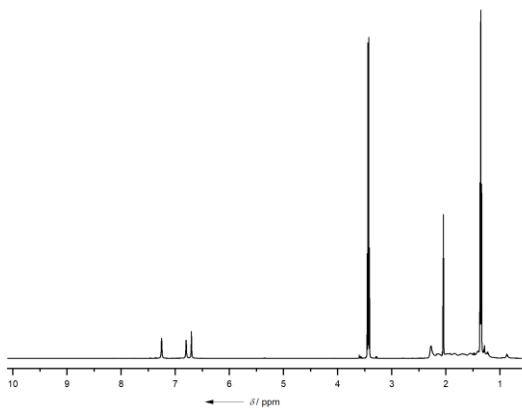
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



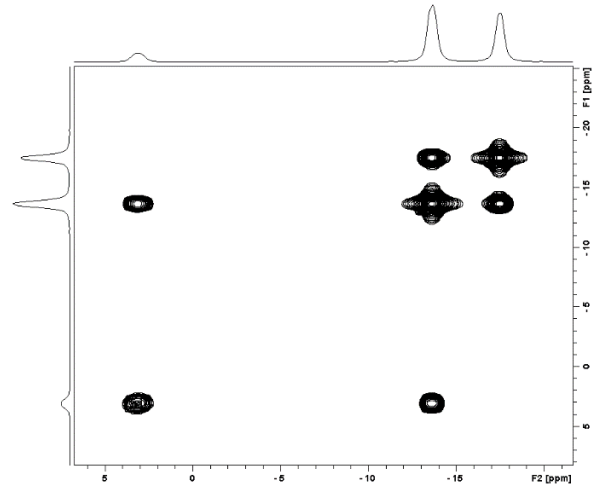
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



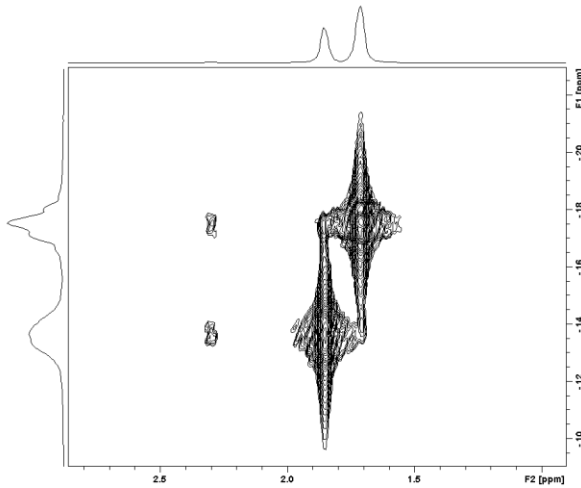
^1H -NMR in d_6 -Aceton



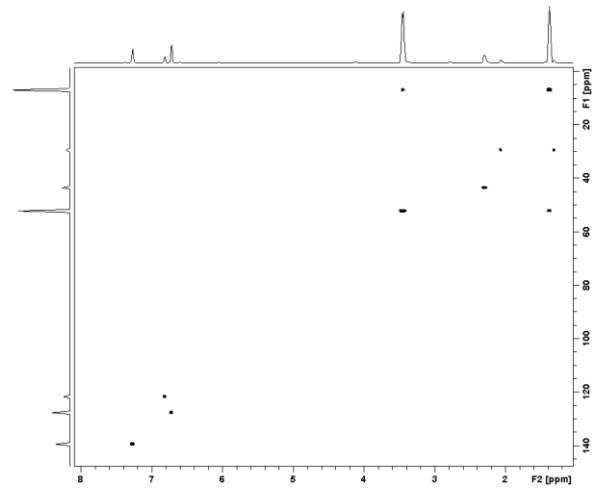
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



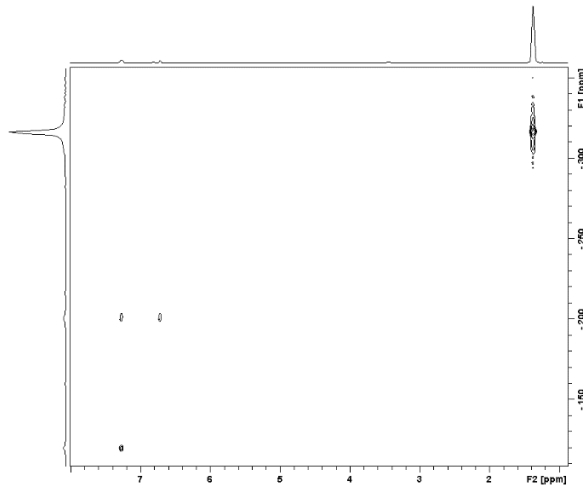
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



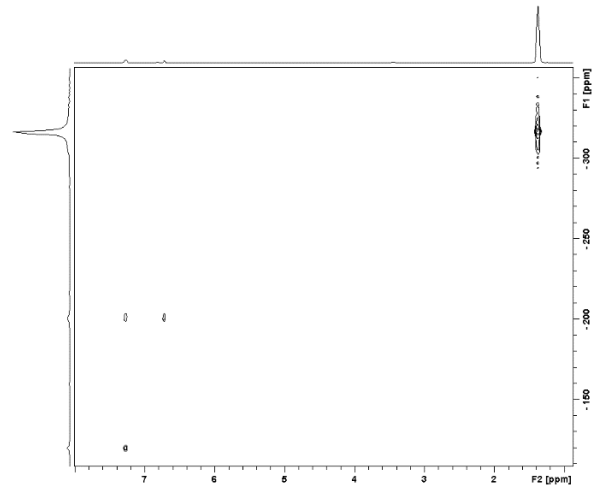
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC in d_6 -Aceton

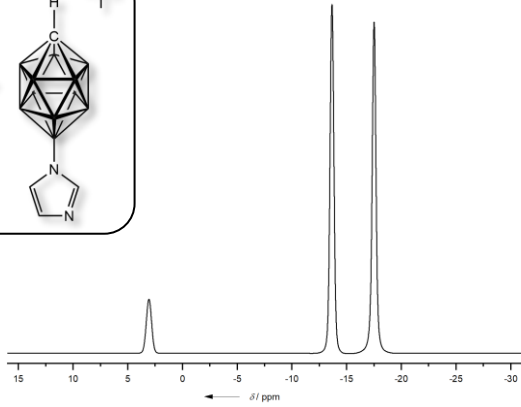
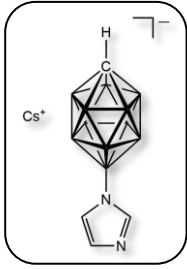


$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -HMBC in d_6 -Aceton

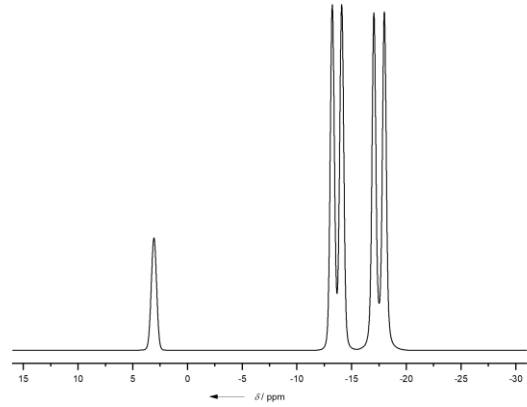


Cs[12-Imidazolyl-closo-1-CB₁₁H₁₁] isomerenrein (aus 1-TMS-Imidazol-Synthese)

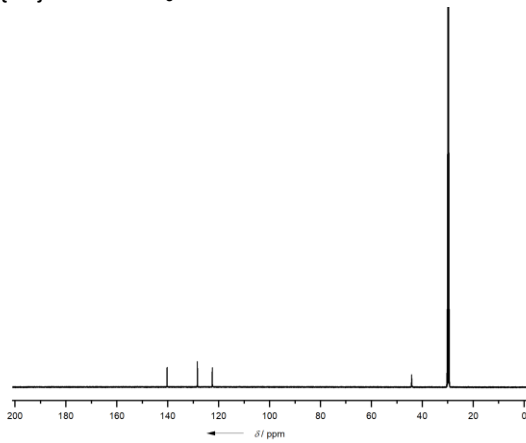
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



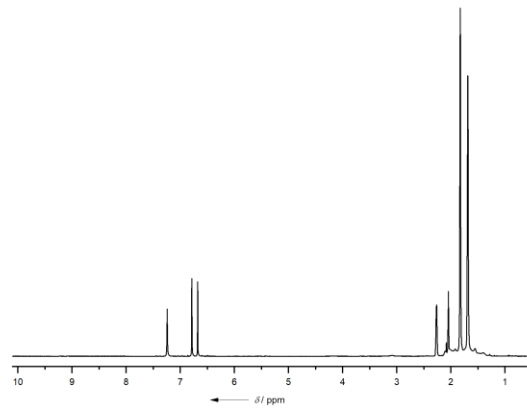
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



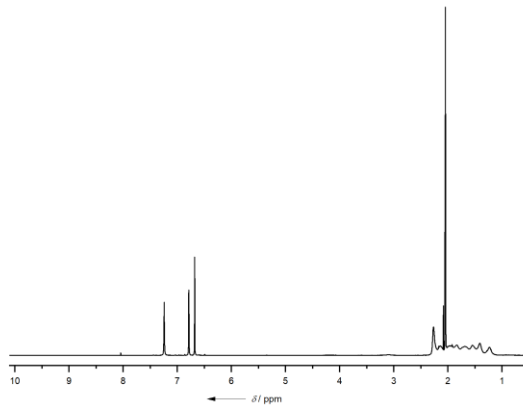
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



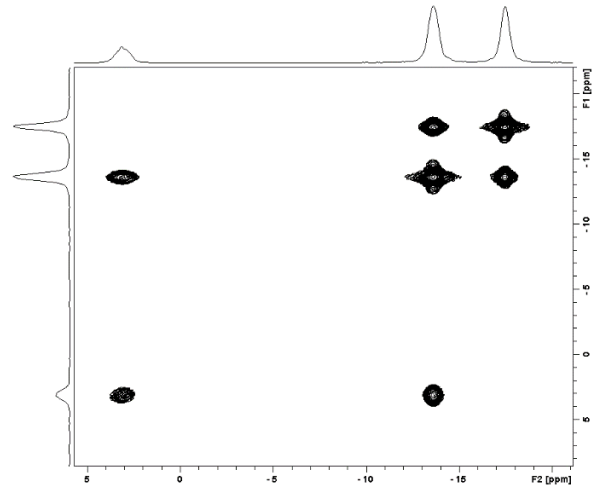
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



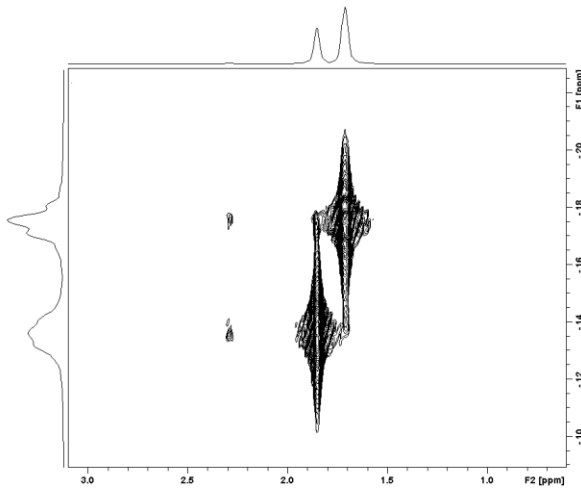
^1H -NMR in d_6 -Aceton



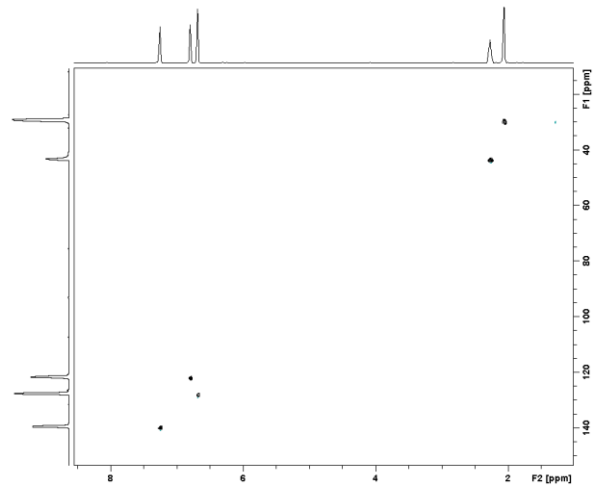
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



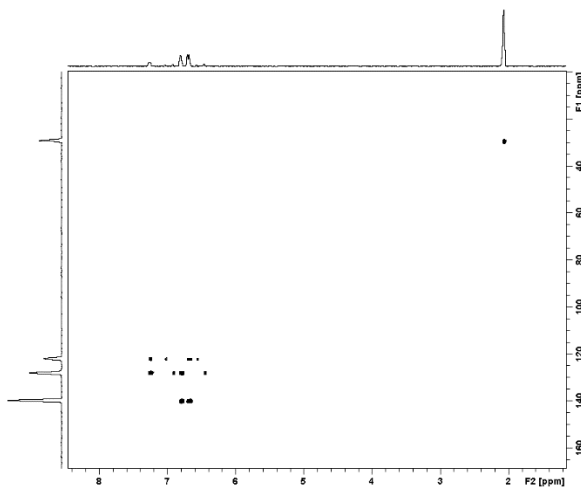
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



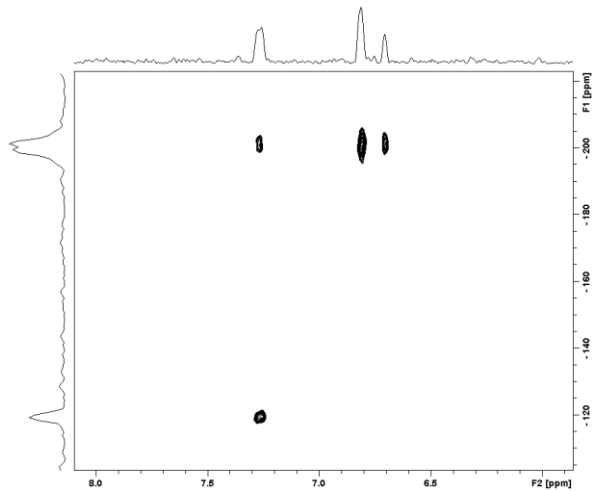
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton

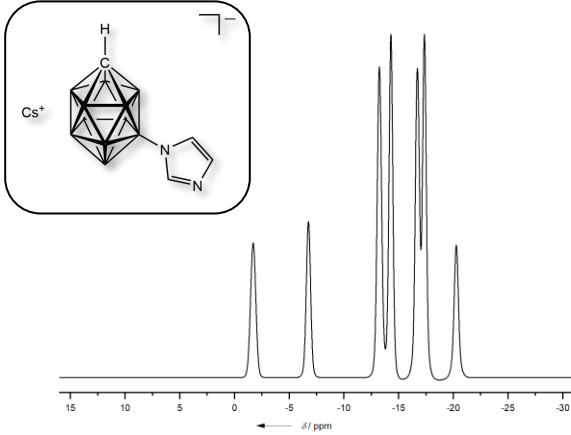
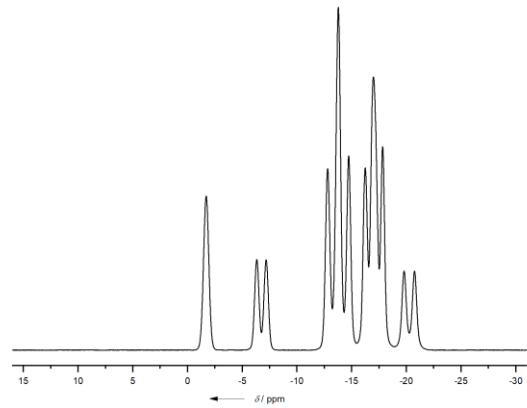
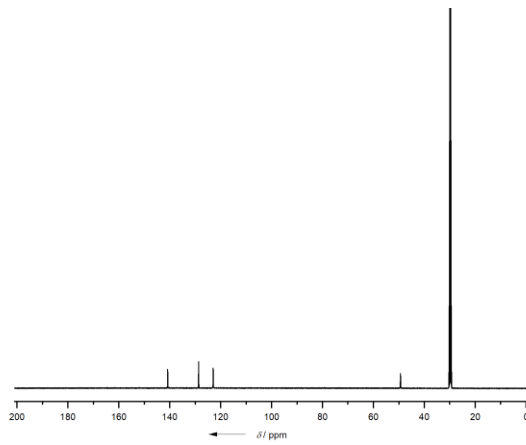
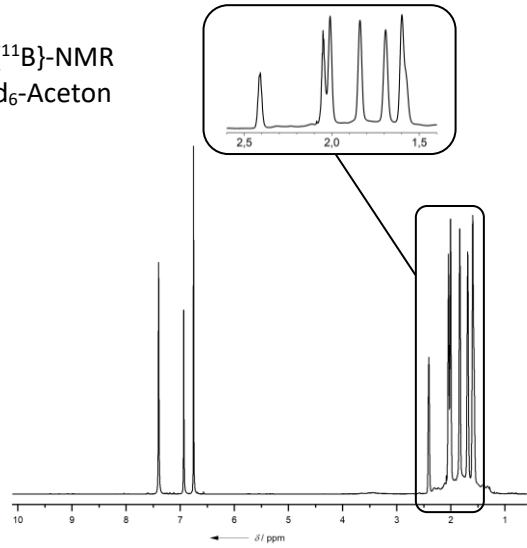
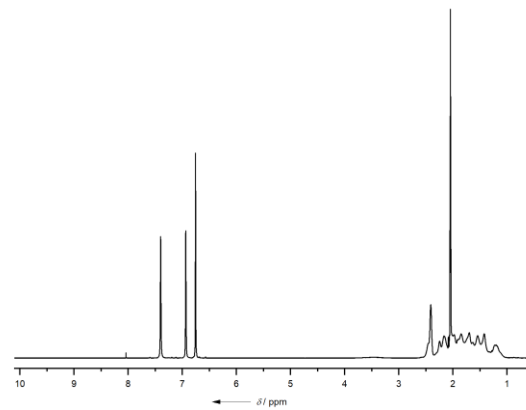
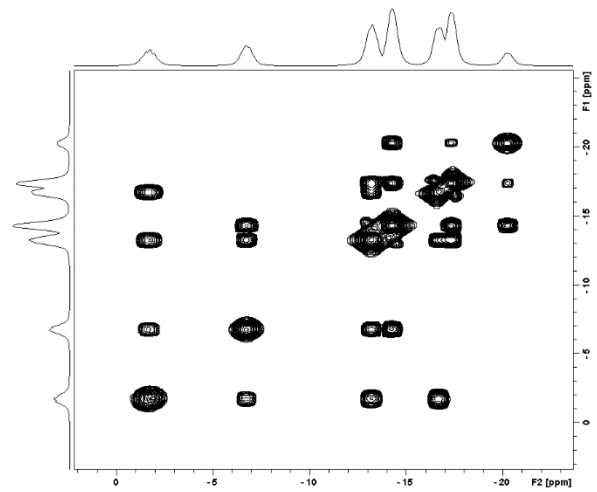


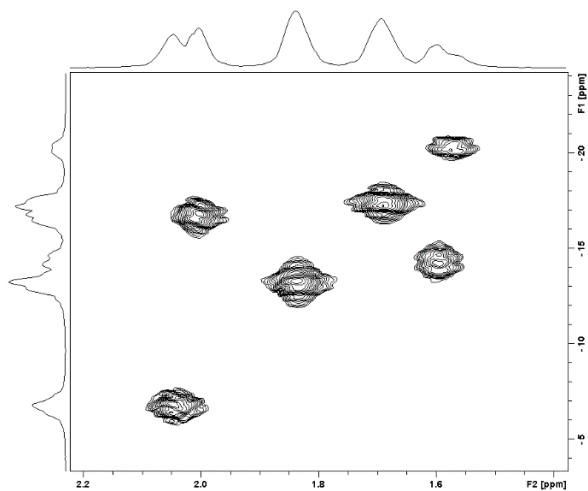
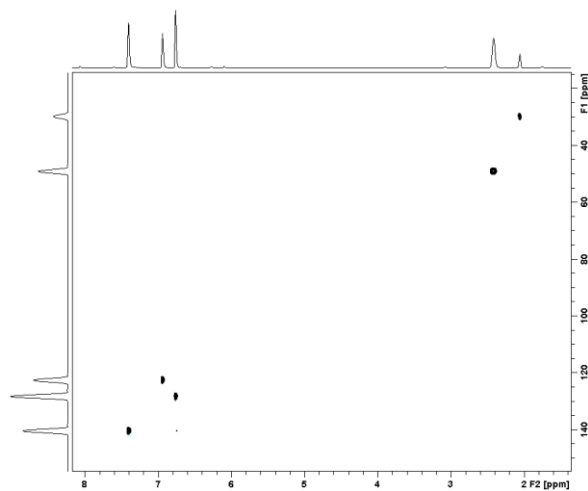
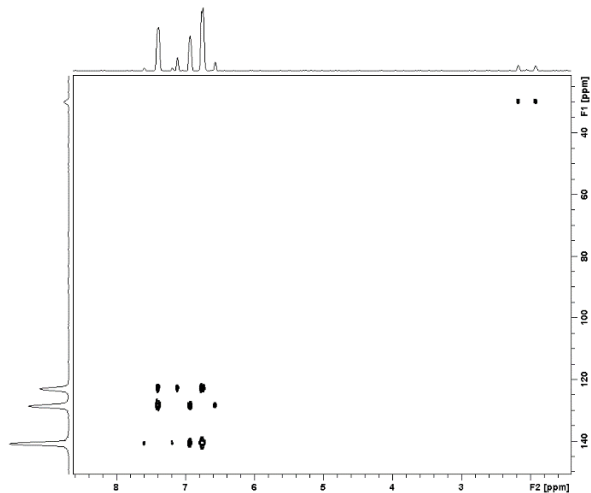
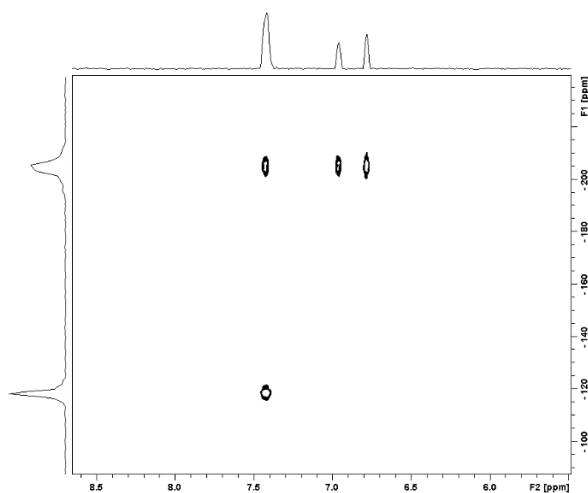
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



^{15}N - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



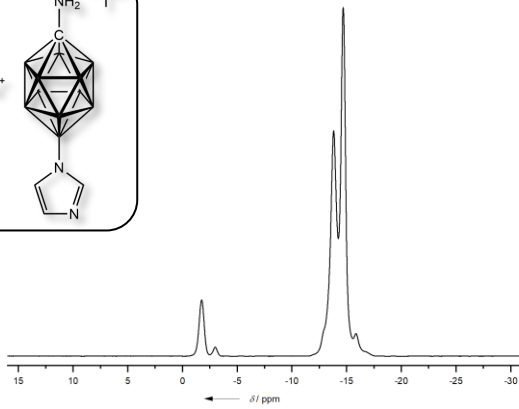
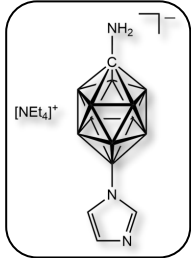
Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] isomerenrein (aus 1-TMS-Imidazol-Synthese)¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton¹¹B-NMR in d₆-Aceton¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton¹H-NMR in d₆-Aceton¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₆-Aceton

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$  $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$ 

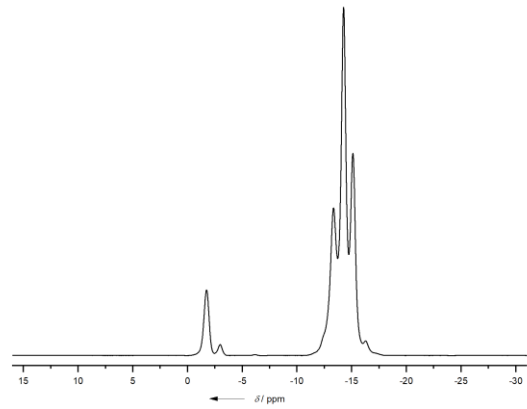
9.2 NMR-Spektren zu weiteren Imidazolyl-funktionalisierten Borclustern

[NEt₄][1-H₂N-12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₀] als Gemisch mit [NEt₄][1-H₂N-7-Im-*closo*-1-CB₁₁H₁₀]

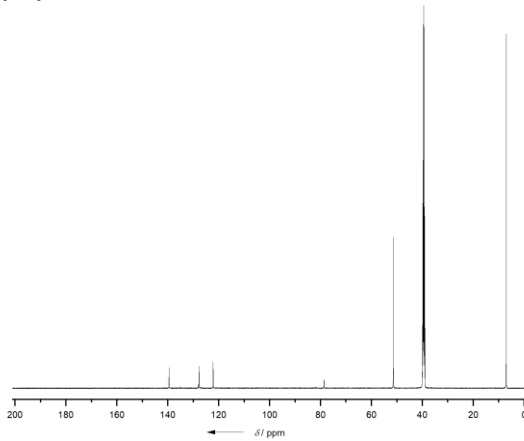
¹¹B{¹H}-NMR in d₆-DMSO



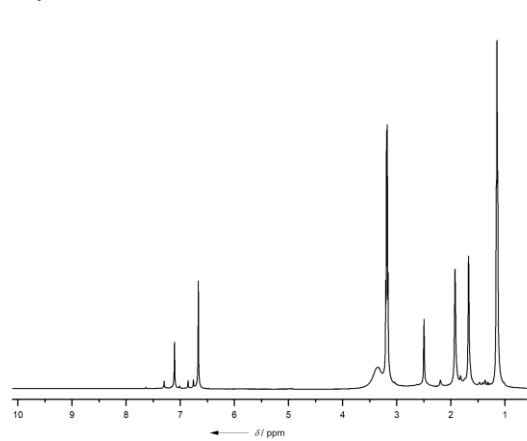
¹¹B-NMR in d₆-DMSO



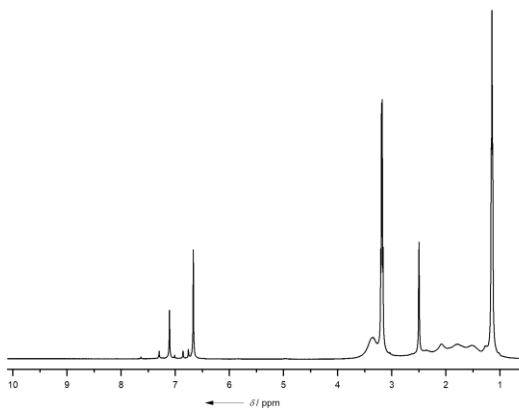
¹³C{¹H}-NMR in d₆-DMSO



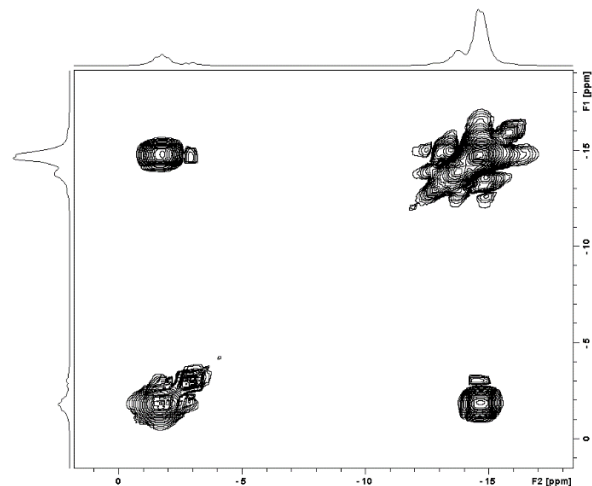
¹H{¹¹B}-NMR in d₆-DMSO



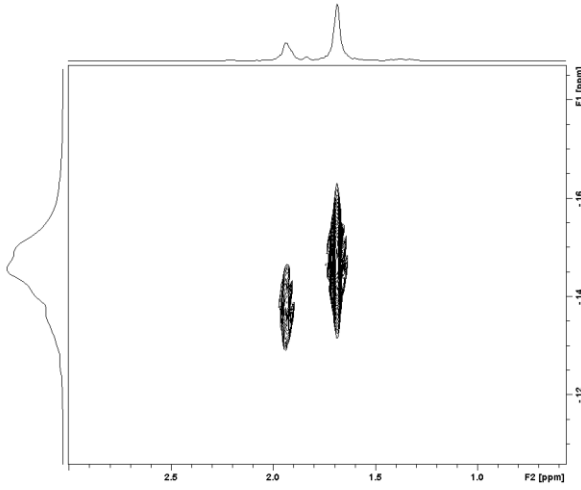
¹H-NMR in d₆-DMSO



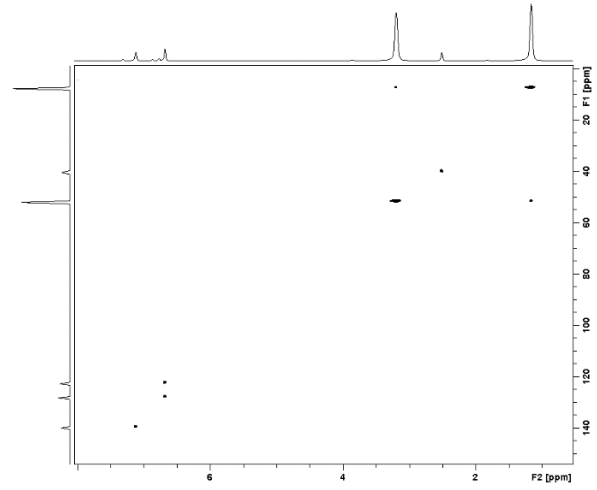
¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₆-DMSO



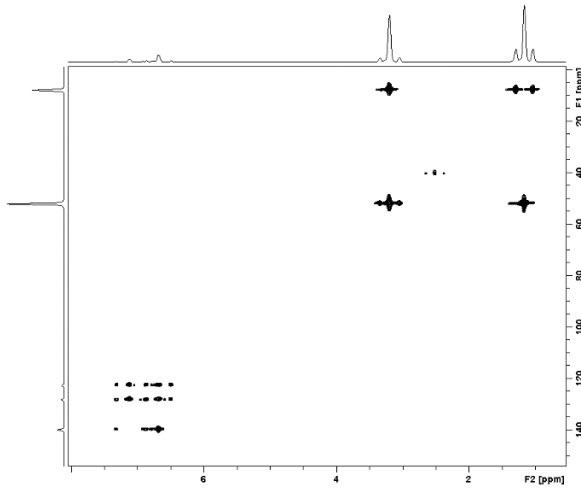
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_6\text{-DMSO}$



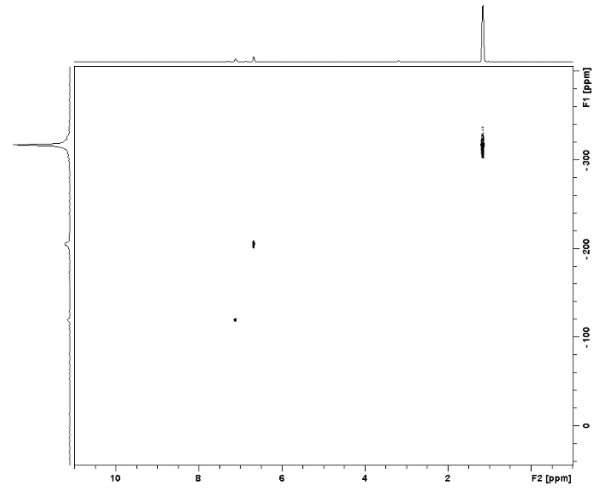
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_6\text{-DMSO}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-DMSO}$

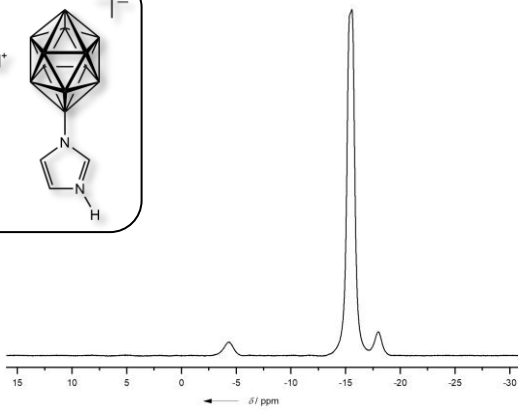
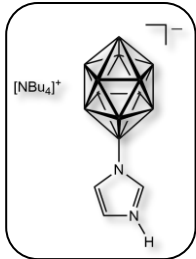


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-DMSO}$

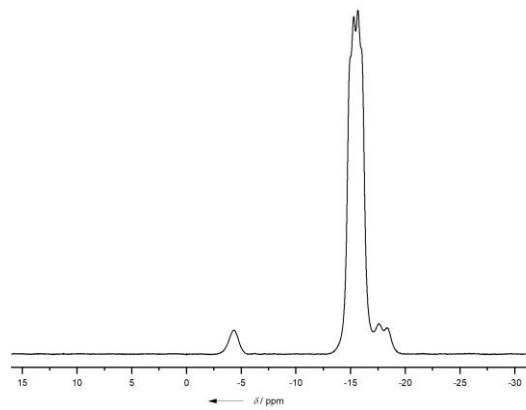


[NBu₄][12-H-Imidazolyl-closo-B₁₂H₁₁]

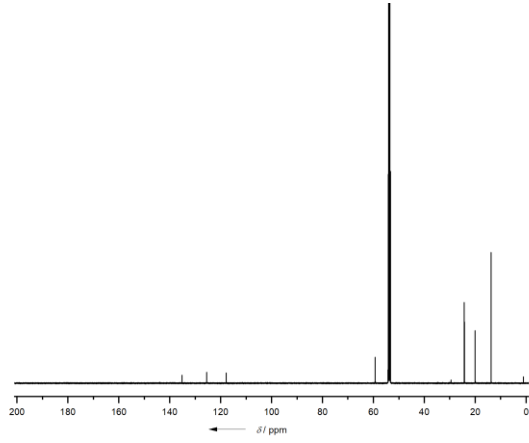
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR in } \text{CD}_2\text{Cl}_2$



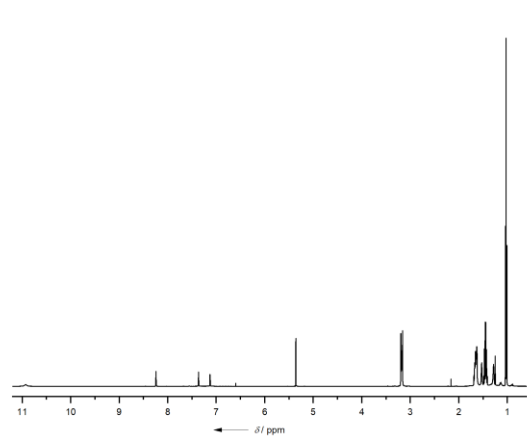
$^{11}\text{B}\text{-NMR in } \text{CD}_2\text{Cl}_2$



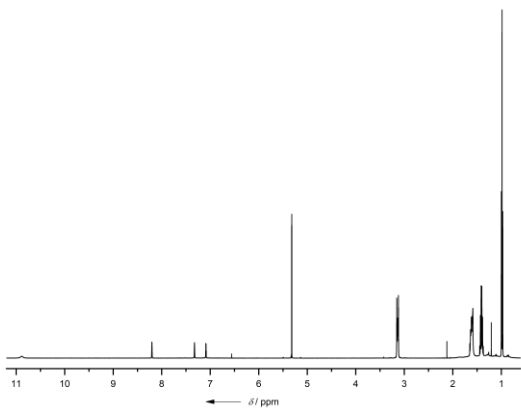
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2



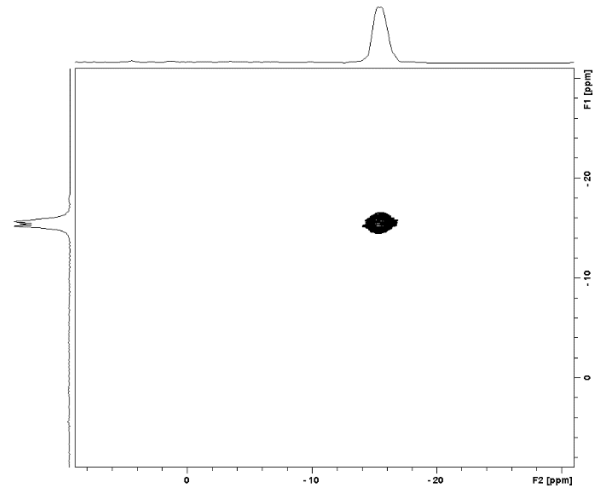
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in CD_2Cl_2



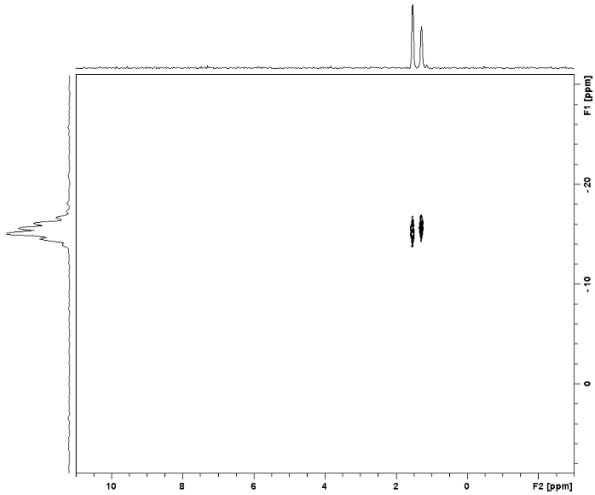
^1H -NMR in CD_2Cl_2



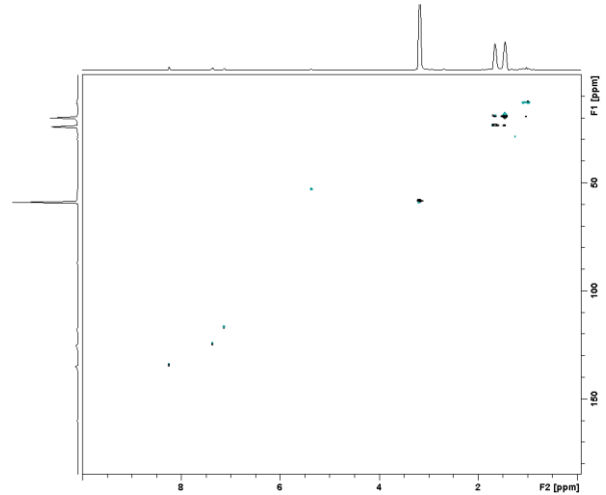
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in CD_2Cl_2



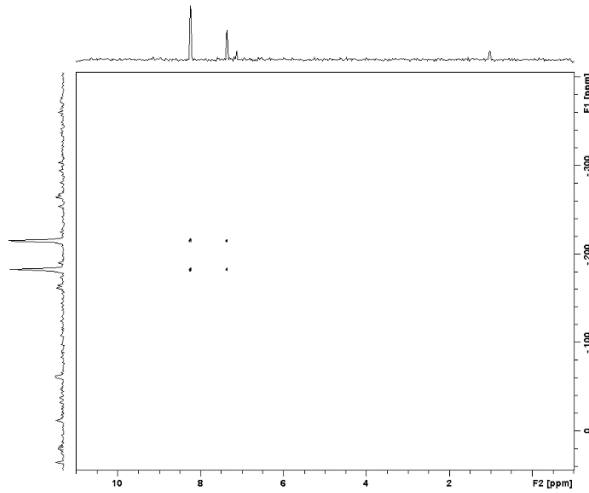
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in CD_2Cl_2



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in CD_2Cl_2



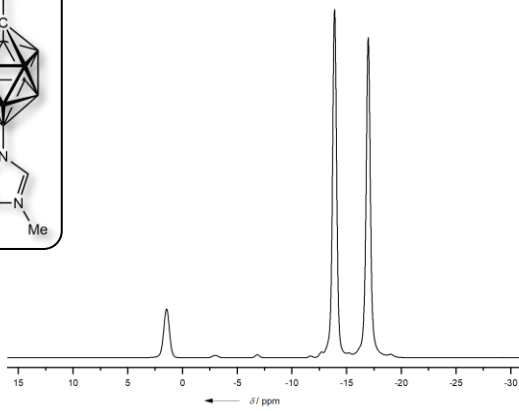
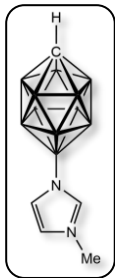
$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in CD}_2\text{Cl}_2$



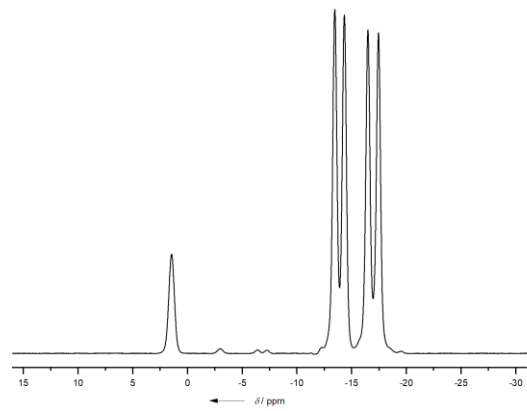
9.3 Methylimidazolyl-funktionalisierte Borcluster

12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Gemisch mit 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

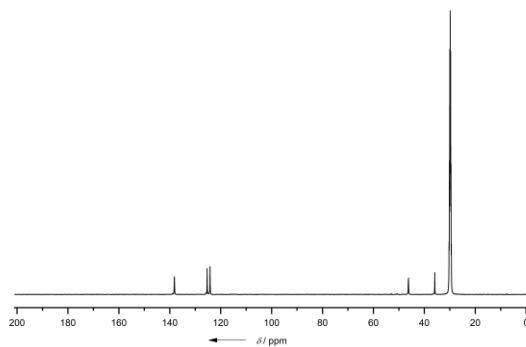
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



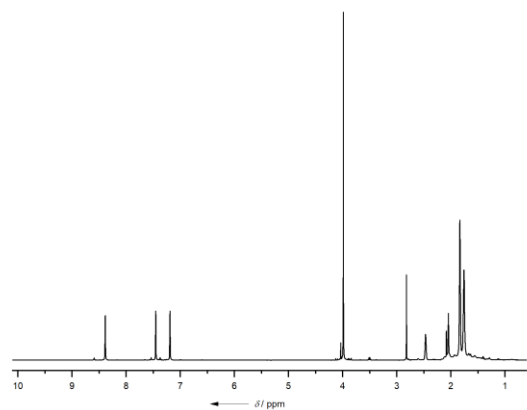
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



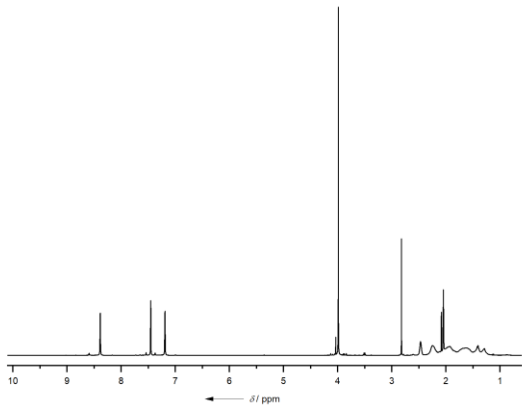
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



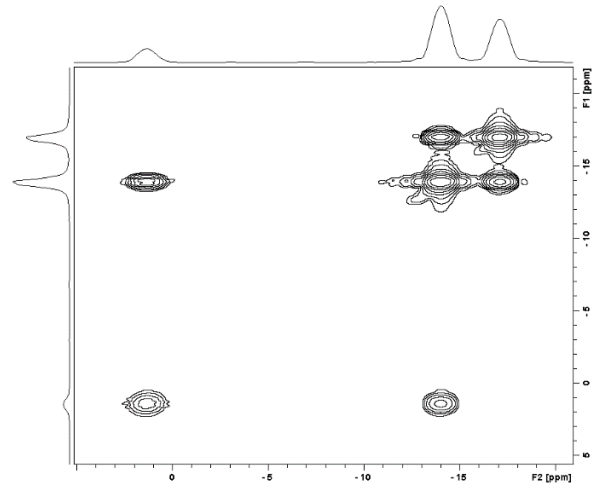
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



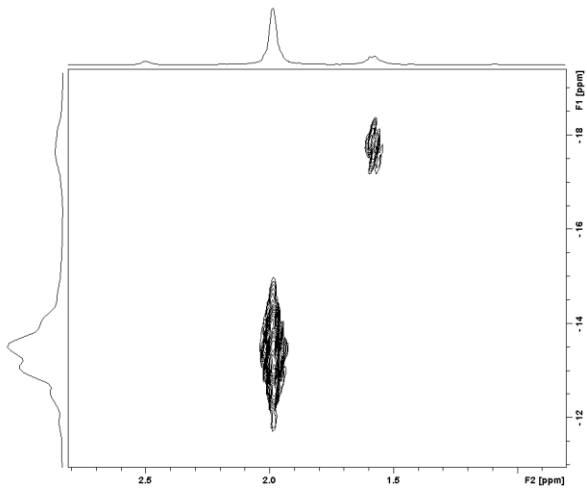
^1H -NMR in d_6 -Aceton



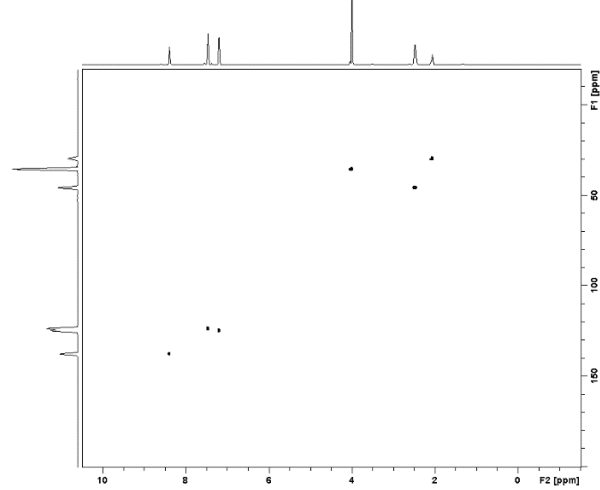
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



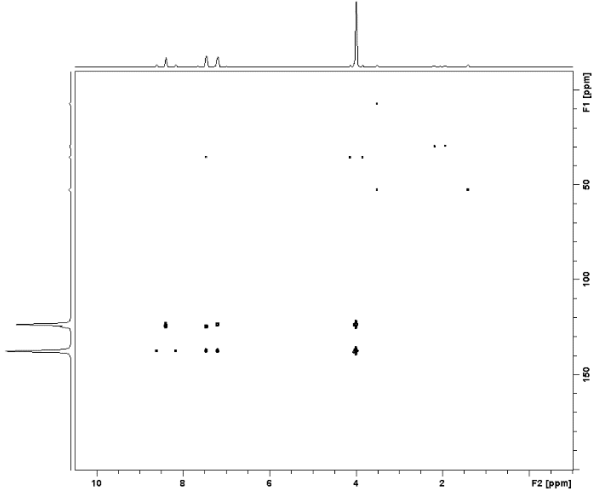
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



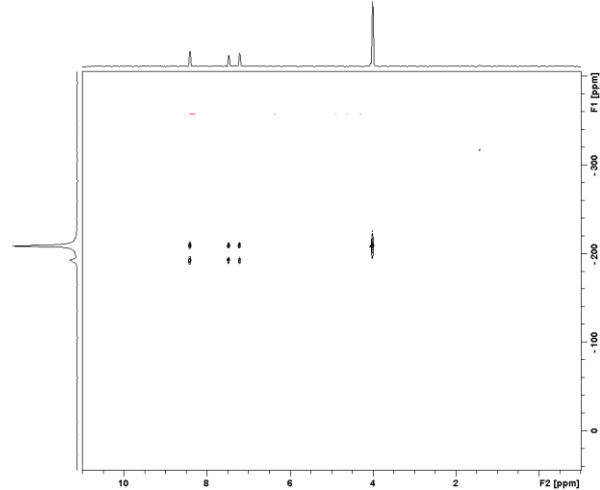
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton

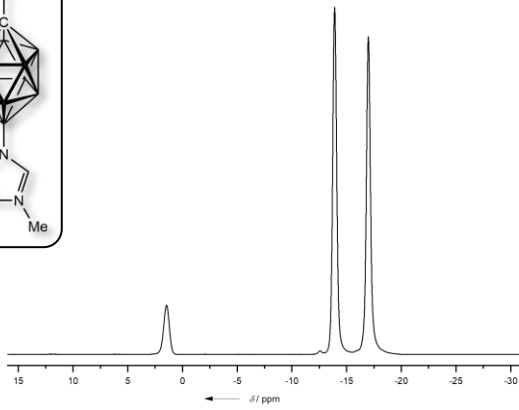
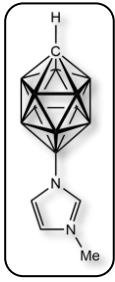
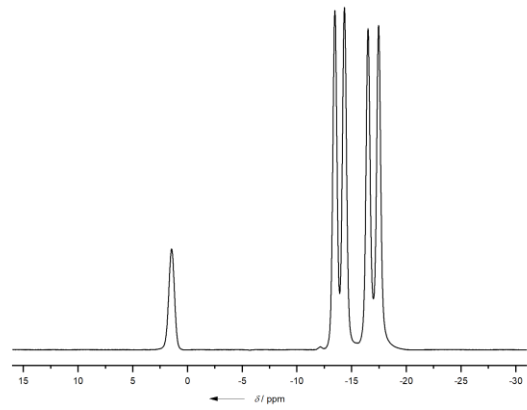
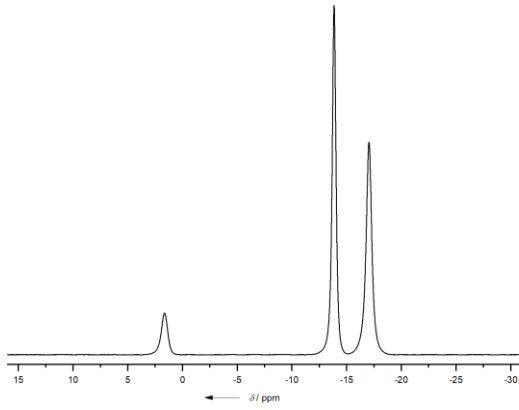
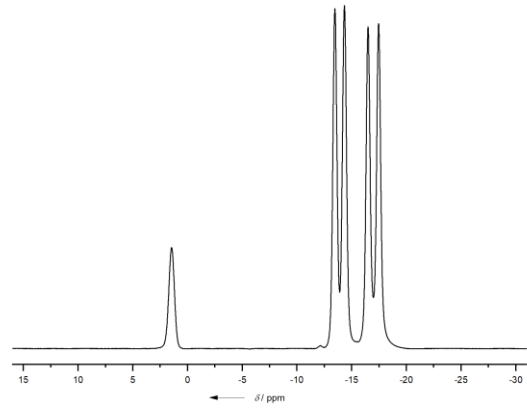
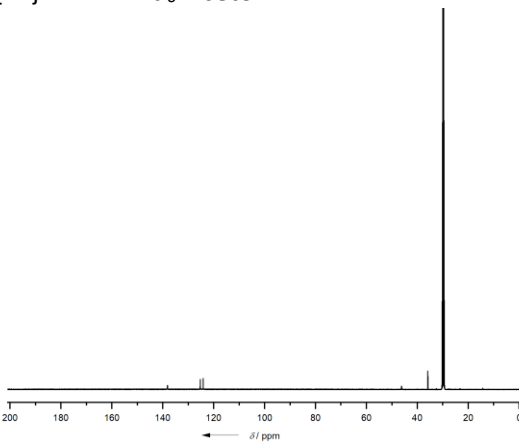
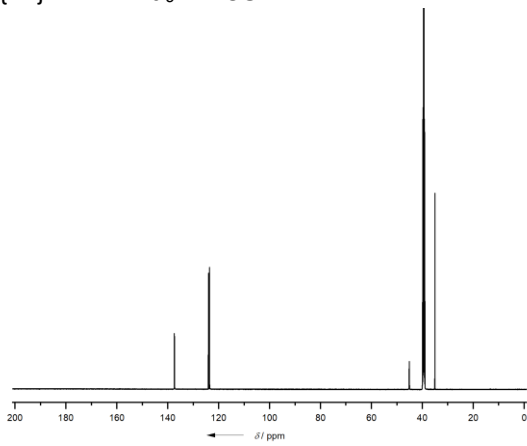


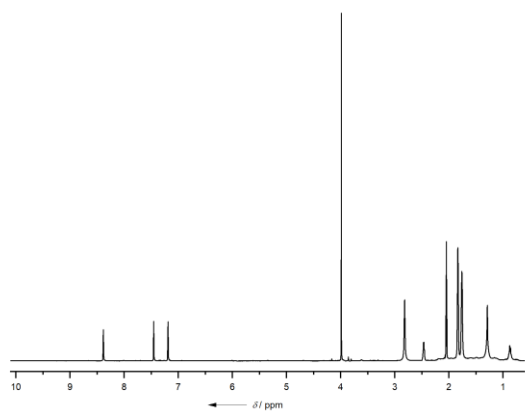
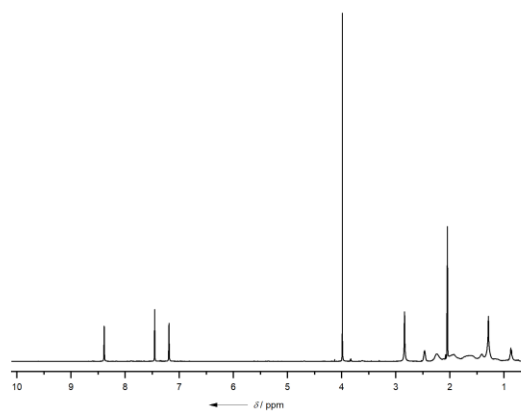
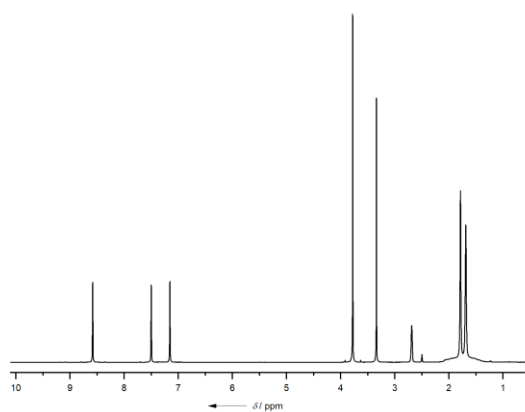
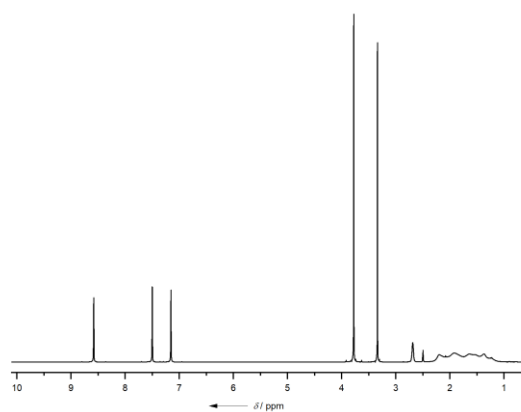
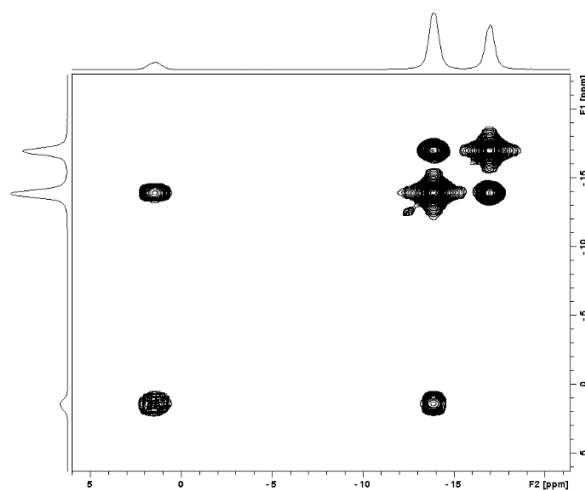
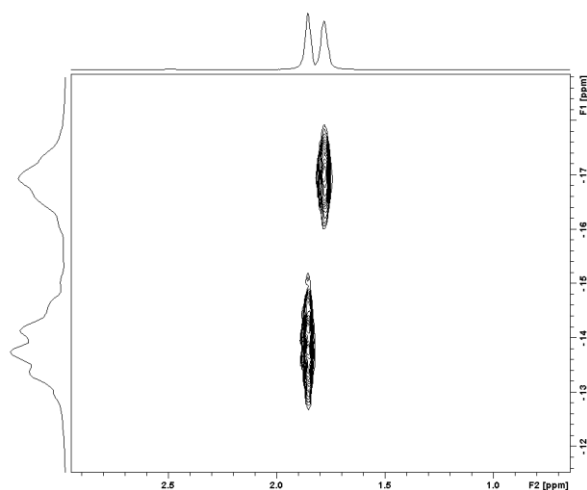
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

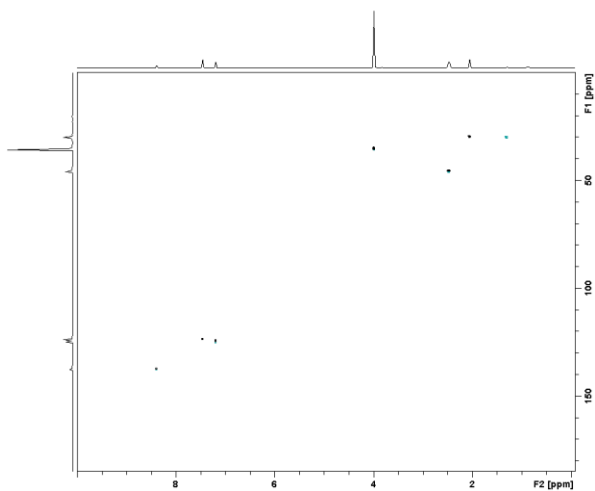
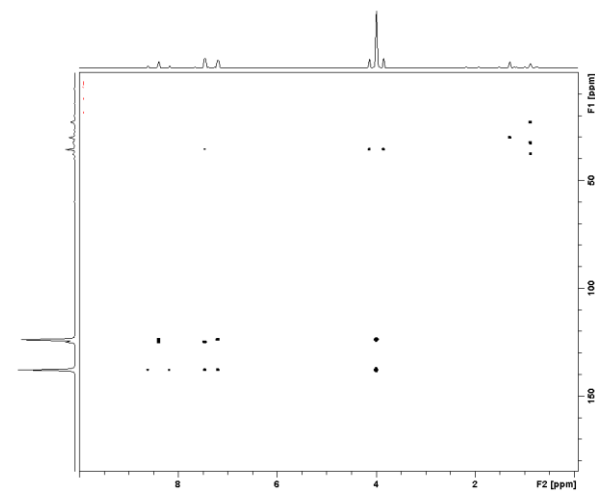
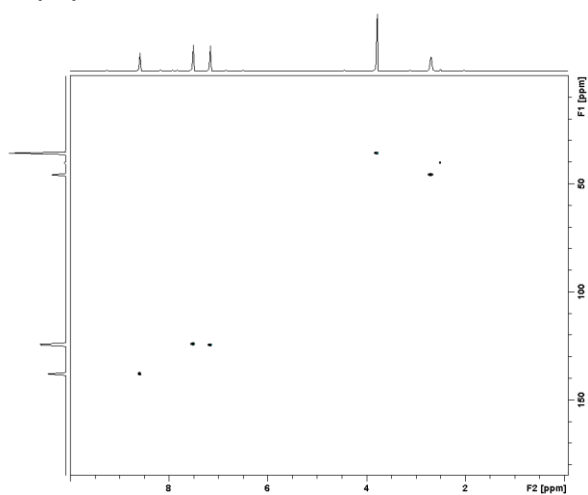
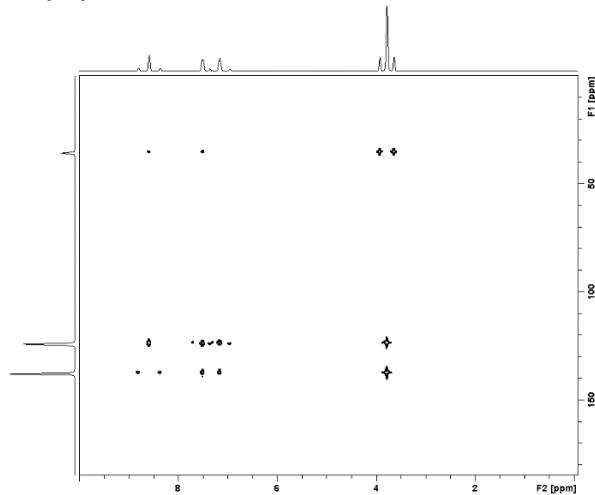
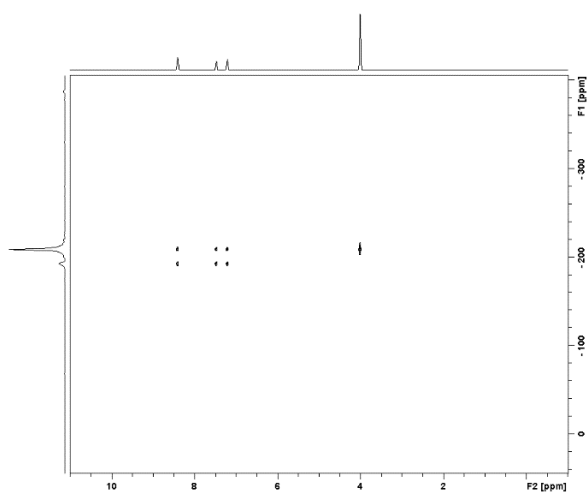


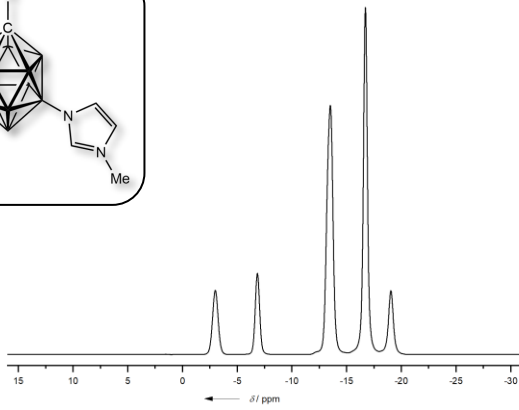
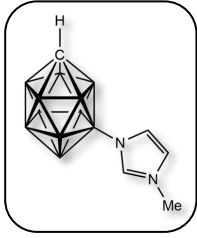
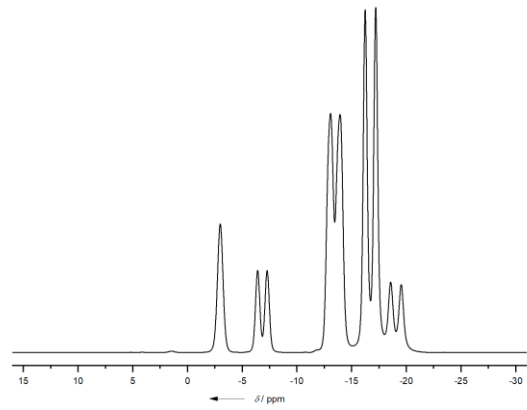
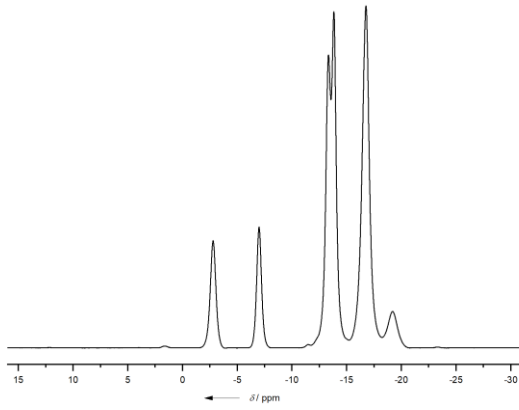
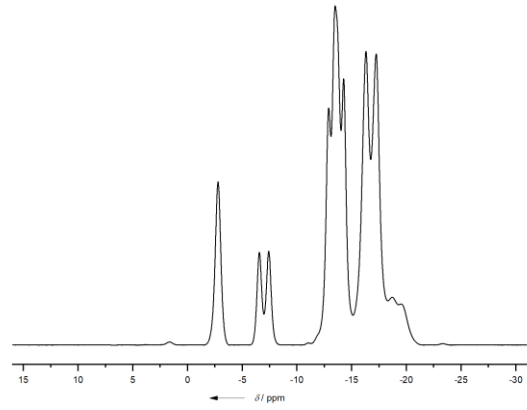
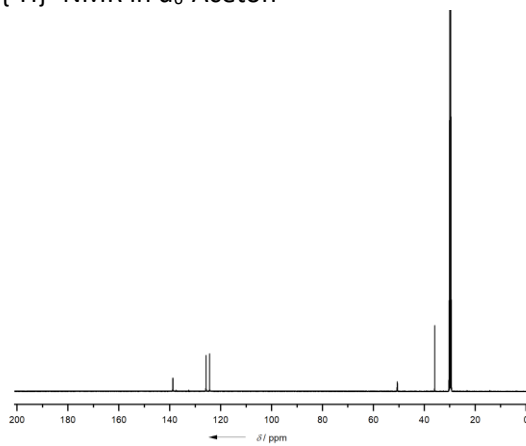
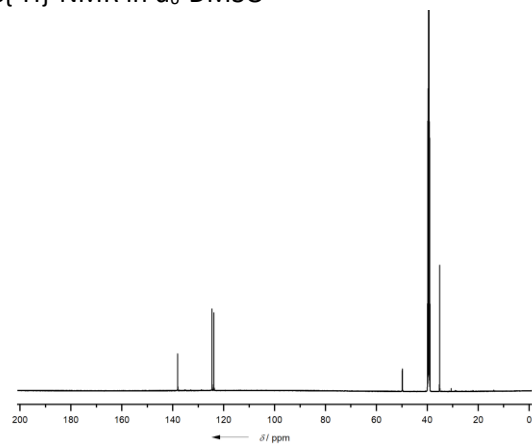
^{15}N - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

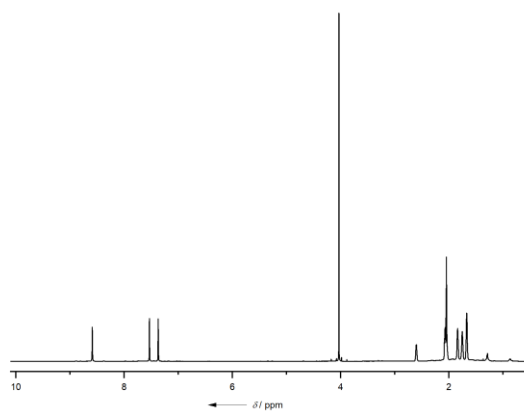
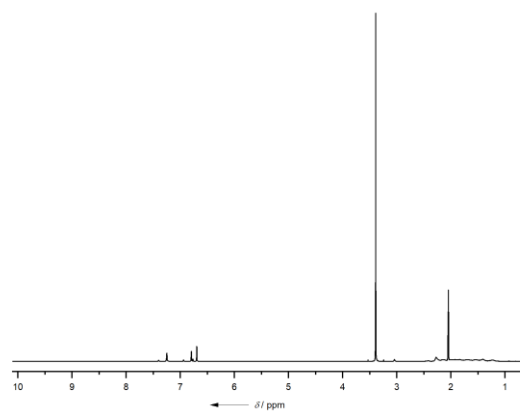
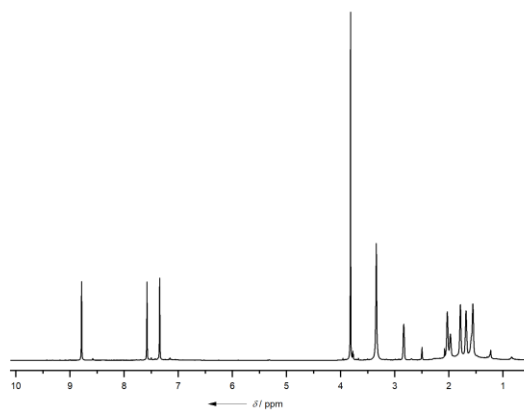
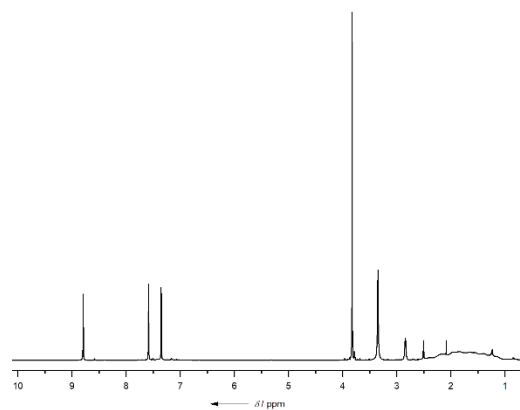
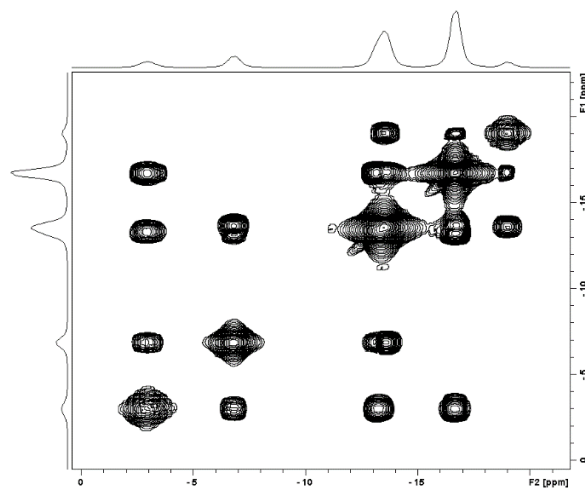
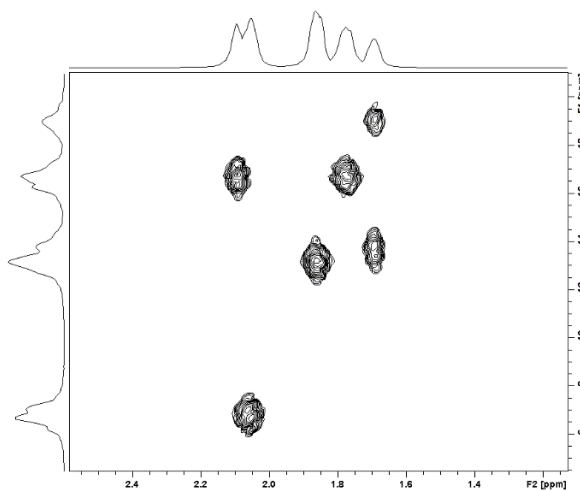


12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ isomerenrein (aus Methylimidazol-Synthese)**¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton****¹¹B-NMR in d₆-Aceton****¹¹B{¹H}-NMR in d₆-DMSO****¹¹B-NMR in d₆-DMSO****¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton****¹³C{¹H}-NMR in d₆-DMSO**

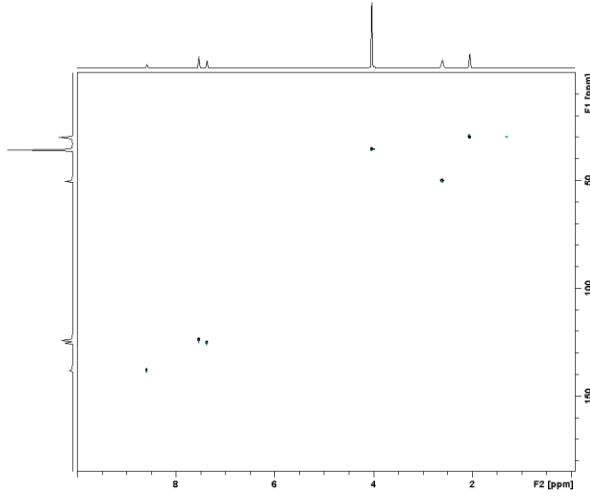
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton ^1H -NMR in d_6 -Aceton $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -DMSO ^1H -NMR in d_6 -DMSO $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -DMSO $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -DMSO $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

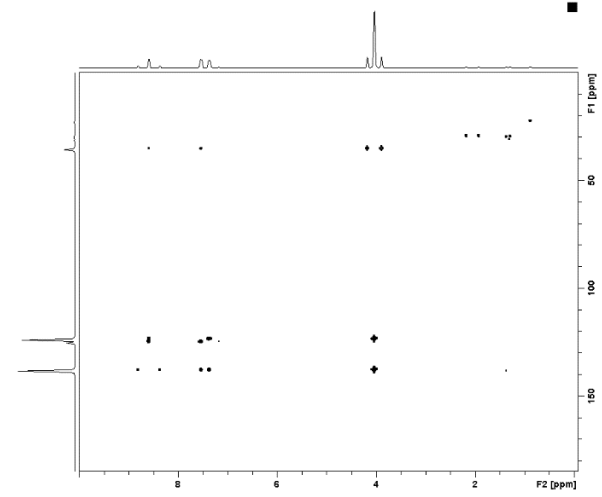
7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ isomerenrein (aus Methylimidazol-Synthese)**¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton****¹¹B-NMR in d₆-Aceton****¹¹B{¹H}-NMR in d₆-DMSO****¹¹B-NMR in d₆-DMSO****¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton****¹³C{¹H}-NMR in d₆-DMSO**

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton ^1H -NMR in d_6 -Aceton $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -DMSO ^1H -NMR in d_6 -DMSO $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton

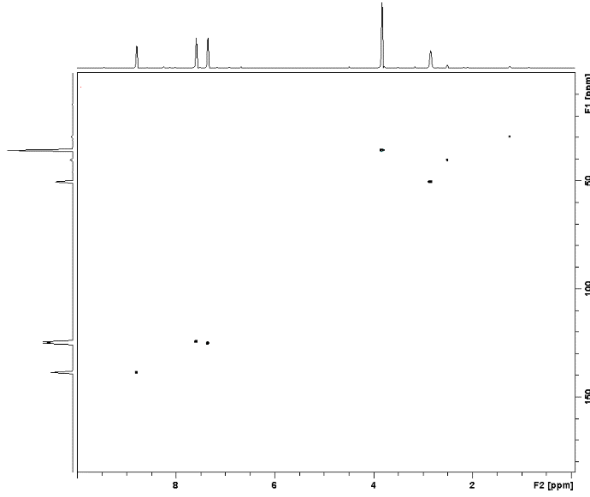
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



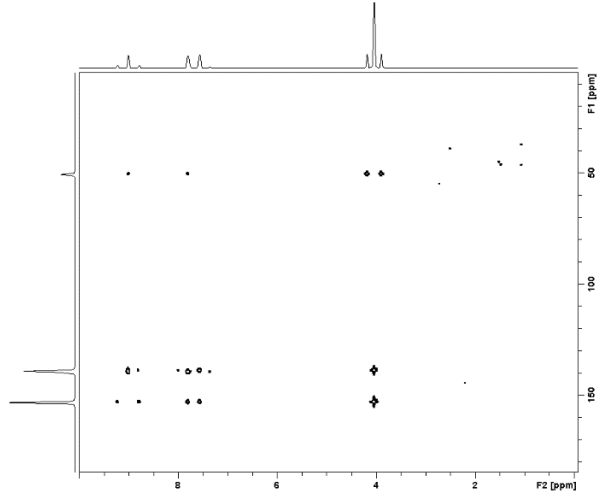
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



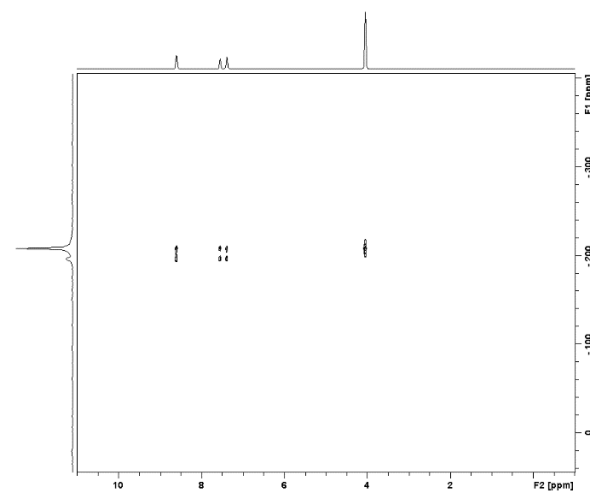
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -DMSO



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -DMSO

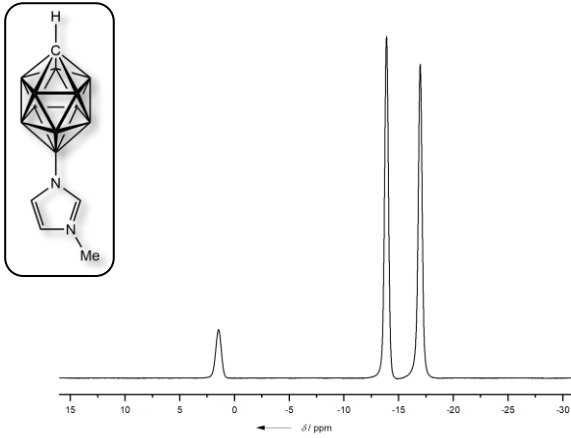


^{15}N - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

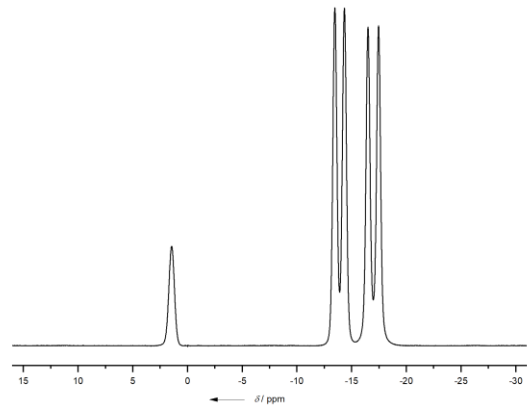


12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ isomerenrein (via säulenchromatographische Trennung eines Isomeregemisches von 12- und 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)

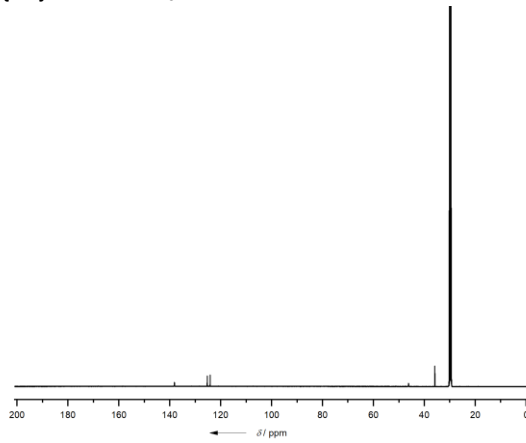
¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton



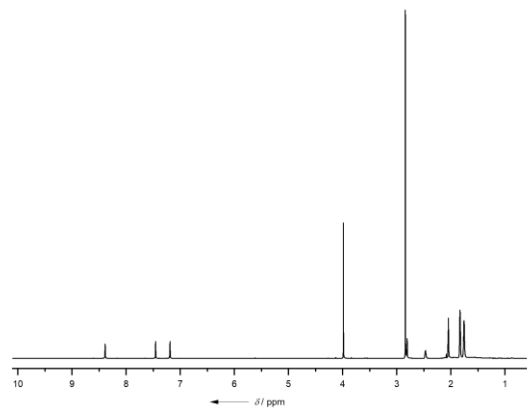
¹¹B-NMR in d₆-Aceton



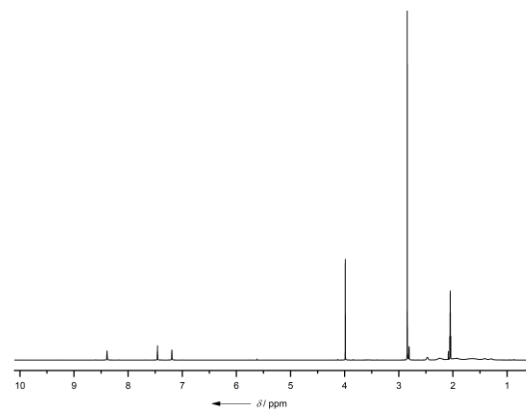
¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton



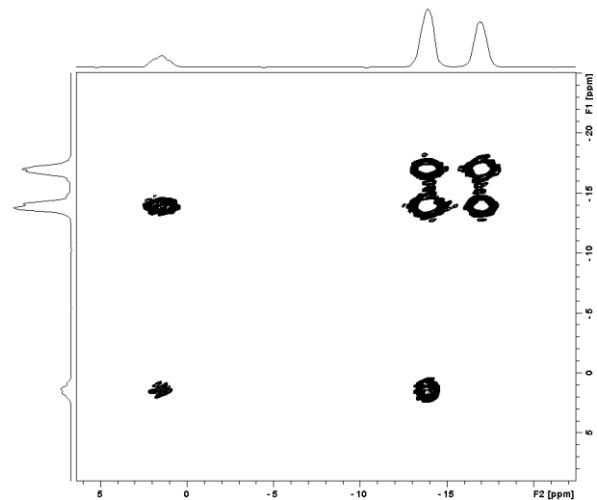
¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton



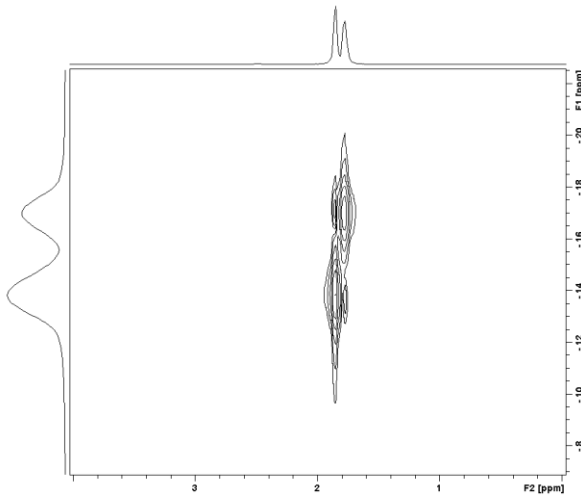
¹H-NMR in d₆-Aceton



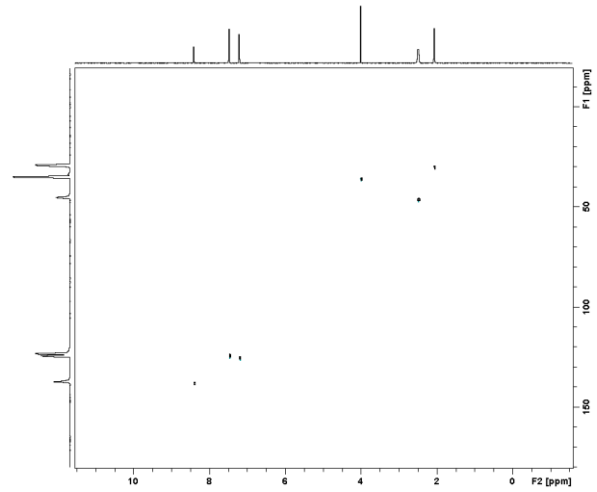
¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₆-Aceton



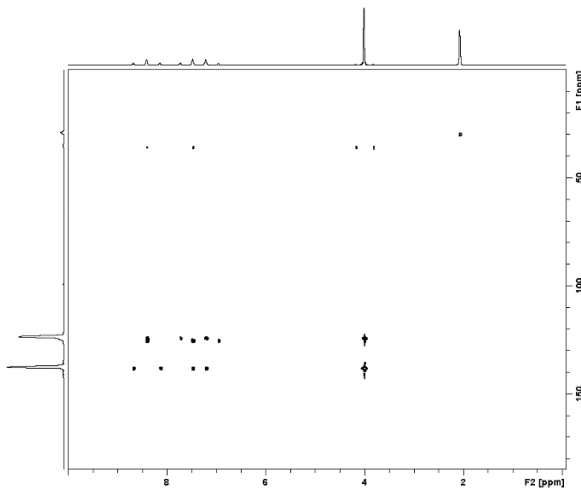
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_6\text{-Aceton}$



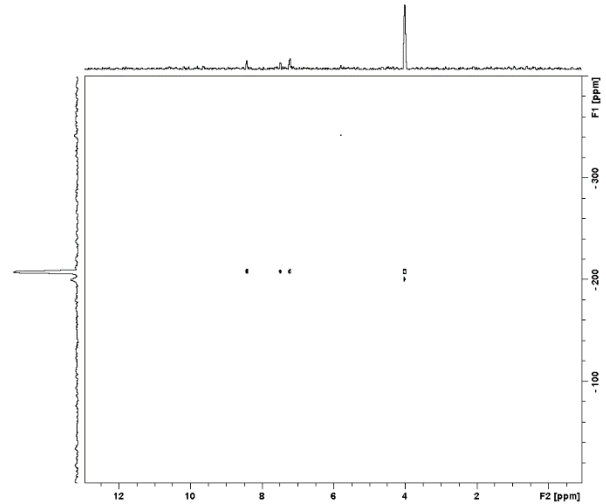
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_6\text{-Aceton}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

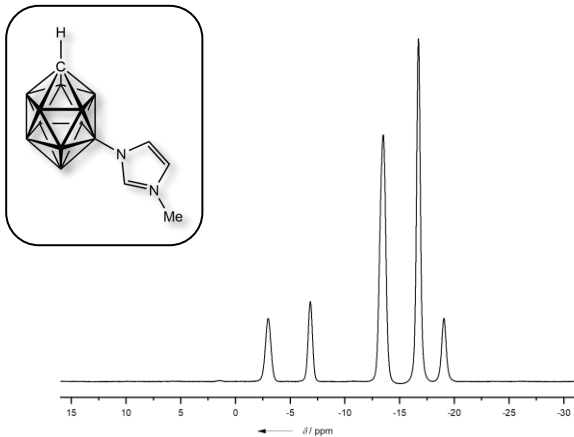


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

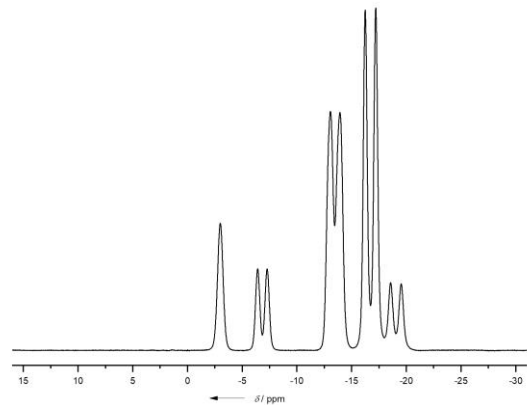


7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ isomenrein (via säulenchromatographische Trennung eines Isomerengemisches von 12- und 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)

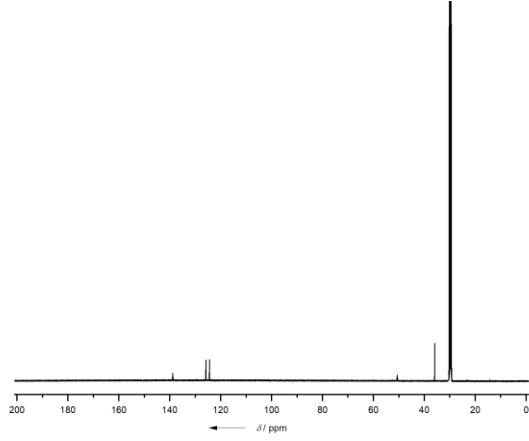
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



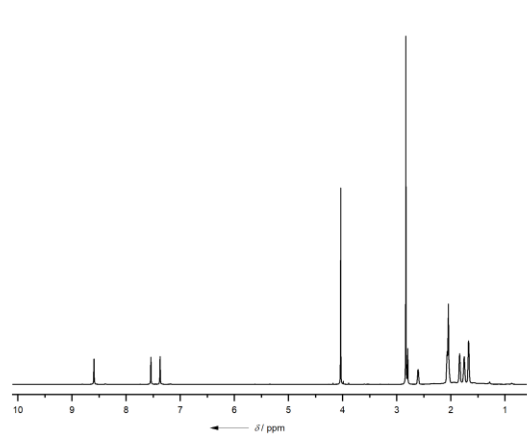
$^{11}\text{B}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



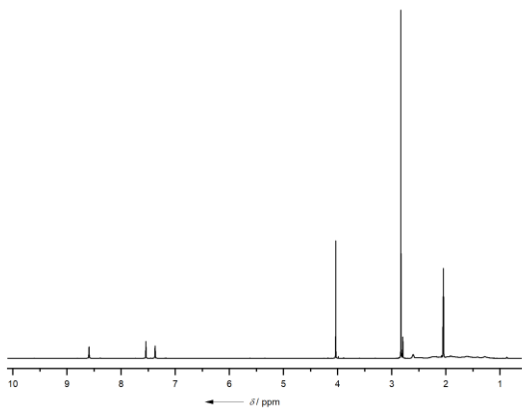
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



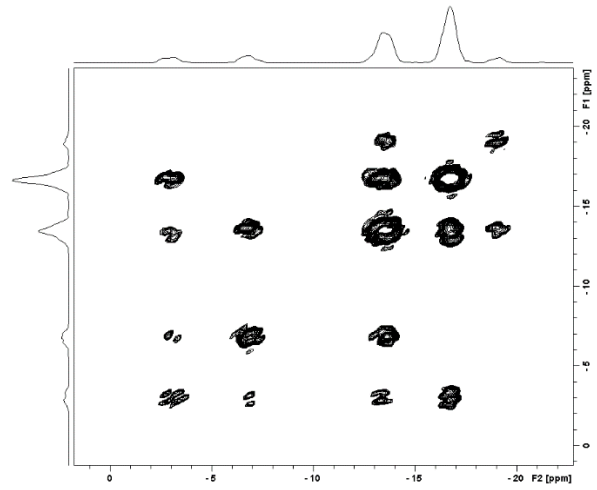
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



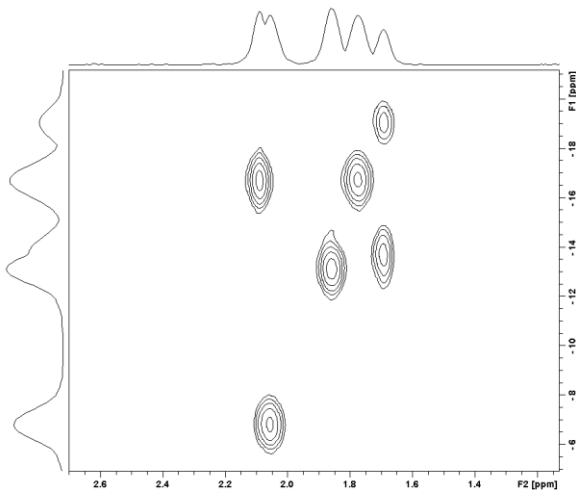
^1H -NMR in d_6 -Aceton



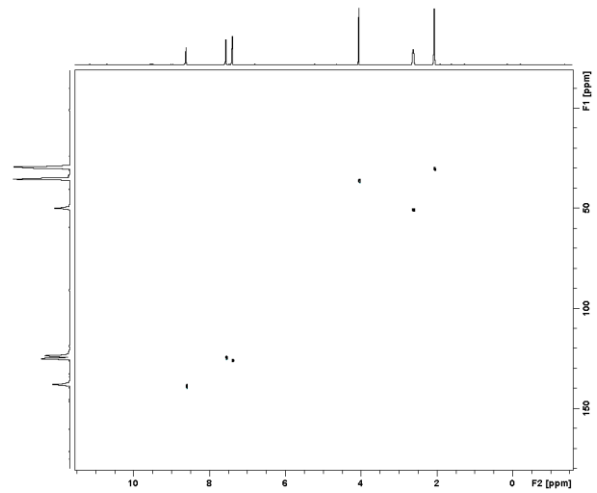
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



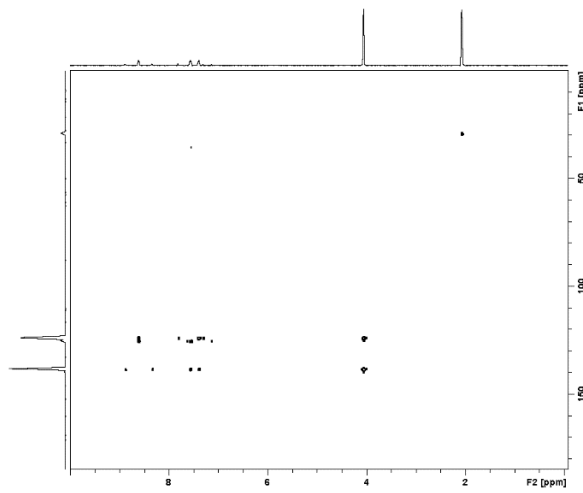
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



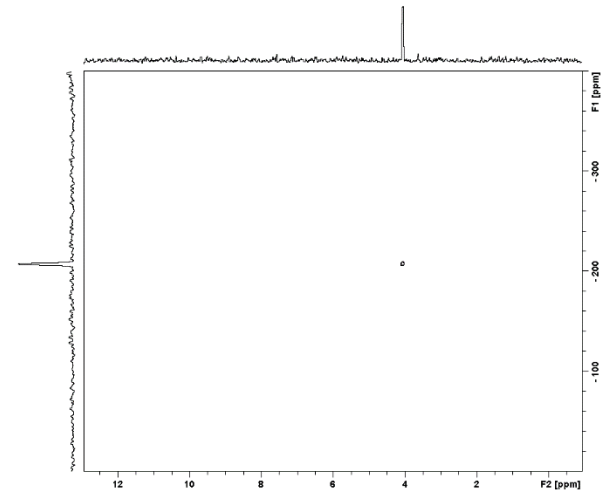
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC in d_6 -Aceton

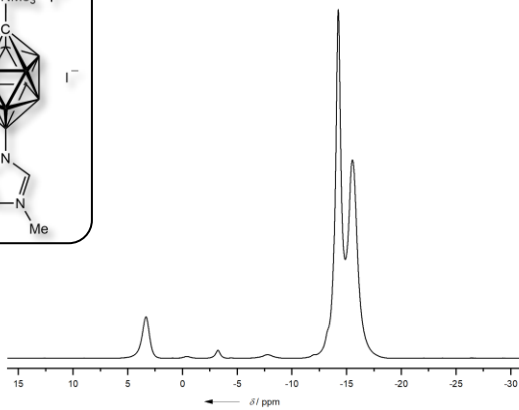
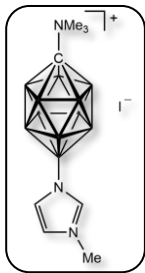


$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -HMBC in d_6 -Aceton

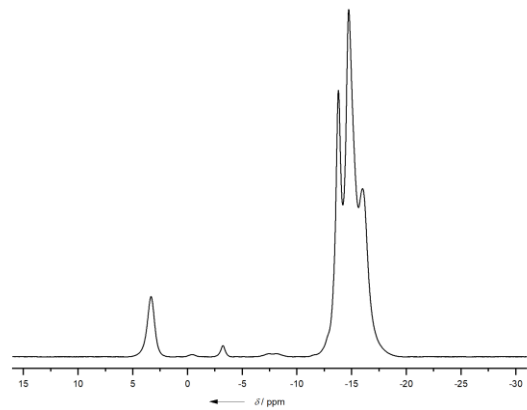


[1-Me₃N-12-(3-Methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁]I als Gemisch mit **[1-Me₃N-7-(3-Methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁]I**

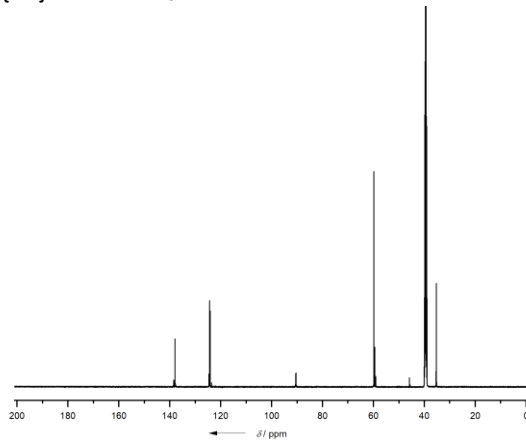
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



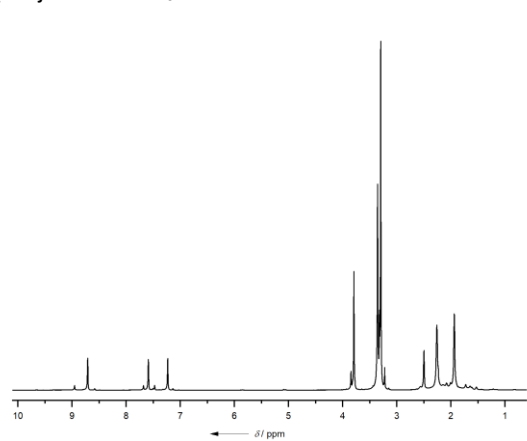
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



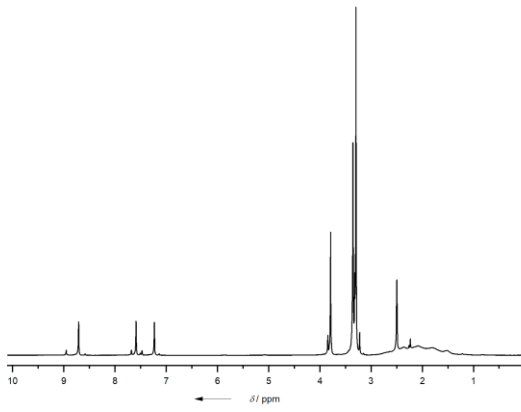
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



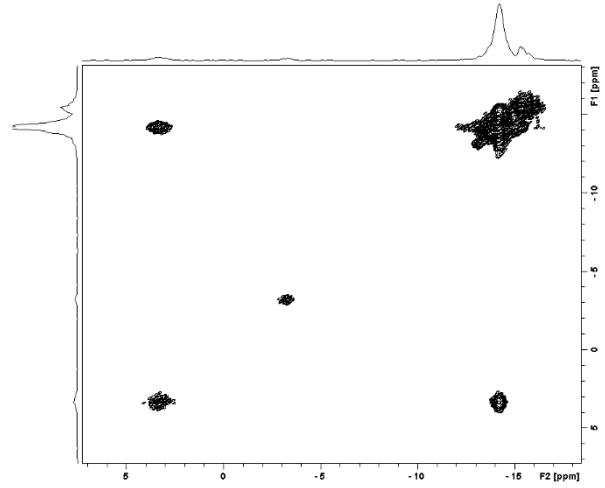
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



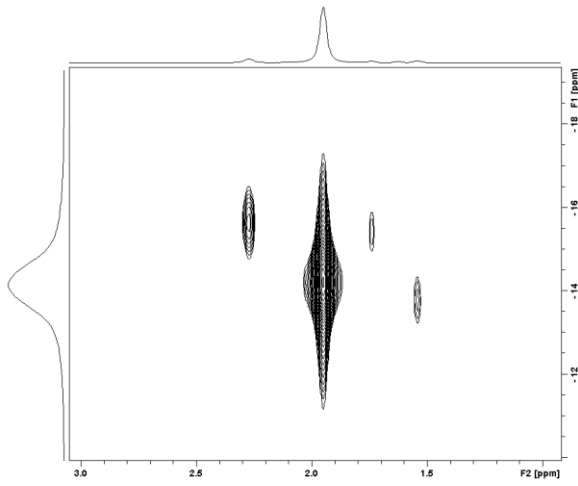
$^1\text{H-NMR}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



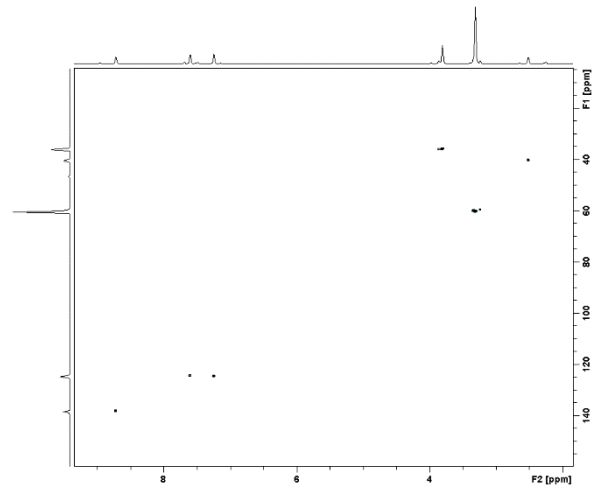
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



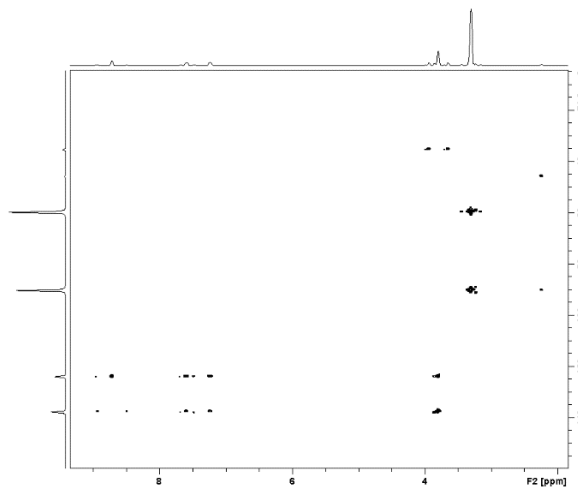
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



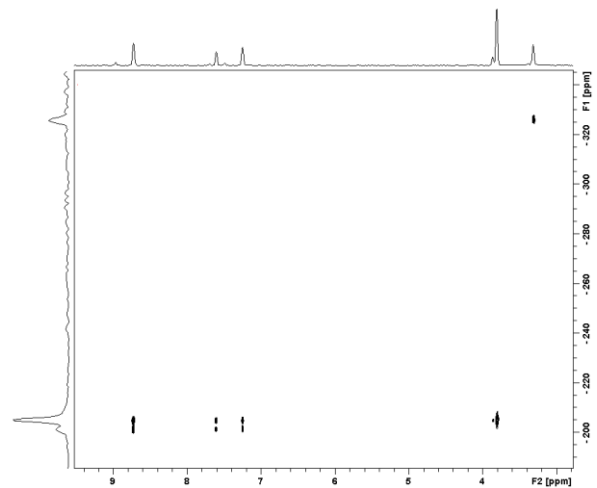
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



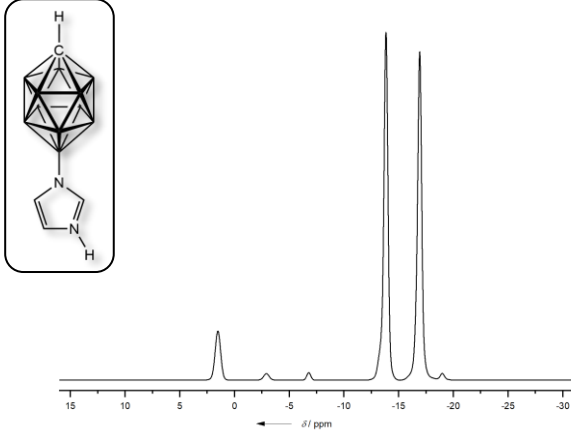
$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



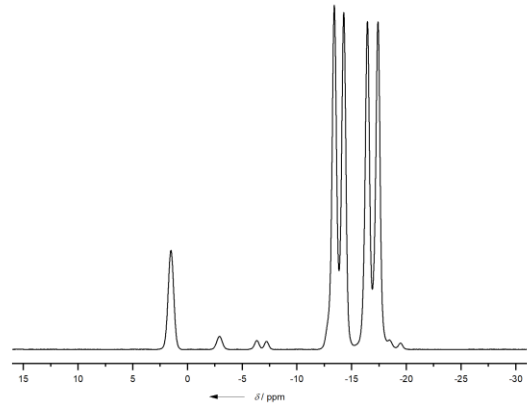
9.4 NMR-Spektren von *X*-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Gemisch mit 7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

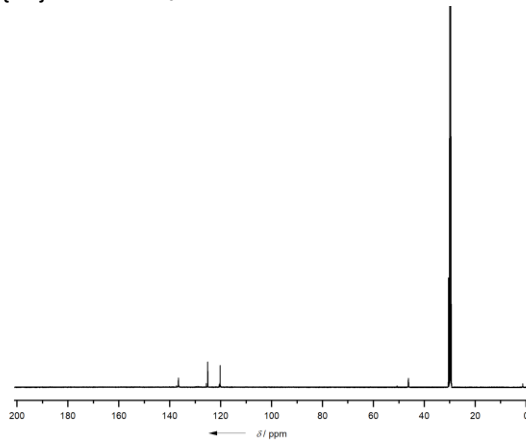
¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton



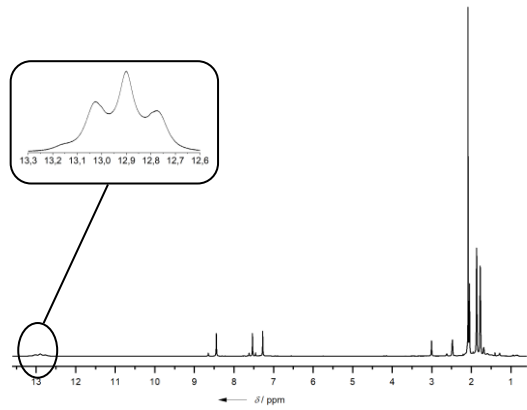
¹¹B-NMR in d₆-Aceton



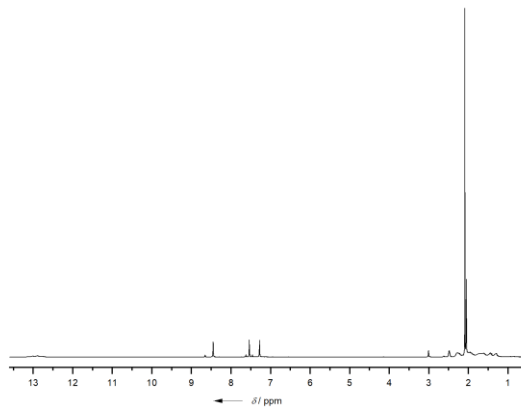
¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton



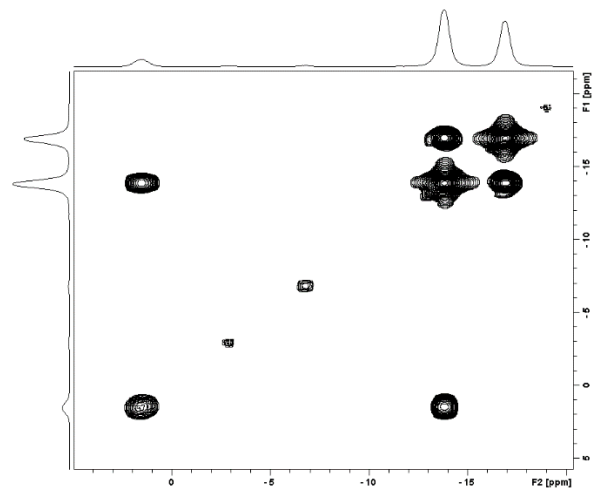
¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton

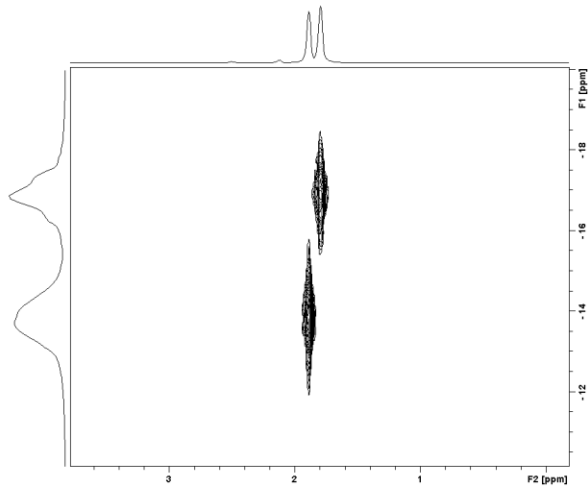
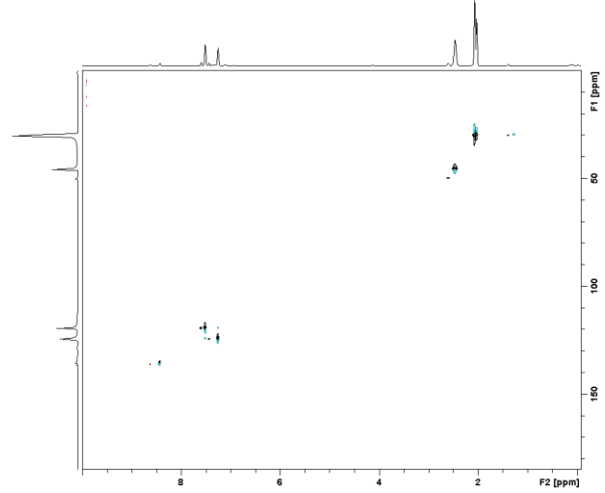
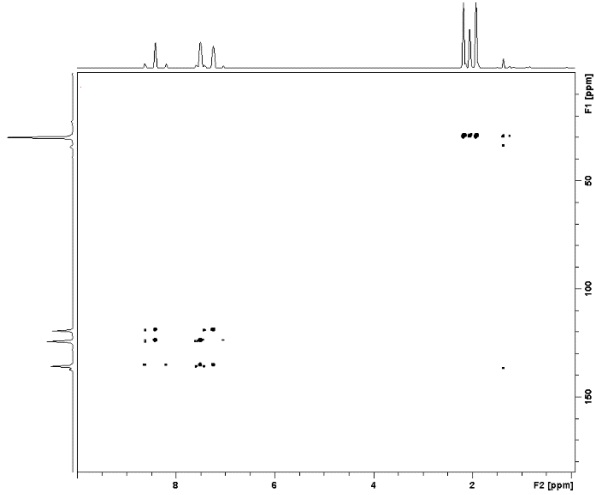
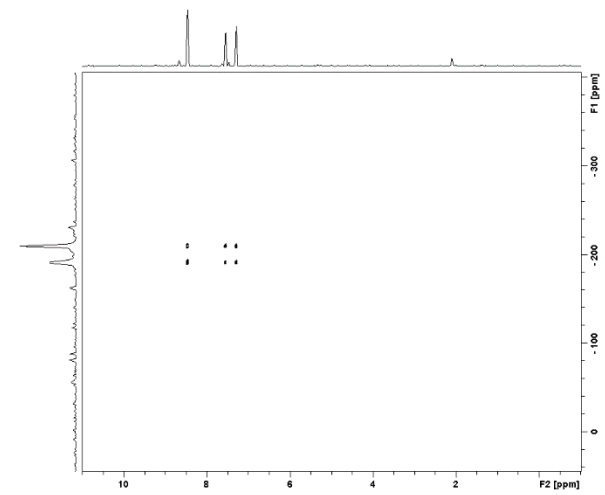
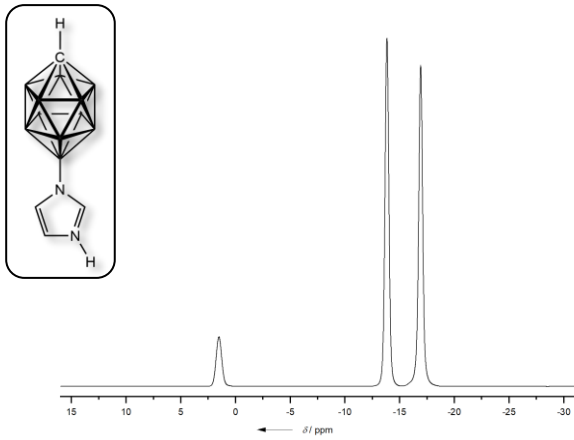
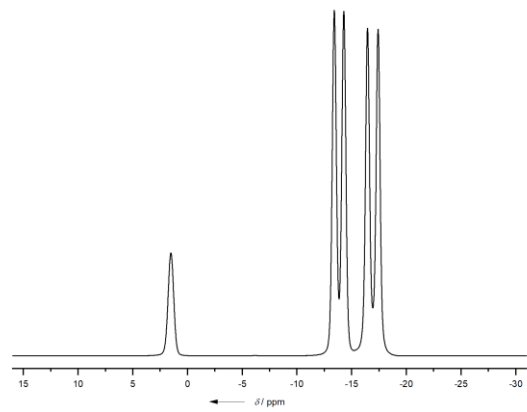


¹H-NMR in d₆-Aceton

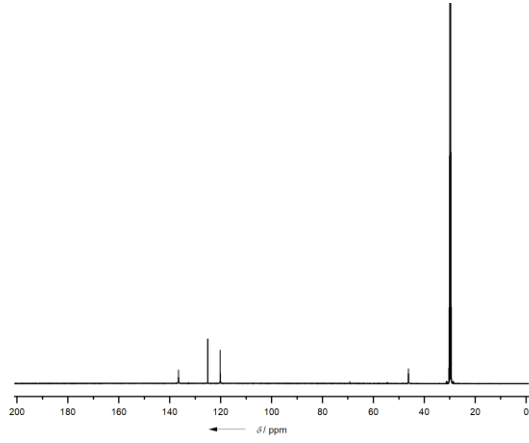


¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₆-Aceton

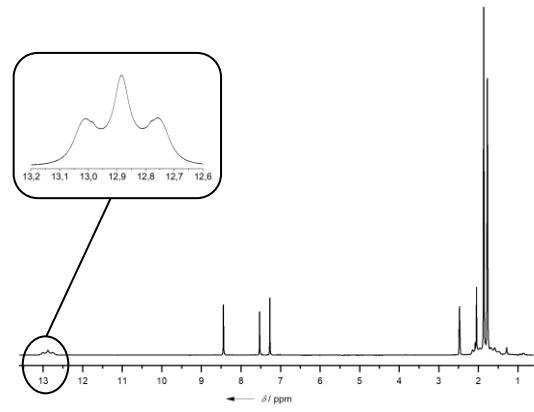


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton ^{15}N - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton**12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ isomerenrein (aus 1-TMS-Imidazol-Synthese)** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton ^{11}B -NMR in d_6 -Aceton

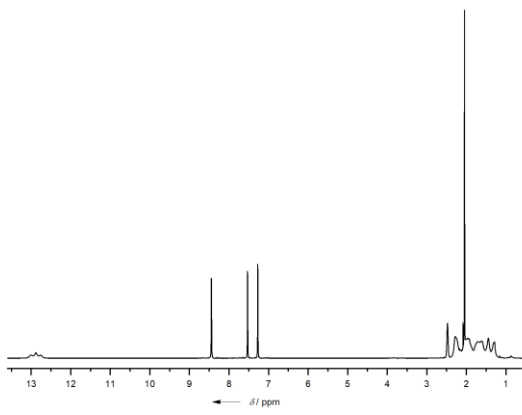
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



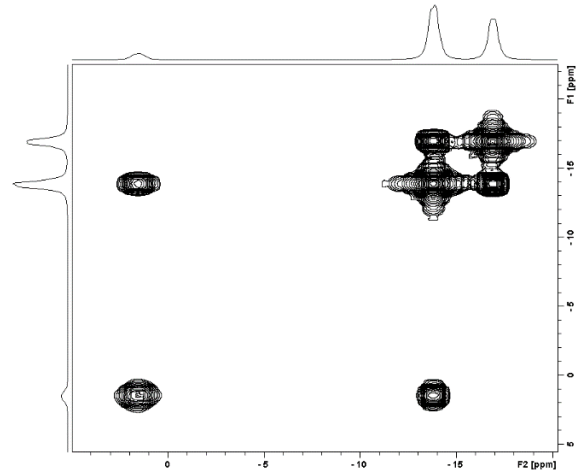
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



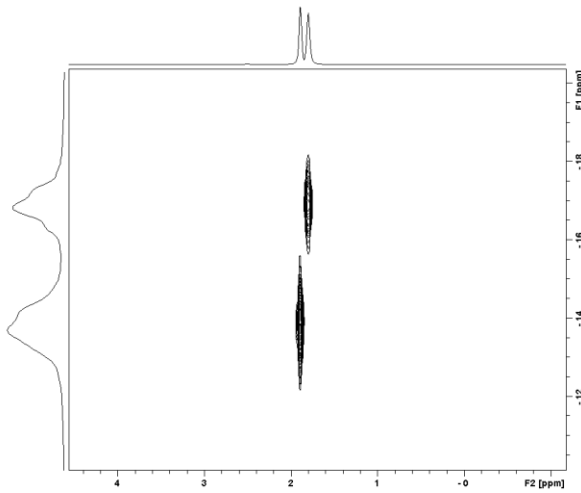
^1H -NMR in d_6 -Aceton



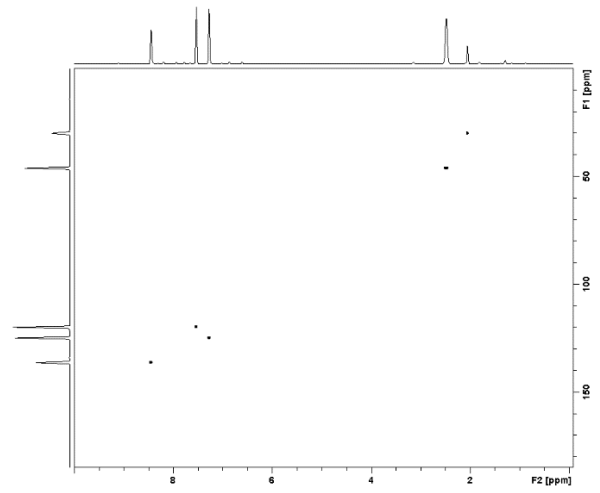
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



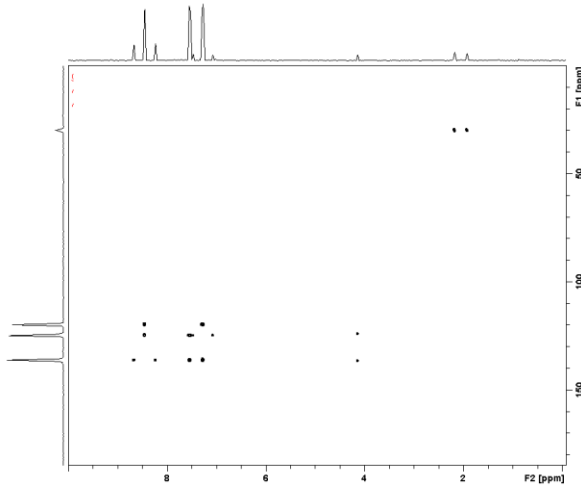
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



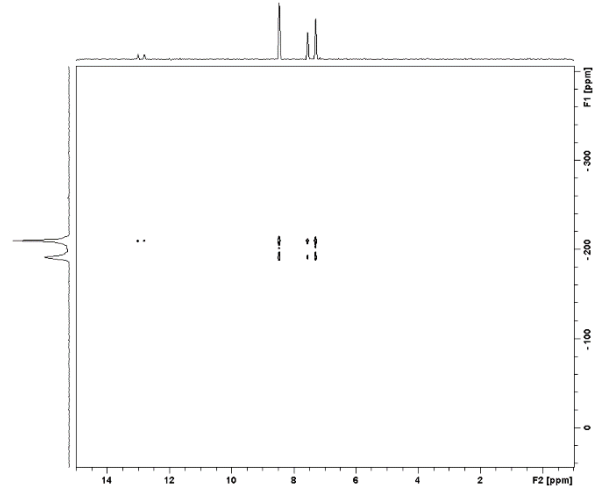
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



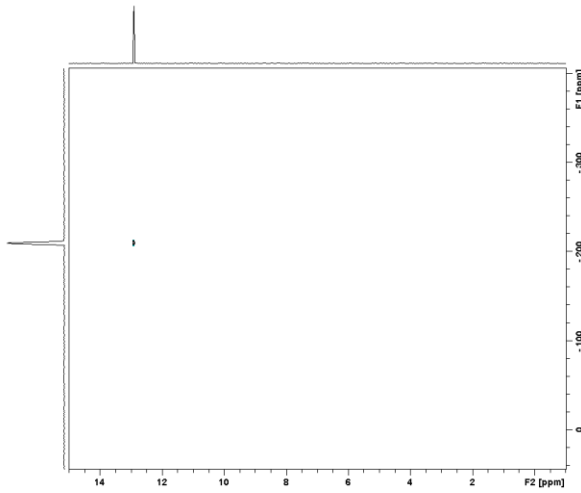
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}$ -HMBC in d_6 -Aceton

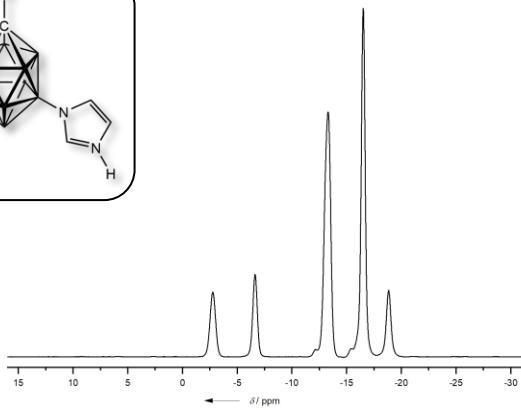


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}$ -HSQC in d_6 -Aceton

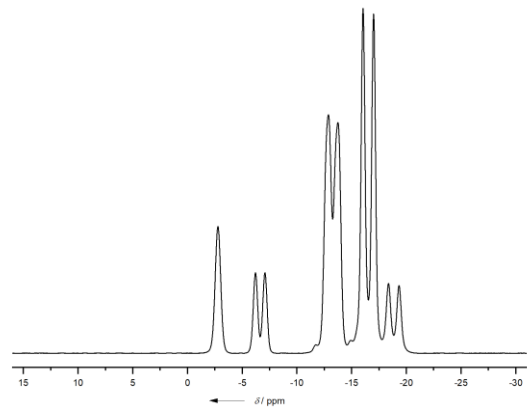


7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ isomerenrein (aus 1-TMS-Imidazol-Synthese)

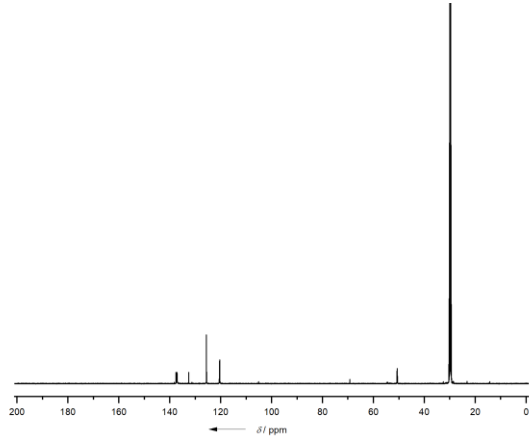
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



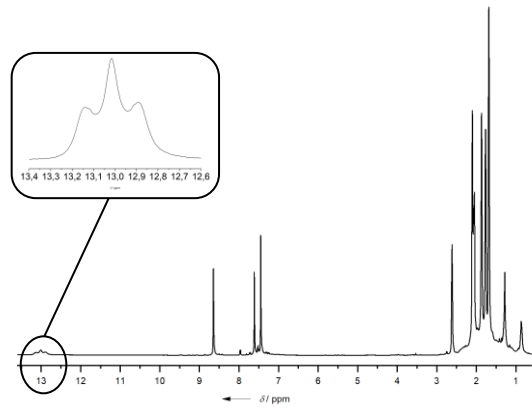
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



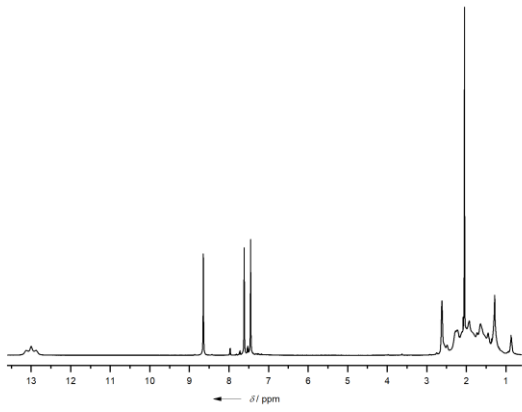
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



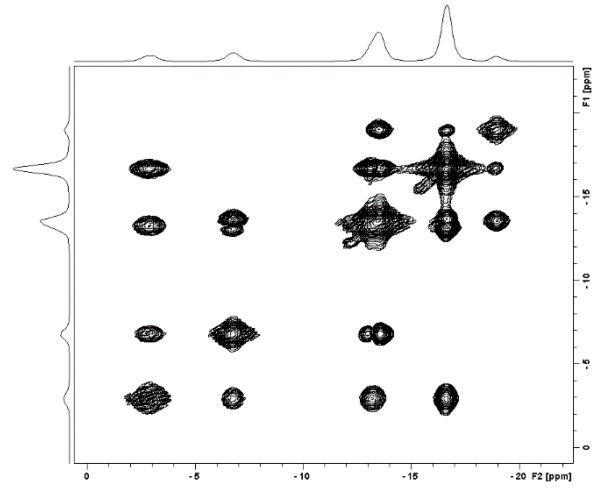
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



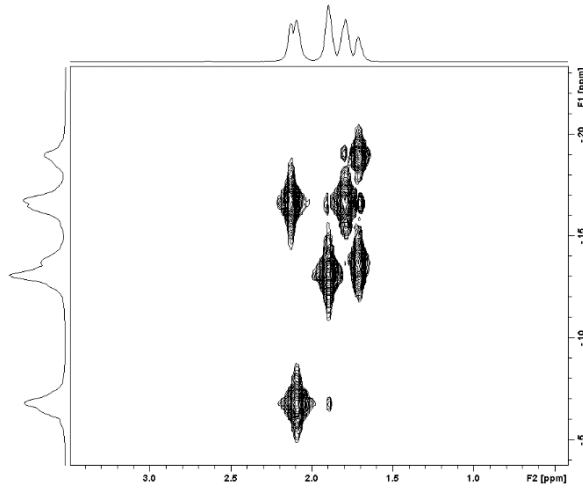
^1H -NMR in d_6 -Aceton



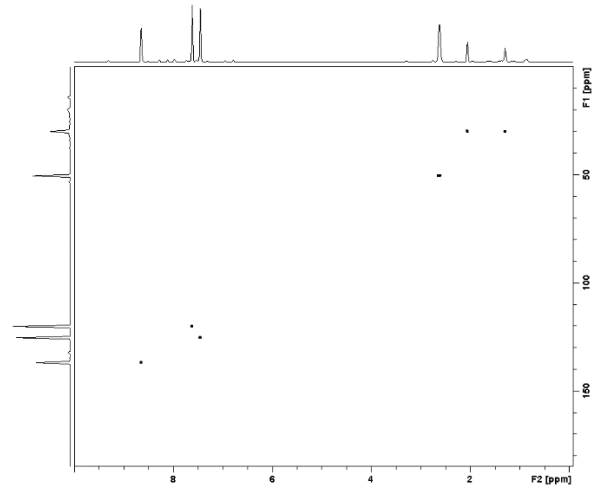
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



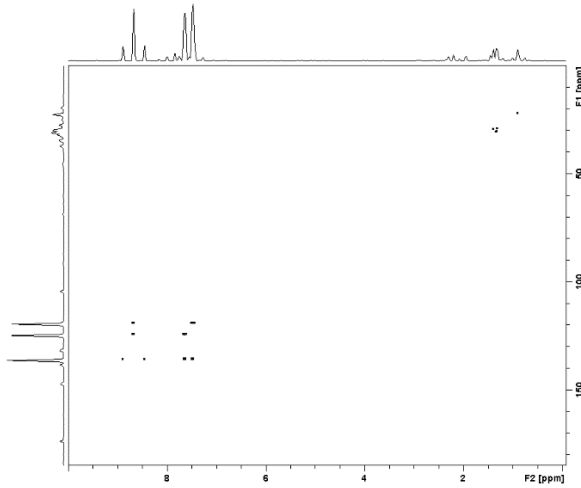
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



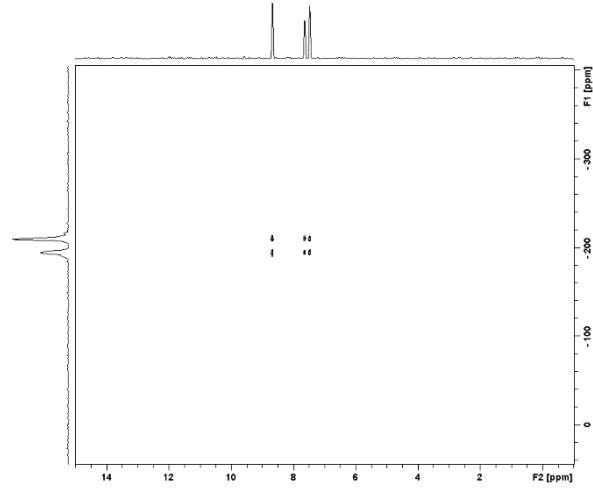
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



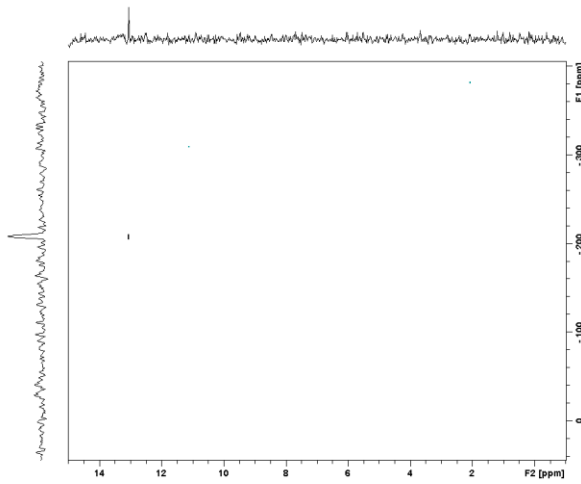
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -HMBC in d_6 -Aceton



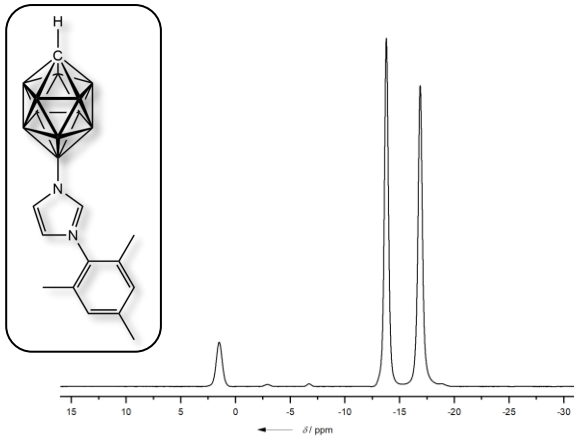
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -HSQC in d_6 -Aceton



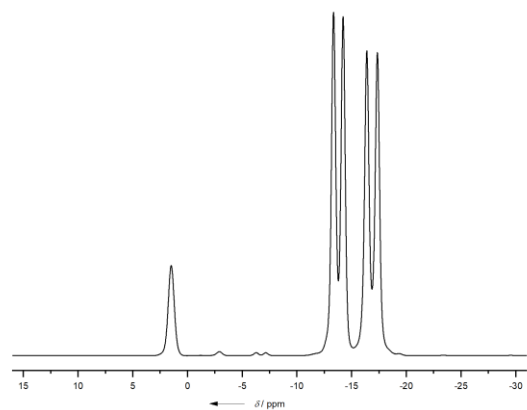
9.5 NMR-Spektren von 12-(3-Arylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Gemisch mit 7-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

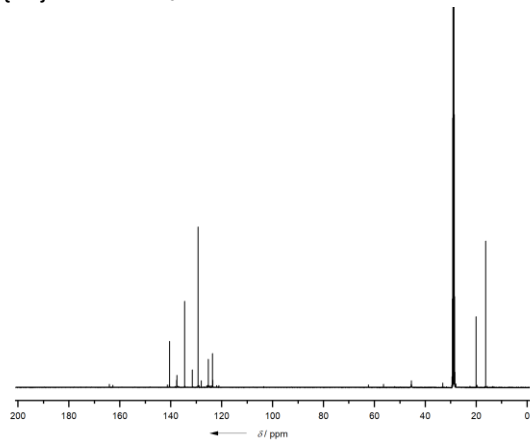
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



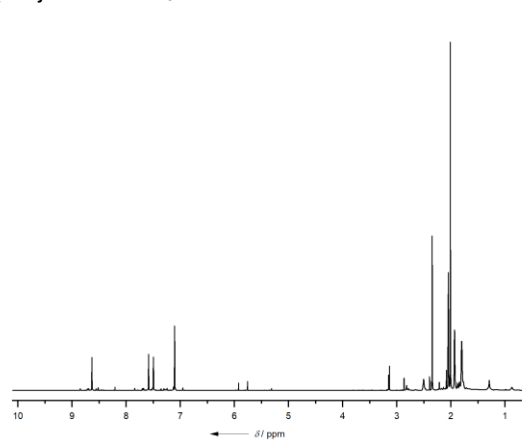
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



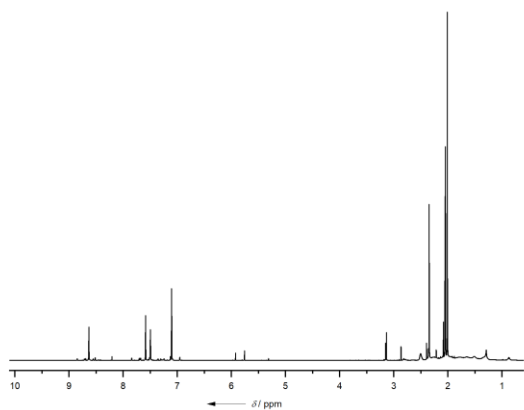
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



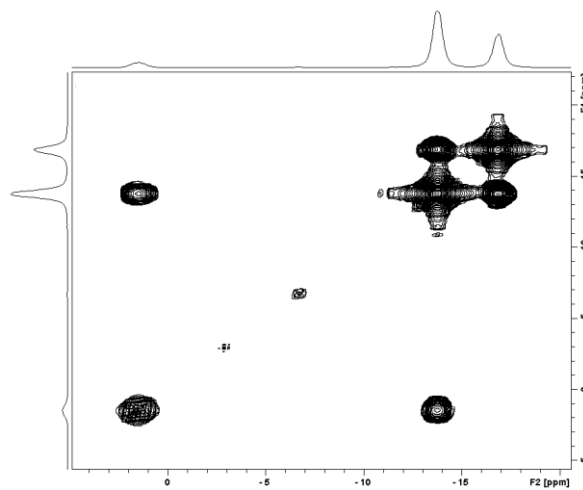
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



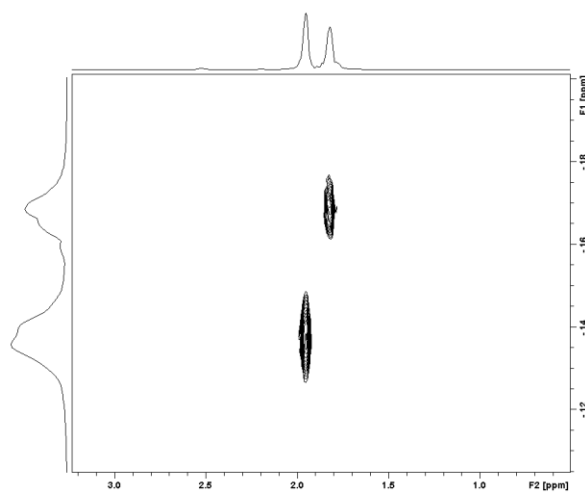
^1H -NMR in d_6 -Aceton



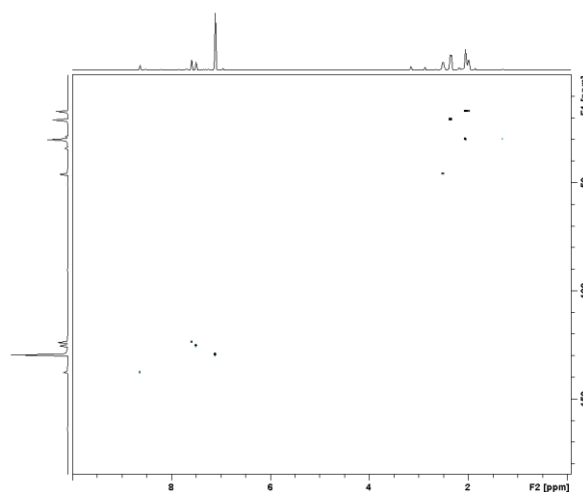
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



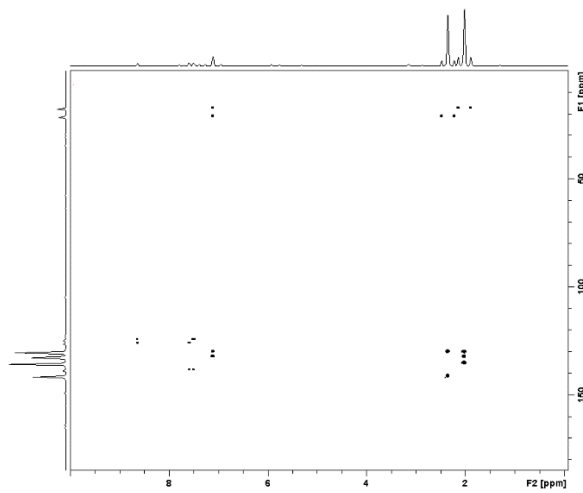
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



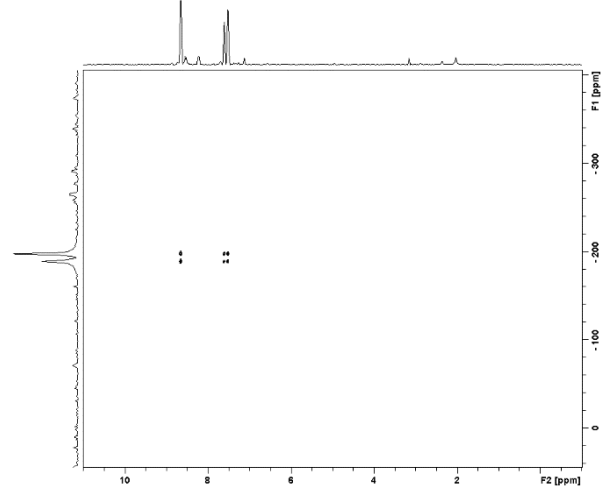
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

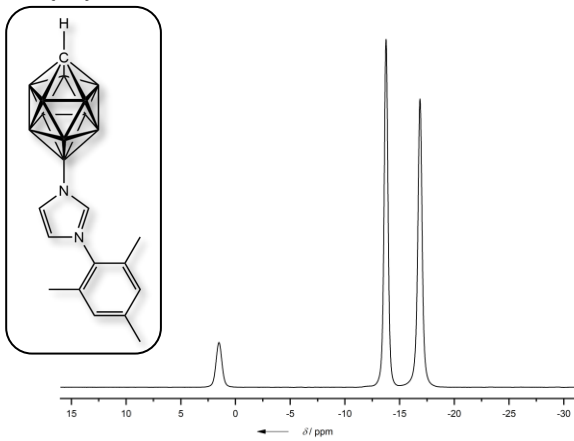


$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

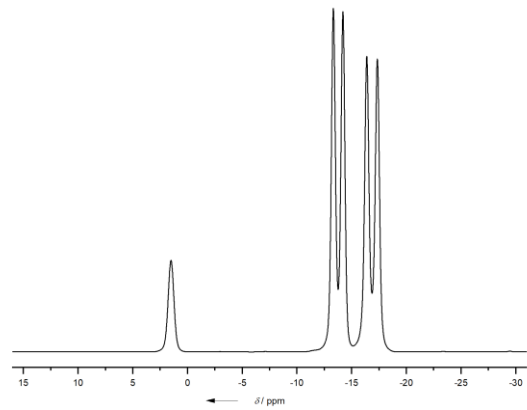


12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ isomerenrein (via säulenchromatographische Trennung eines Isomere ngemisches von 12- und 7-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁)

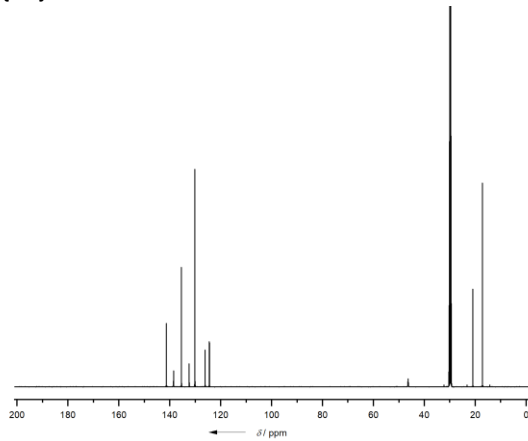
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



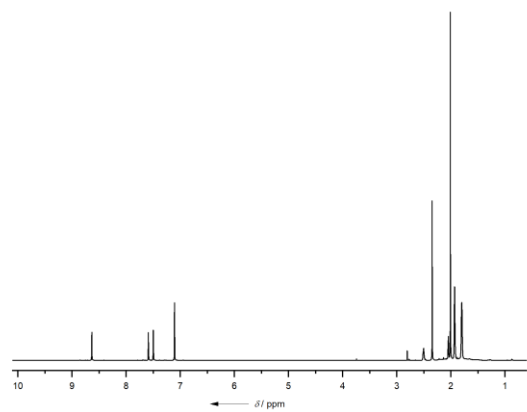
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



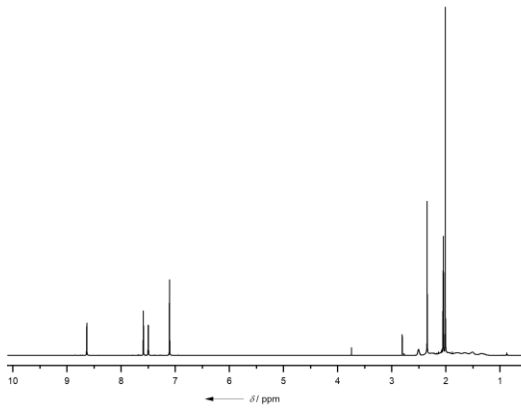
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



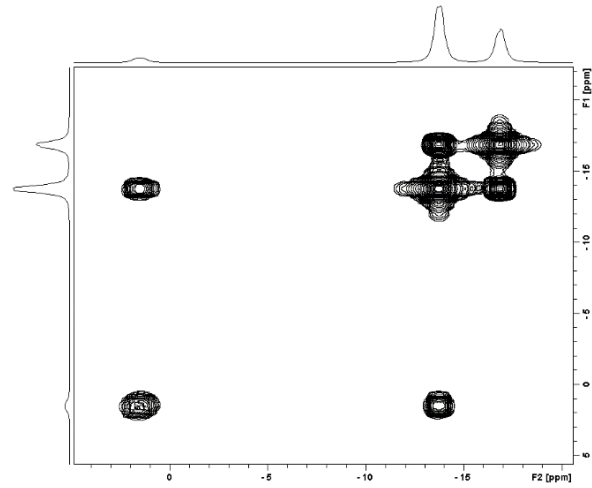
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



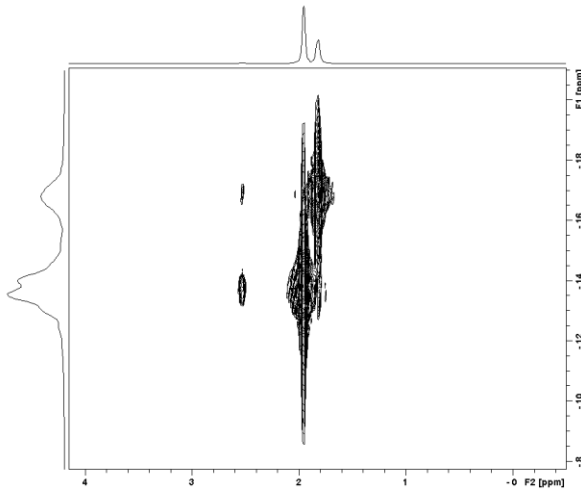
^1H -NMR in d_6 -Aceton



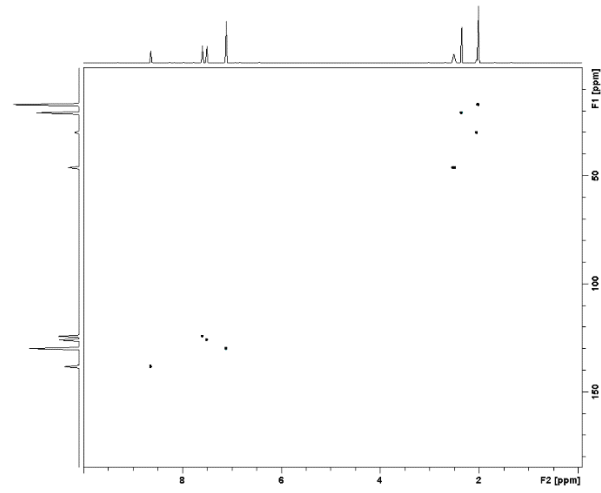
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



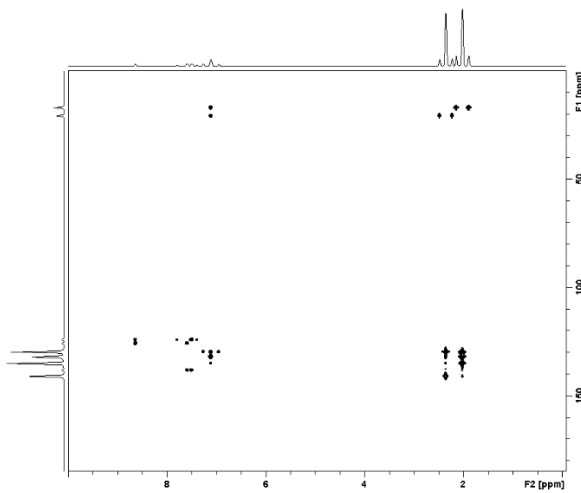
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



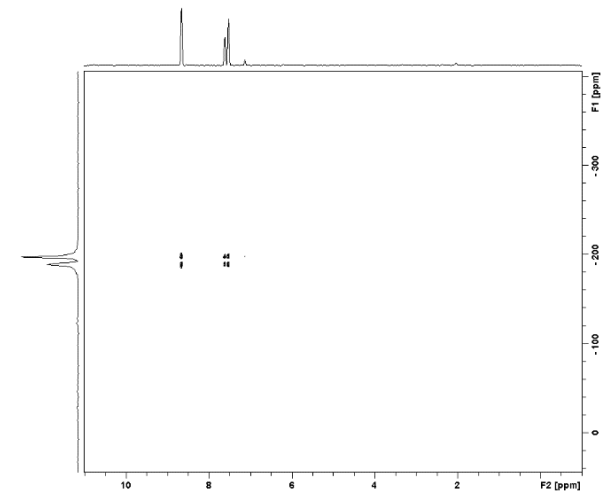
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton

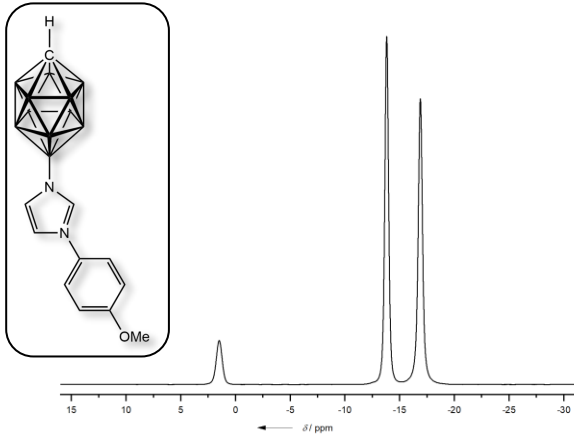
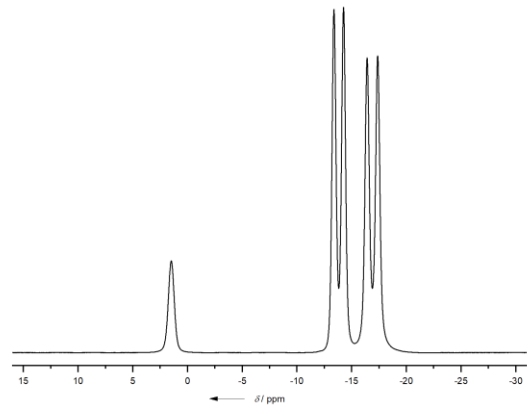
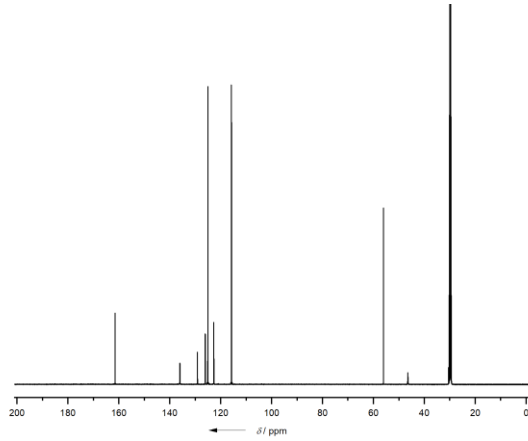
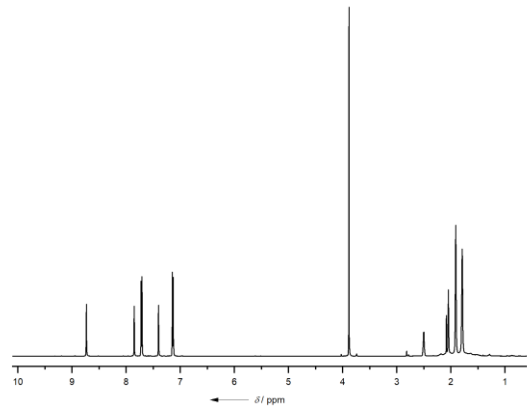
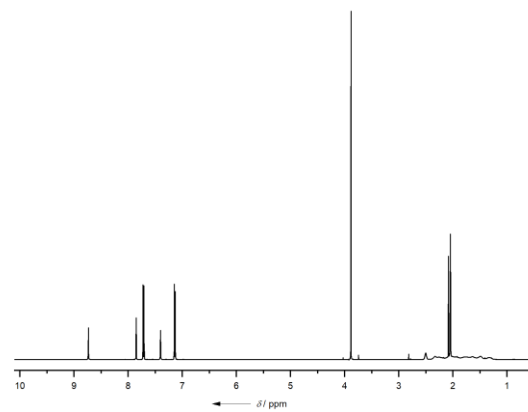
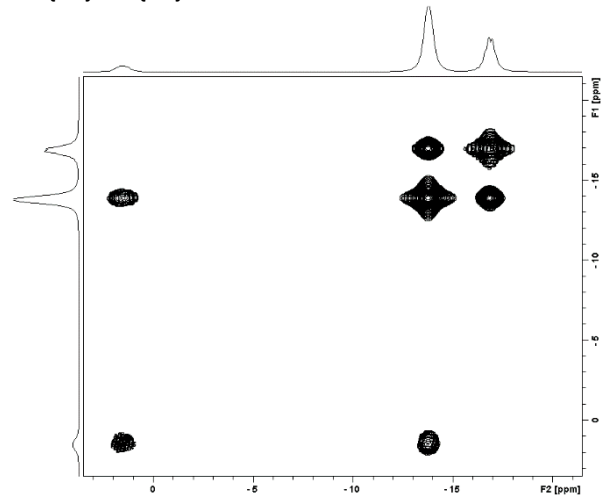


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

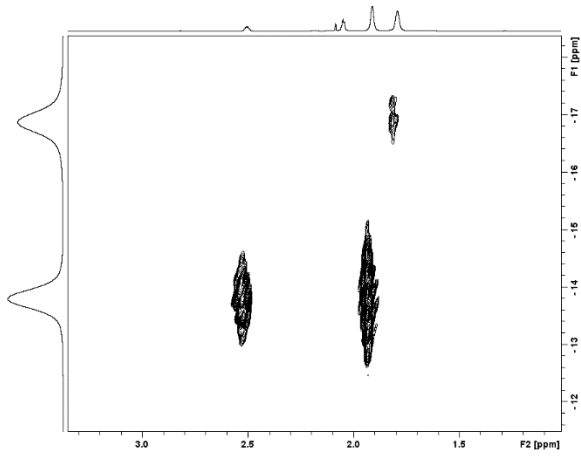


^{15}N - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

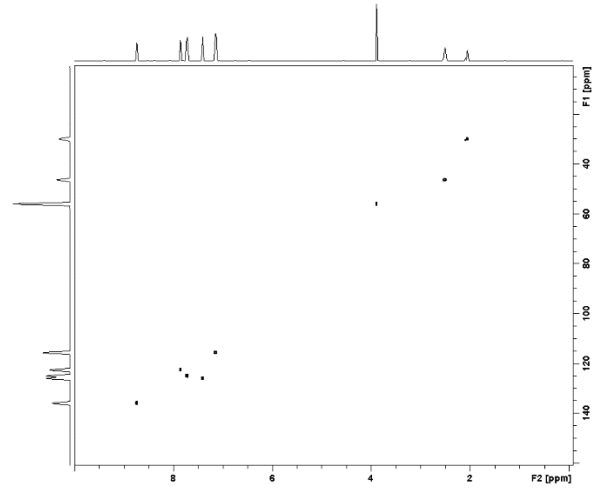


12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton¹¹B-NMR in d₆-Aceton¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton¹H-NMR in d₆-Aceton¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₆-Aceton

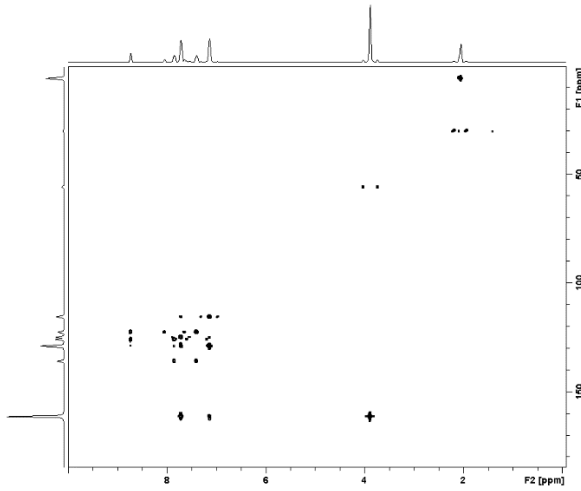
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_6\text{-Aceton}$



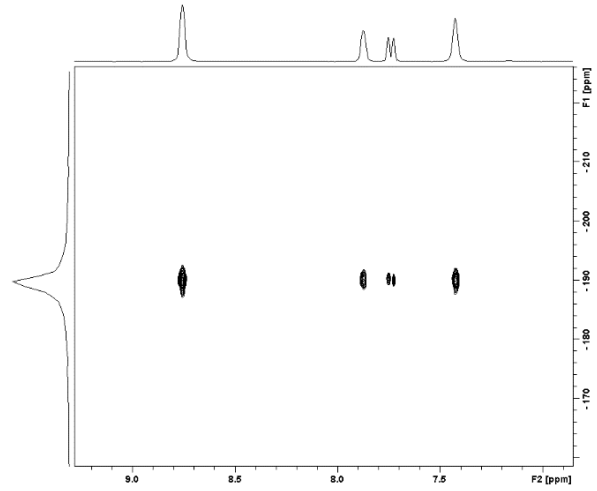
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_6\text{-Aceton}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

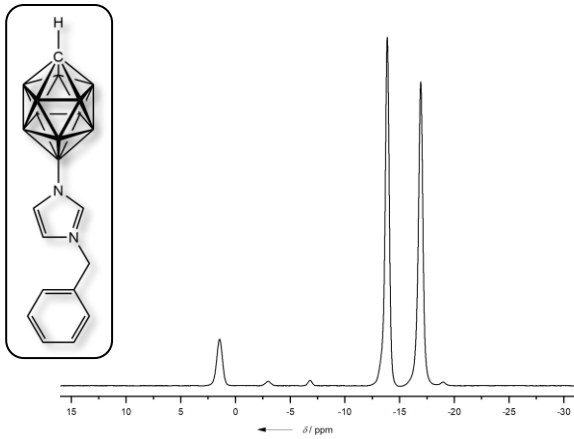


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_6\text{-Aceton}$

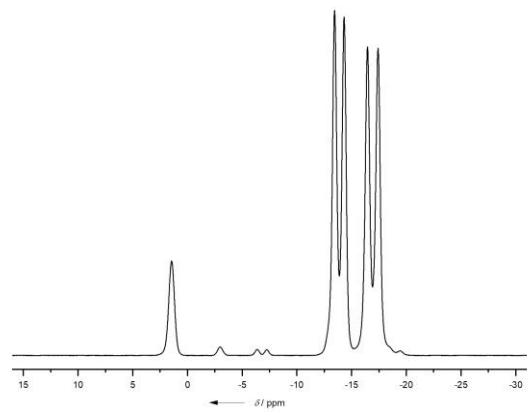


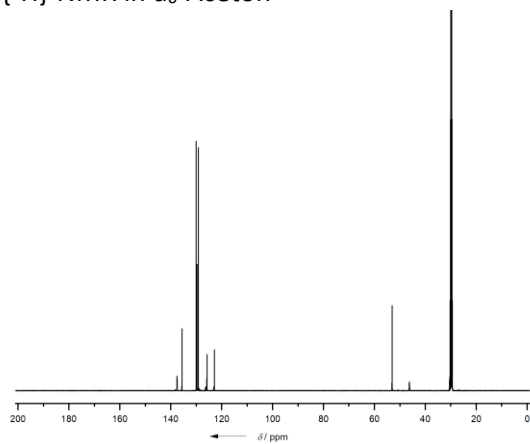
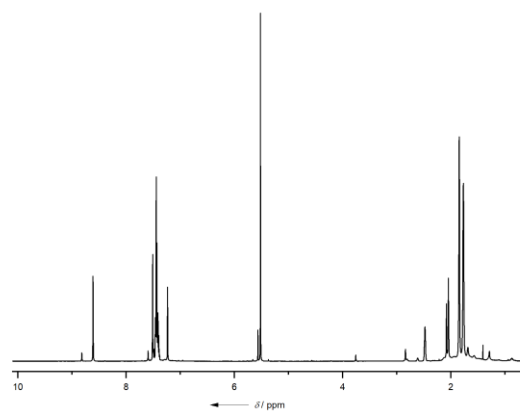
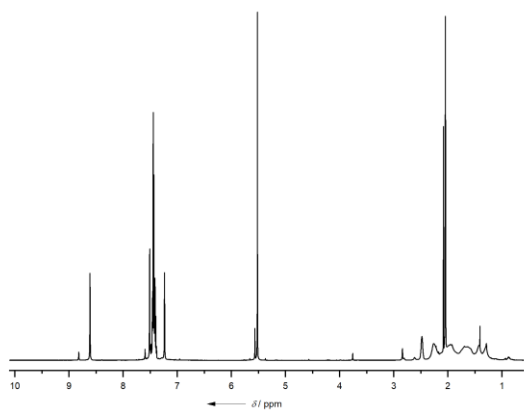
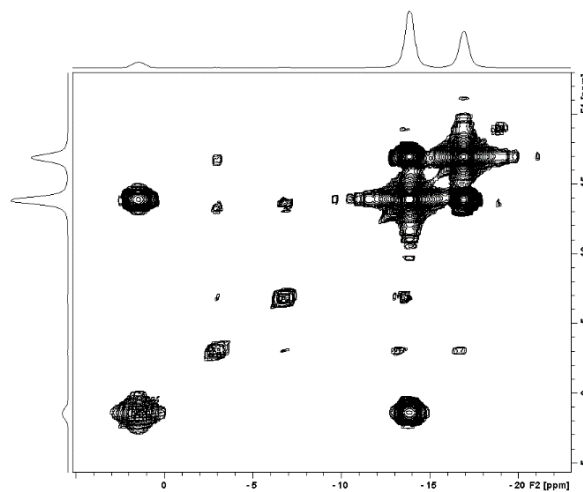
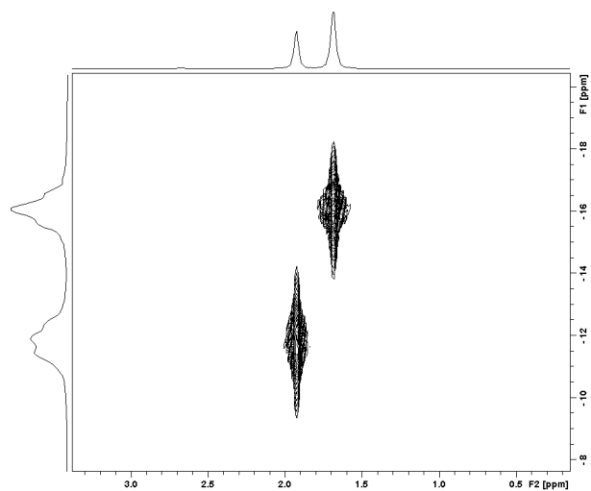
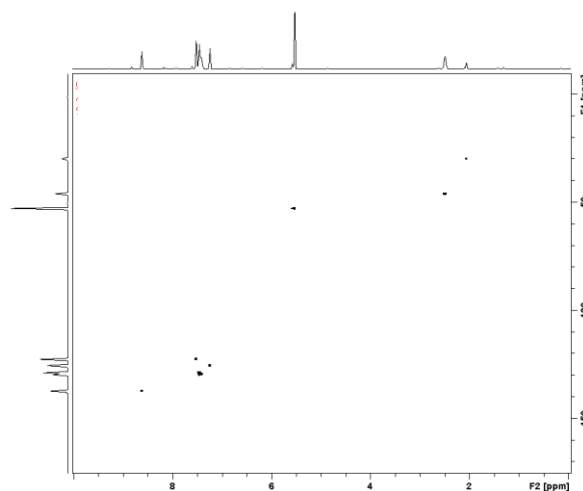
12-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Gemisch mit 7-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$

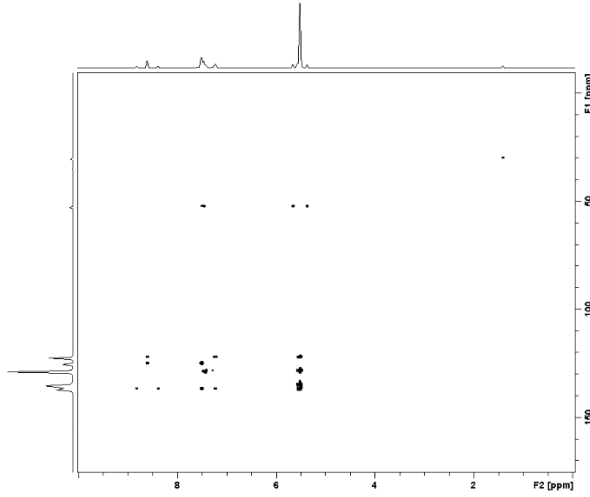


$^{11}\text{B}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$

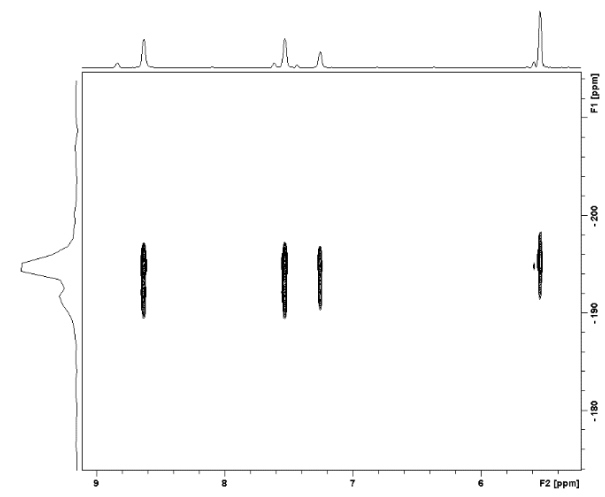


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton ^1H -NMR in d_6 -Aceton $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

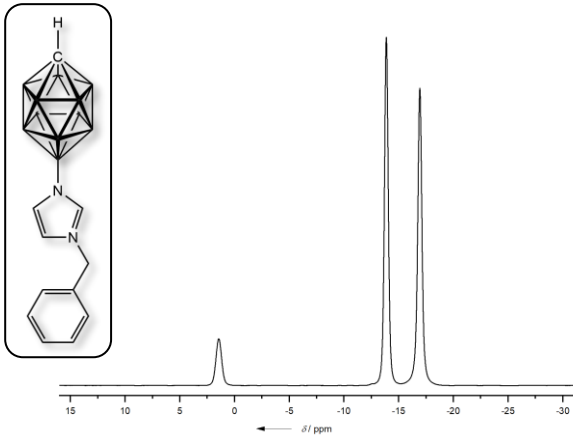


$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

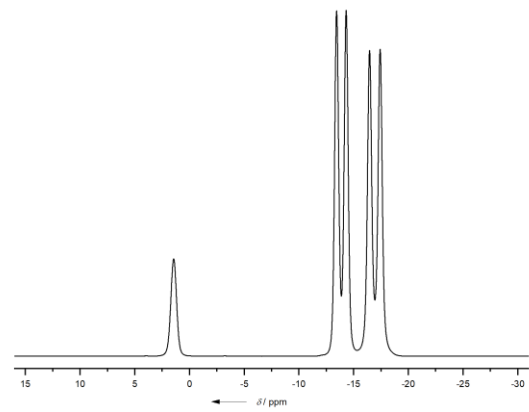


12-(3-Benzylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁

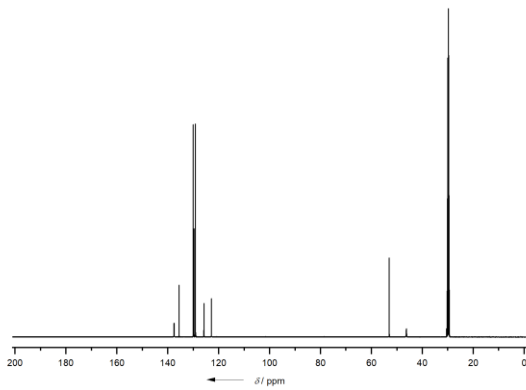
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



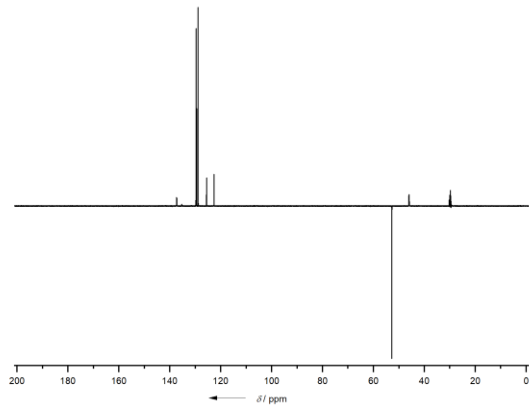
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



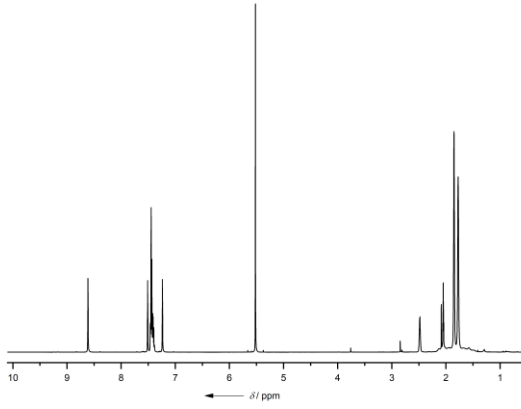
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



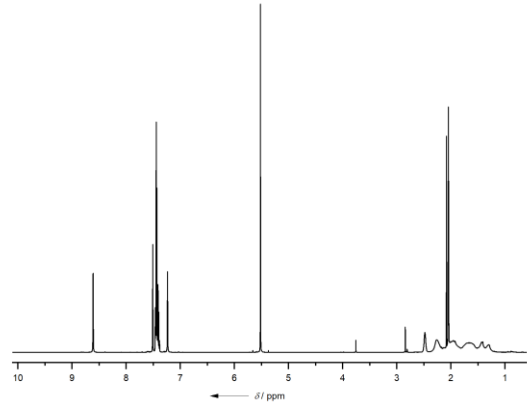
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135 in d_6 -Aceton



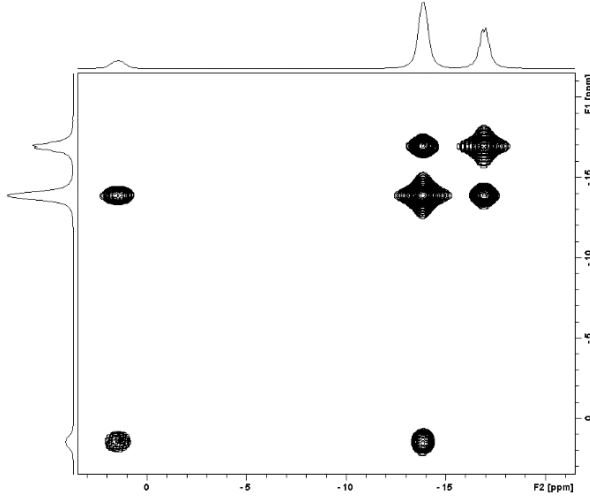
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



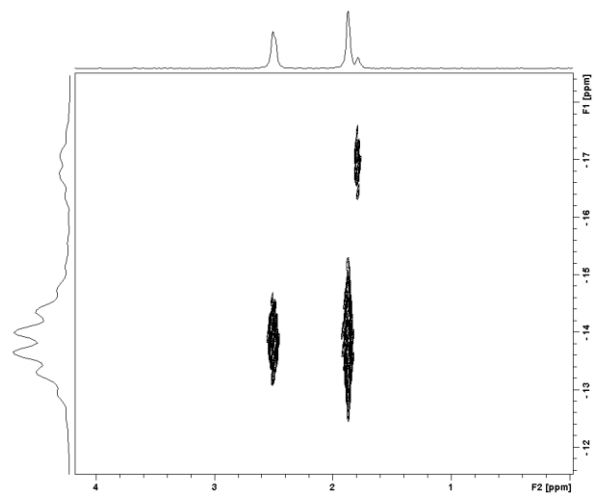
^1H -NMR in d_6 -Aceton



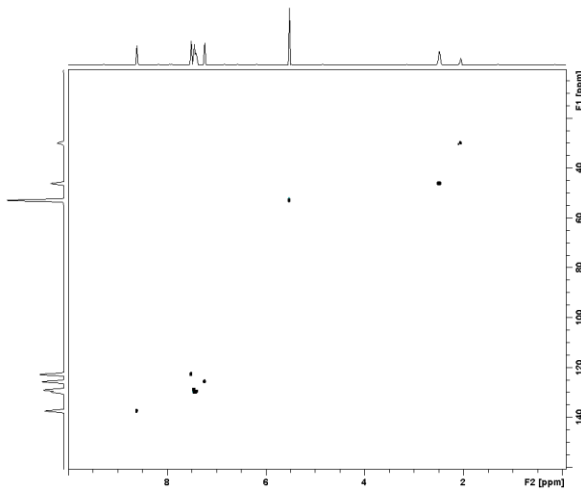
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



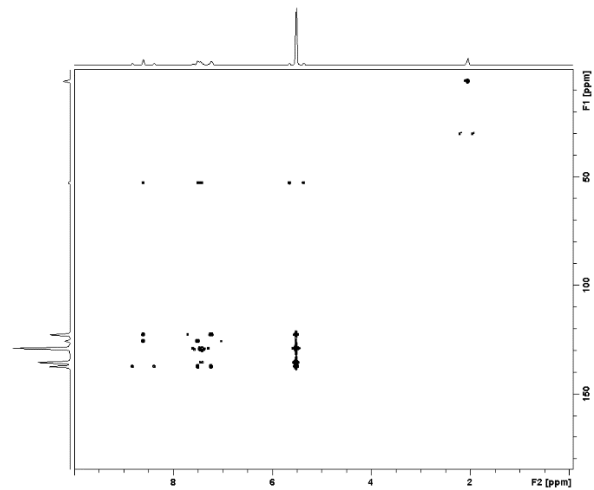
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



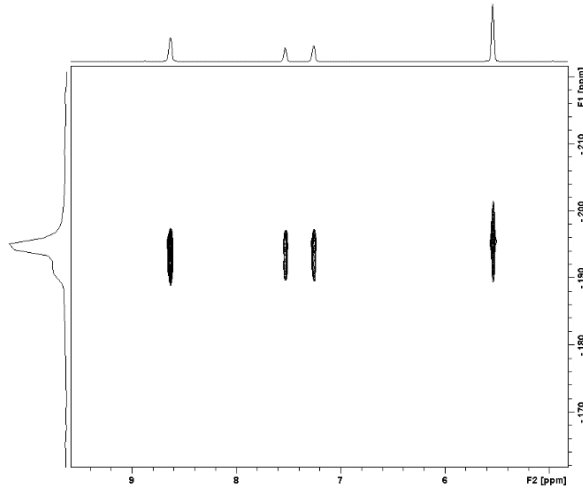
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

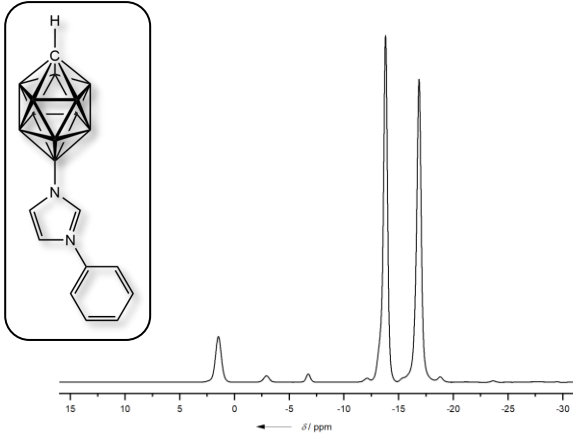


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$

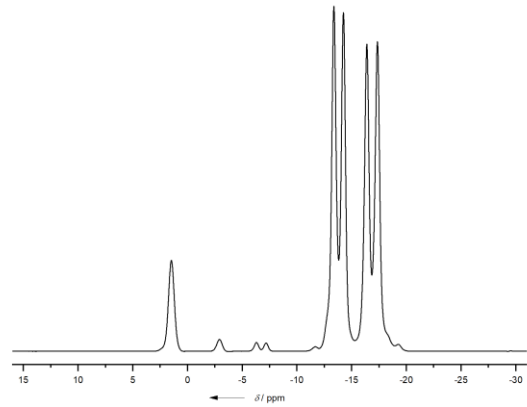


12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ als Gemisch mit 7-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

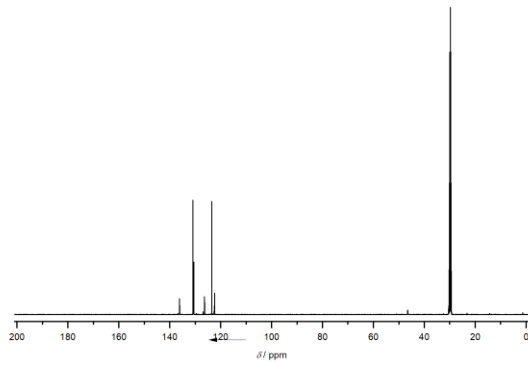
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



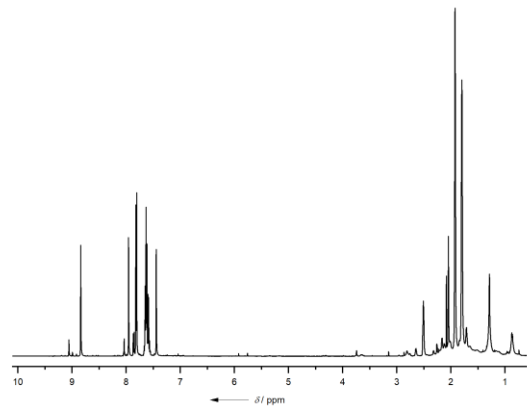
^{11}B -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



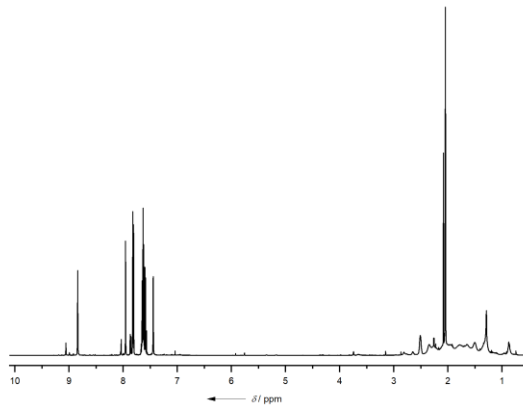
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



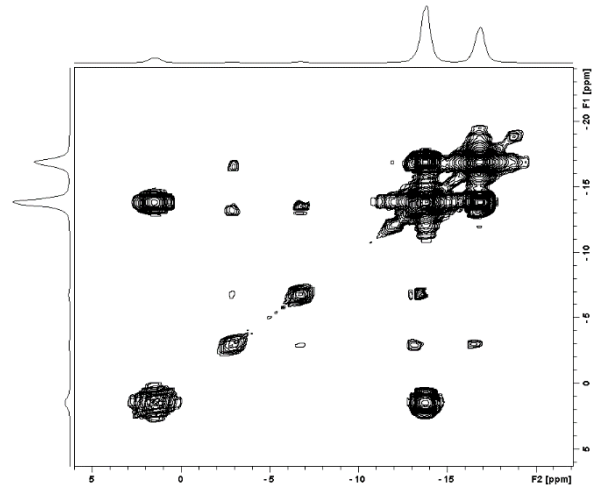
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



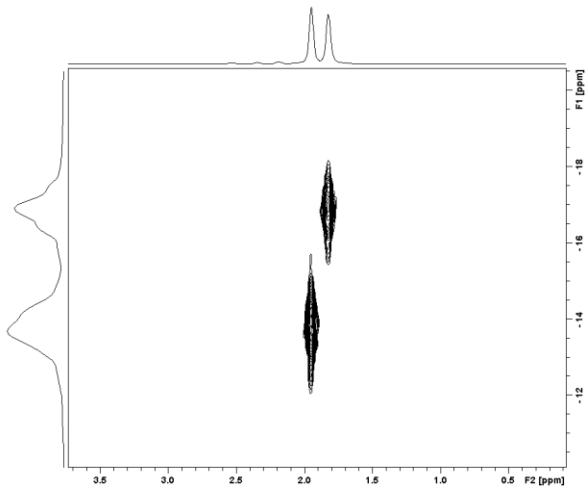
^1H -NMR in d_6 -Aceton



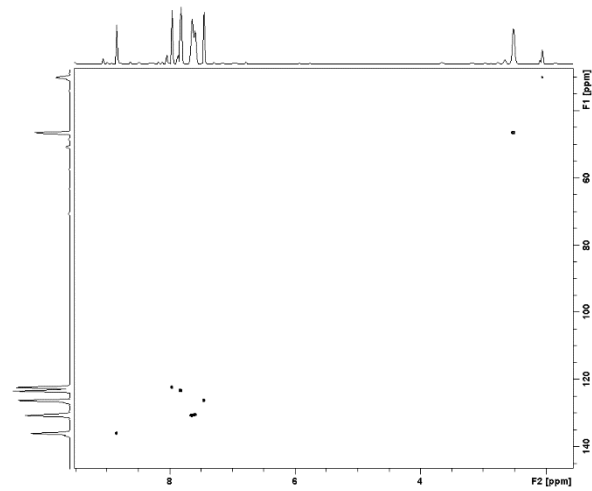
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



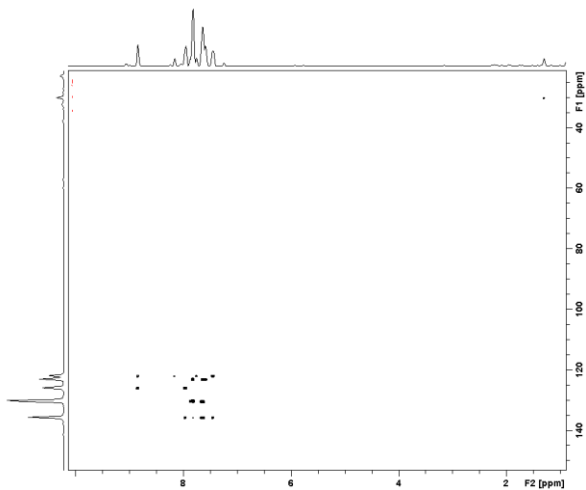
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



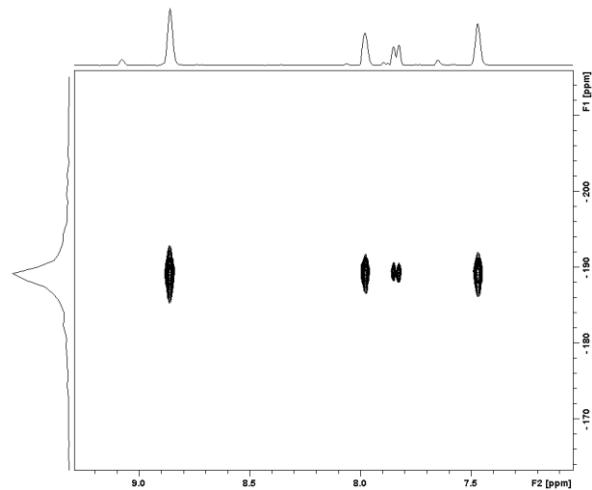
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton

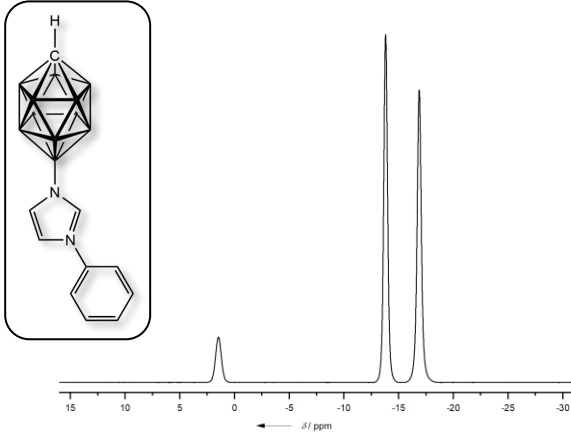
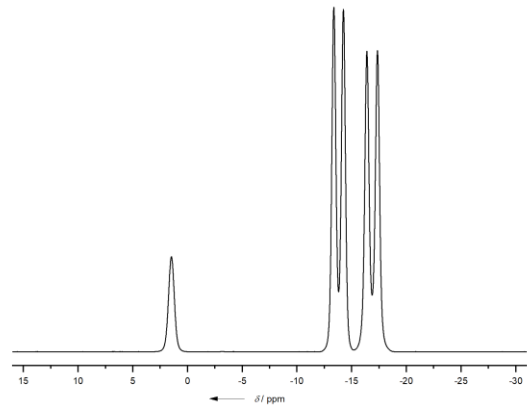
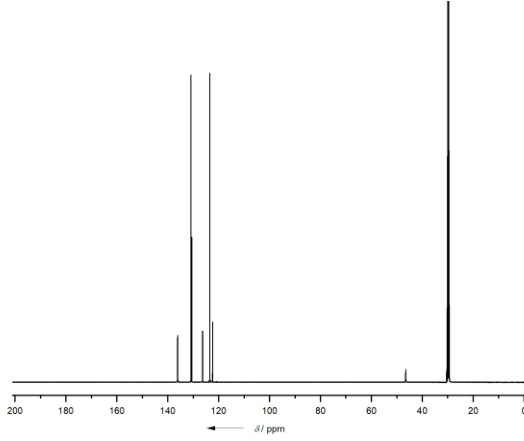
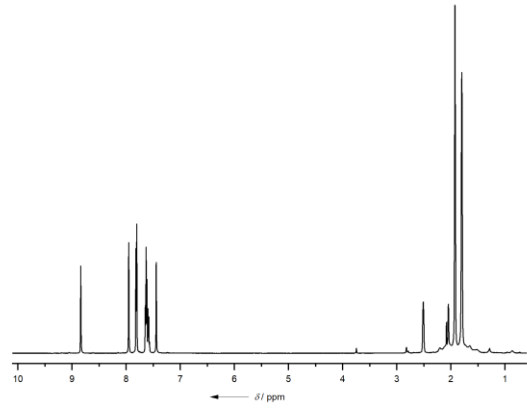
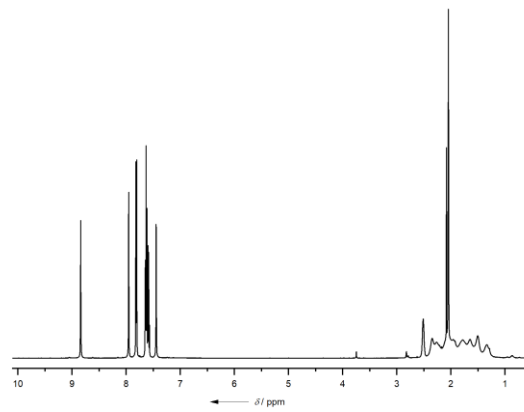
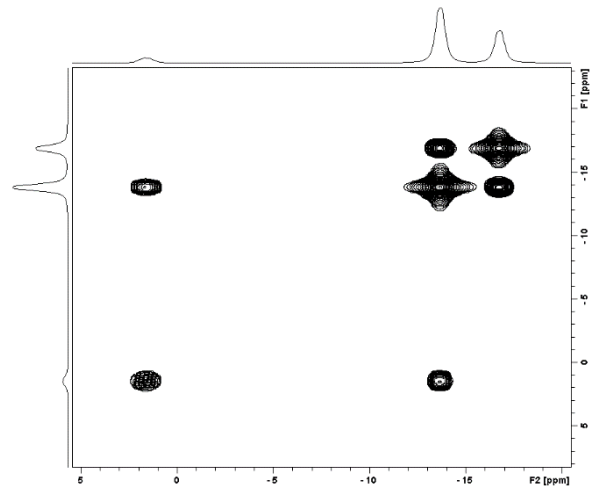


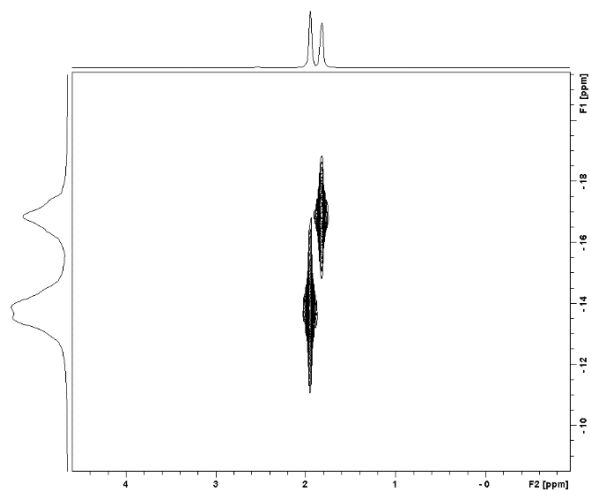
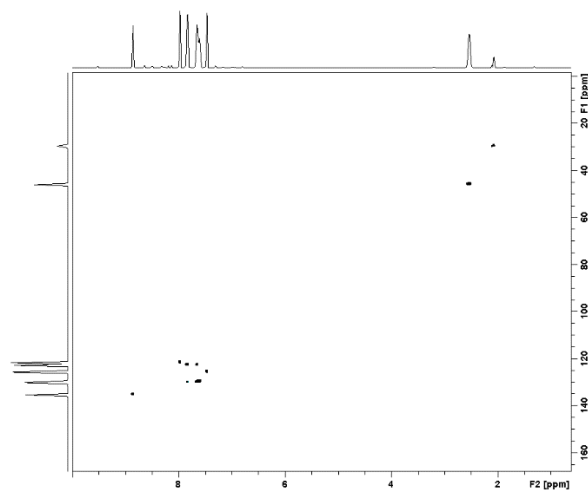
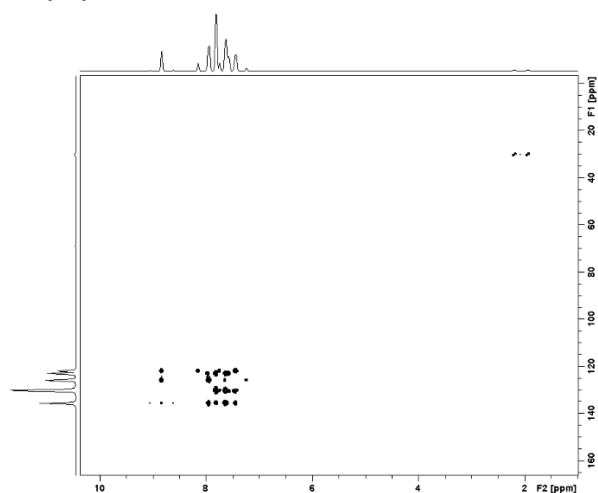
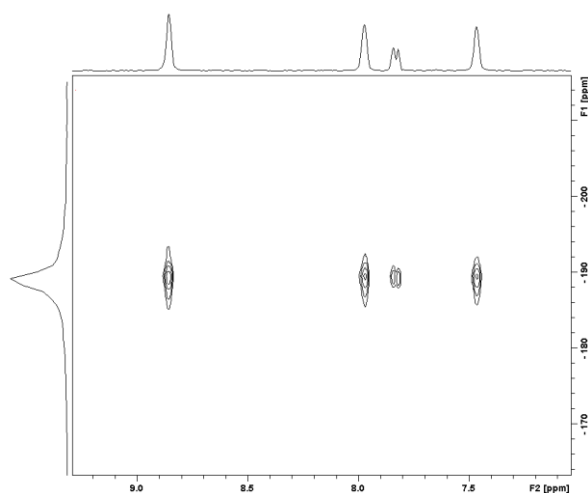
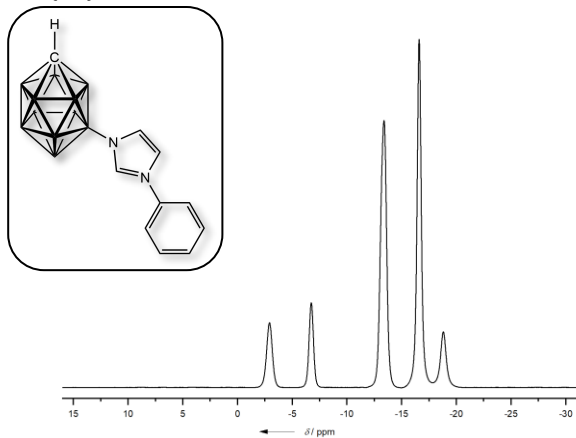
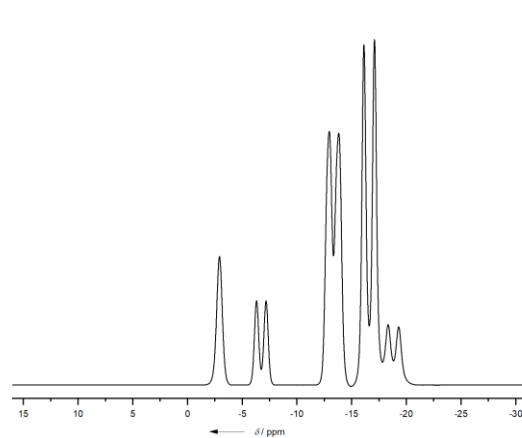
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



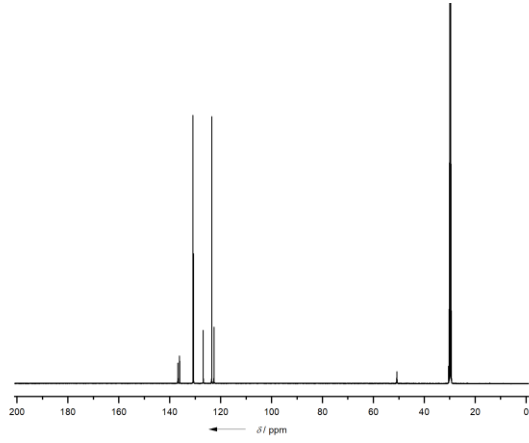
^{15}N - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



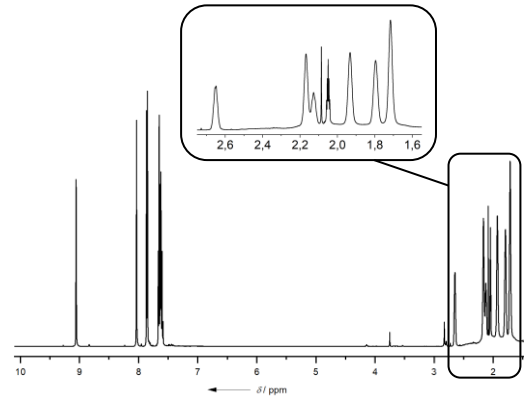
12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton¹¹B-NMR in d₆-Aceton¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton¹H-NMR in d₆-Aceton¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₆-Aceton

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$ **7-(3-Phenylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{11}\text{B}\text{-NMR}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$ 

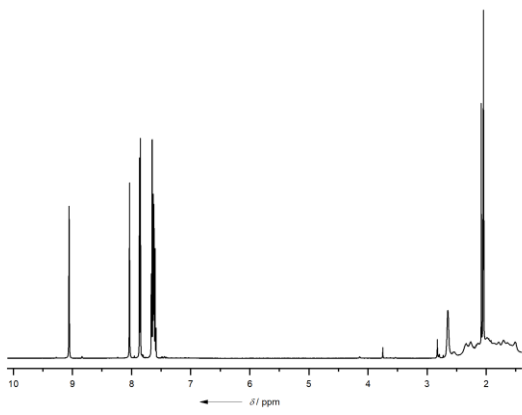
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



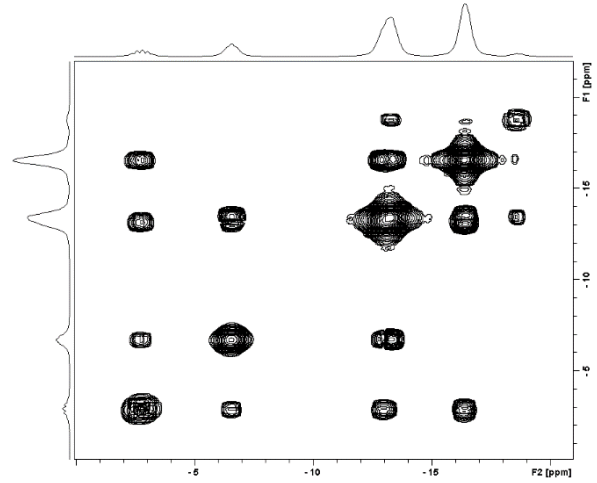
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



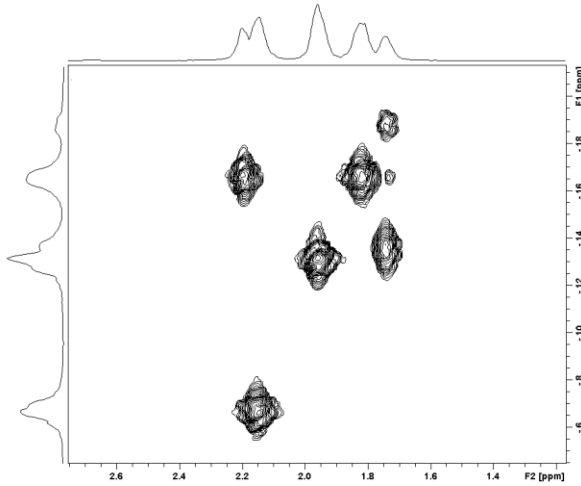
^1H -NMR in d_6 -Aceton



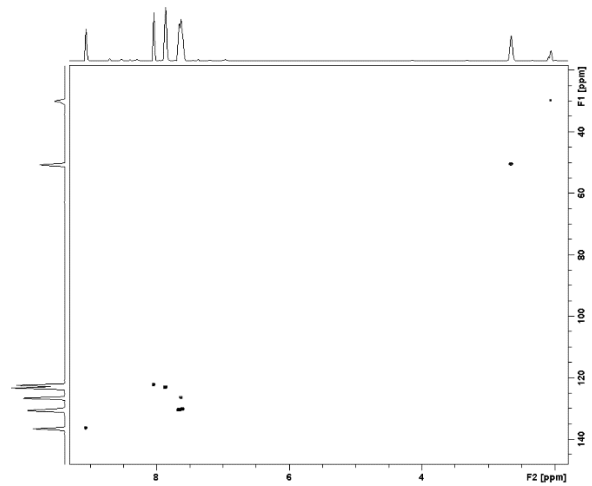
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



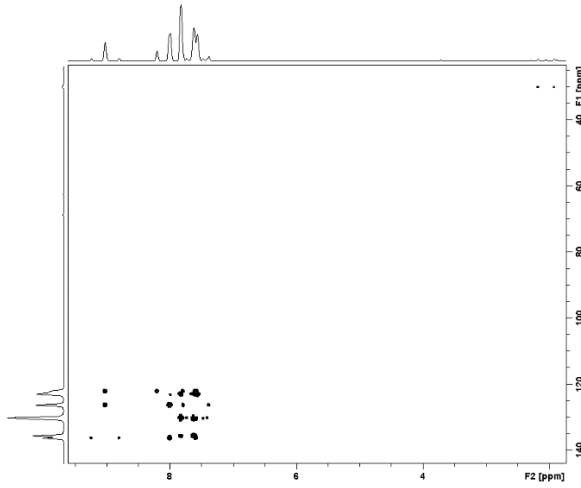
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



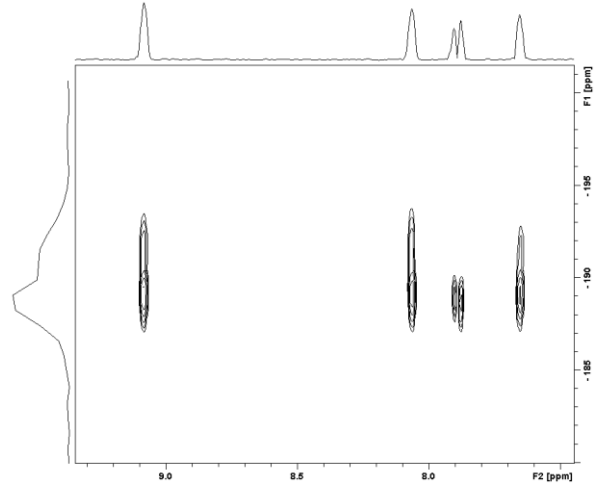
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

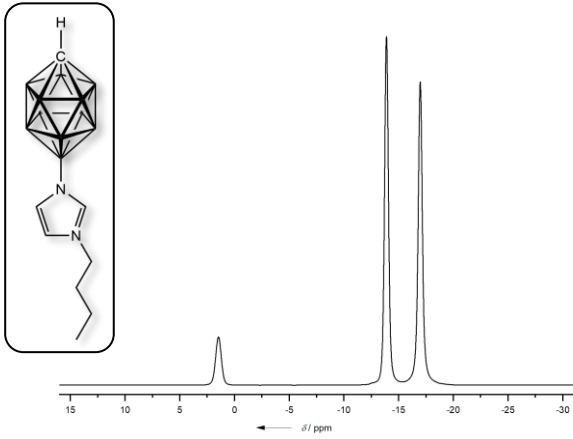


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}$ -HMBC in d_6 -Aceton

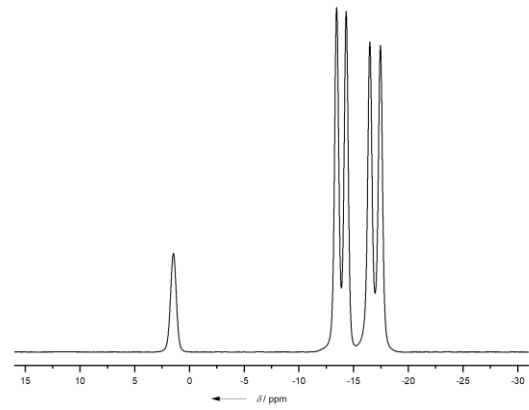


12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

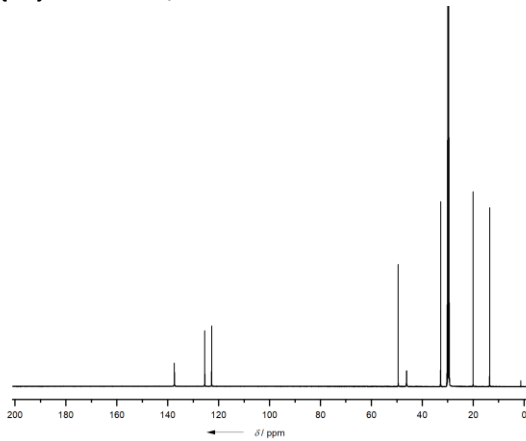
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



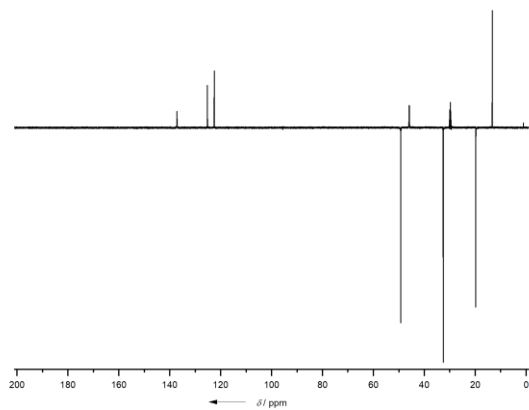
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton

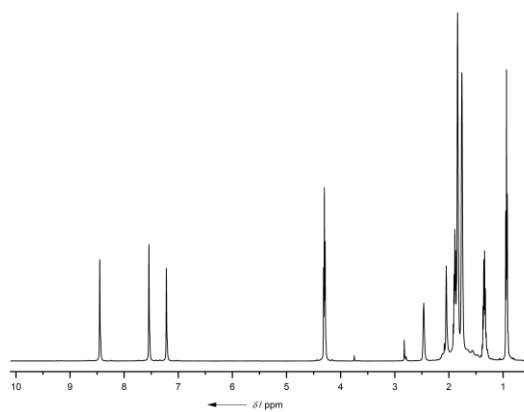
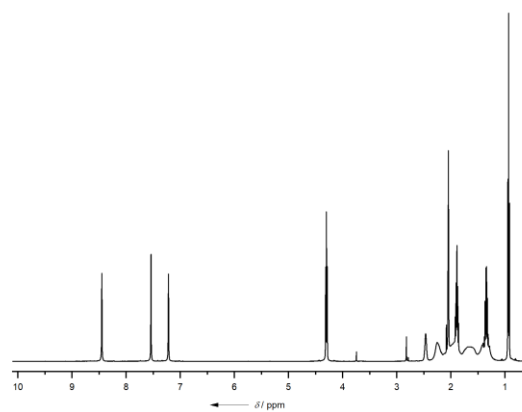
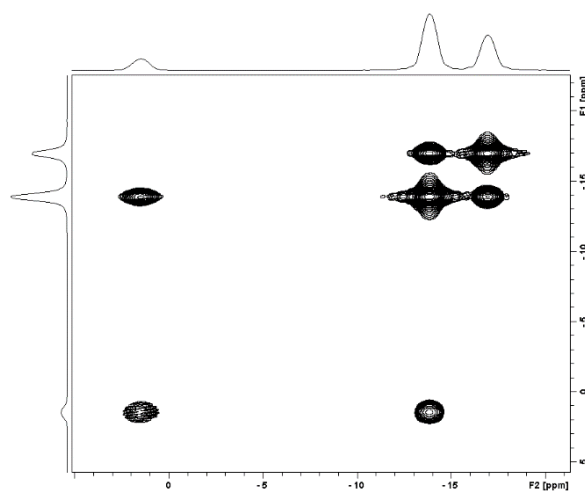
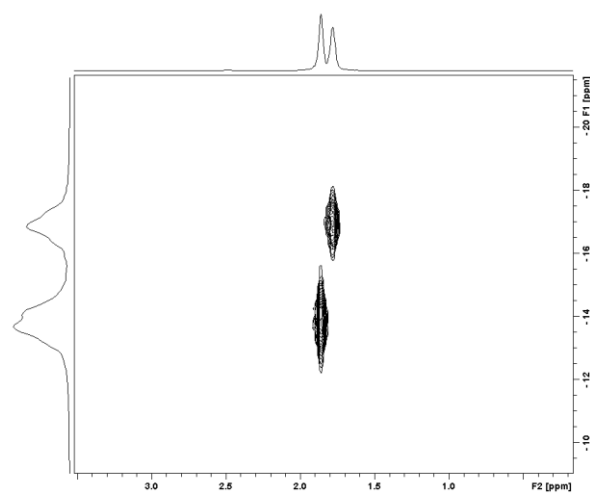
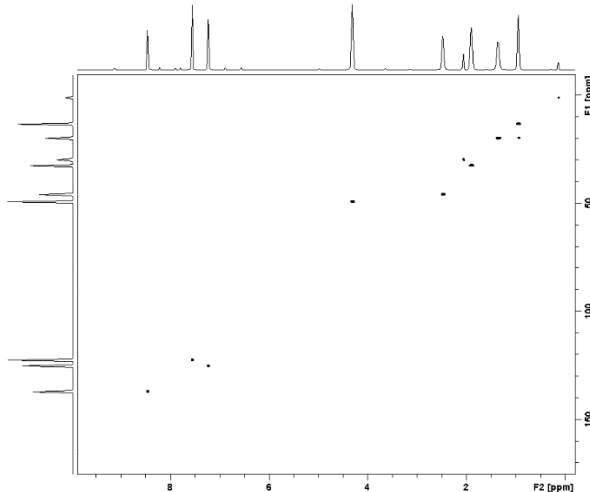
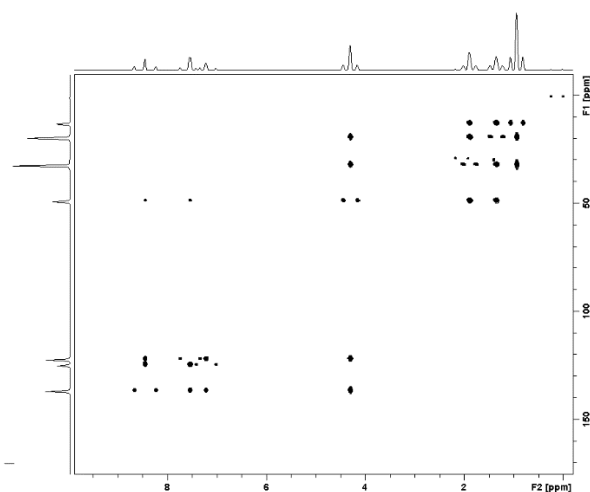


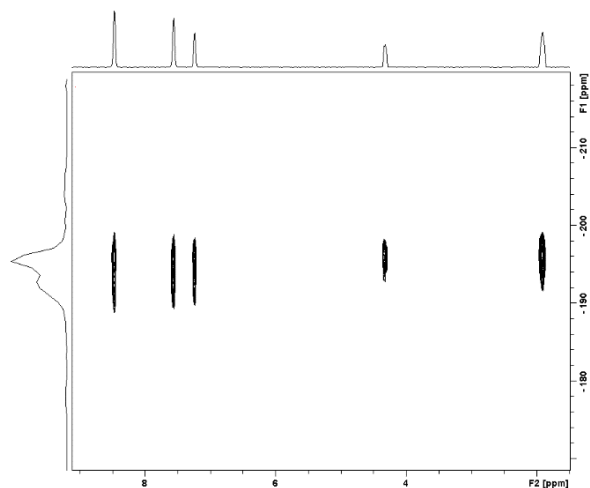
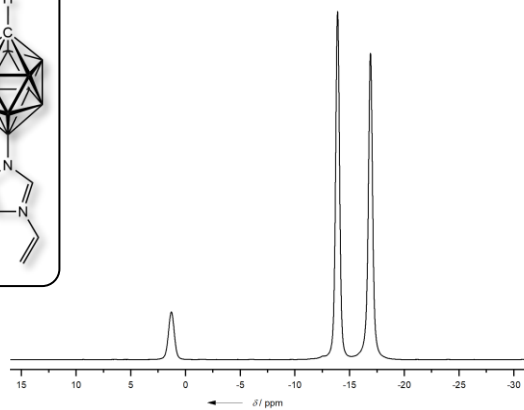
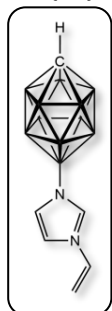
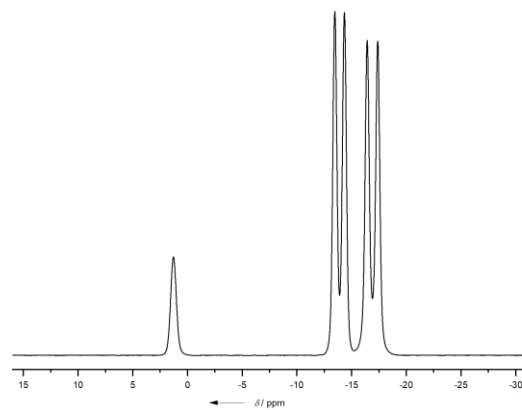
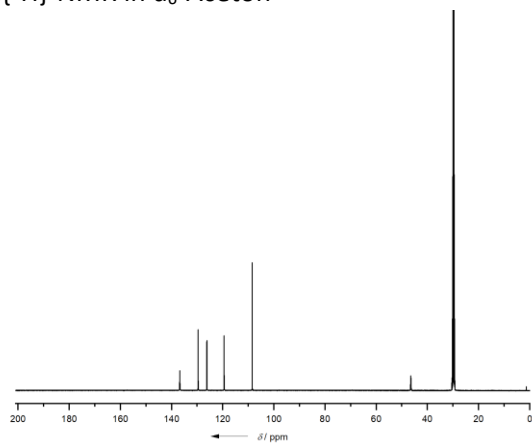
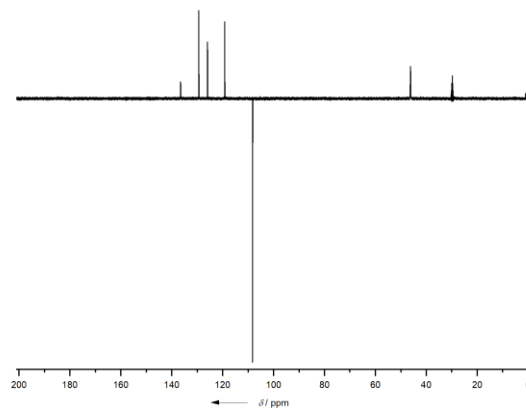
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



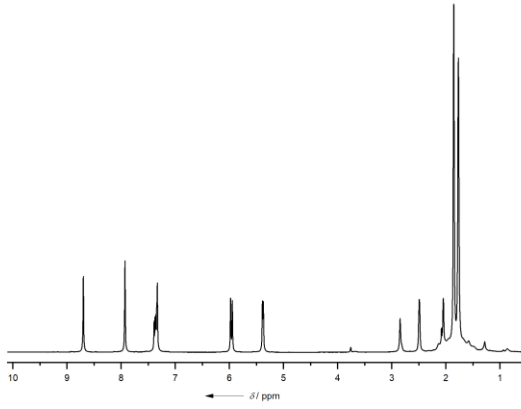
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135 in d_6 -Aceton



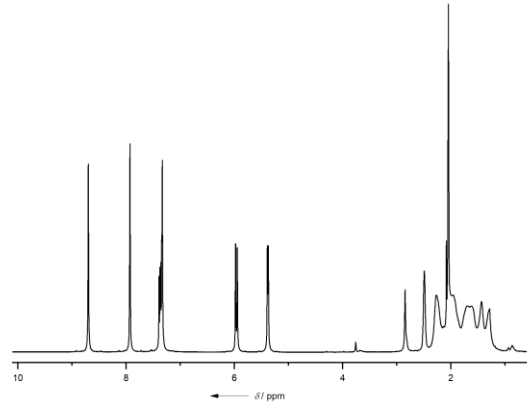
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton ^1H -NMR in d_6 -Aceton $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$ **12-(3-Vinylimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  ^{11}B -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135 in $\text{d}_6\text{-Aceton}$ 

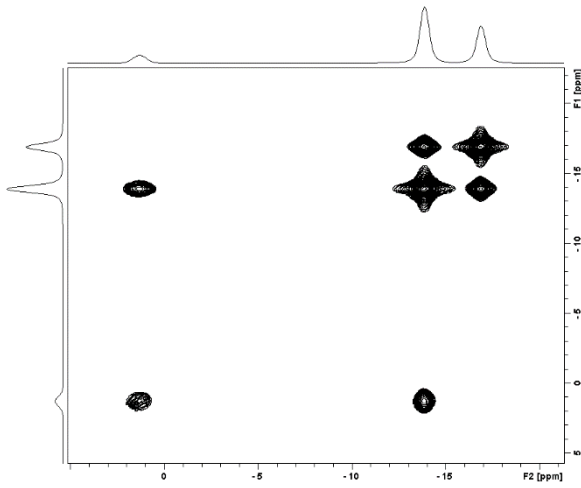
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



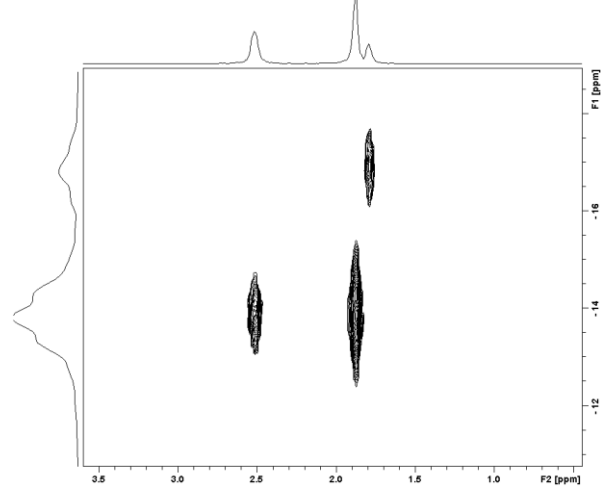
^1H -NMR in d_6 -Aceton



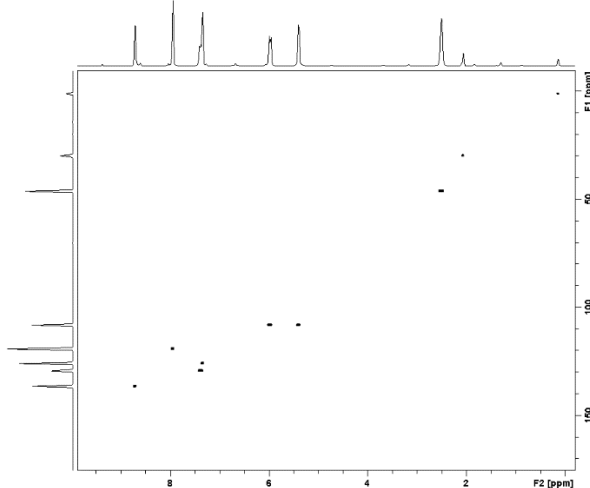
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



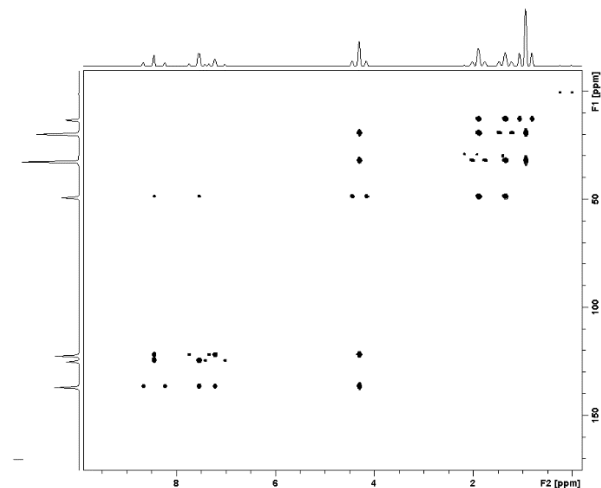
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton

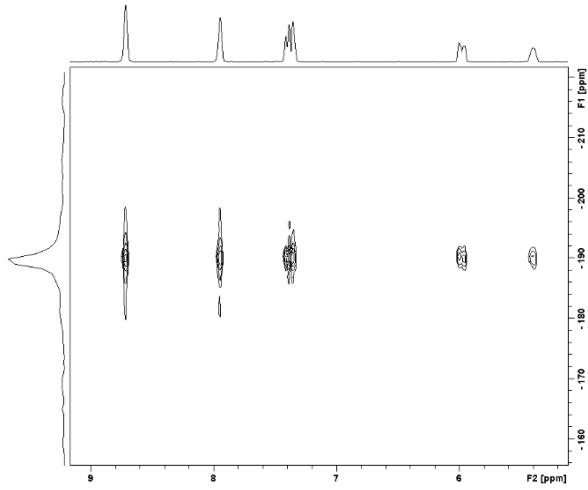
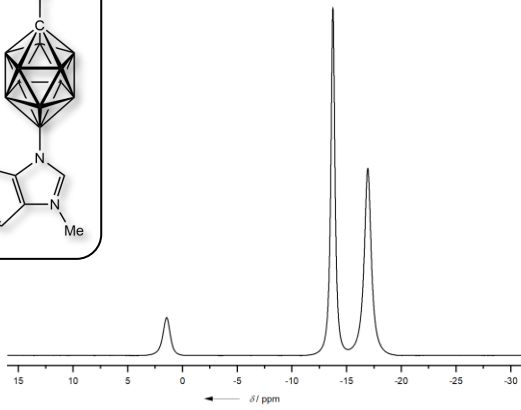
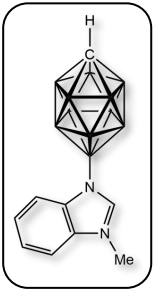
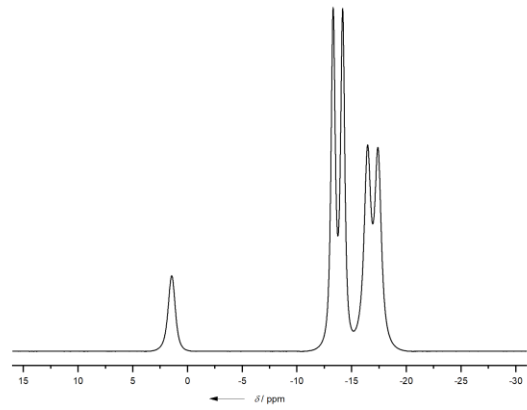
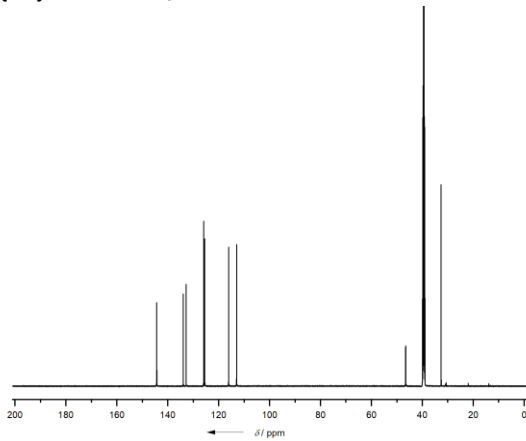
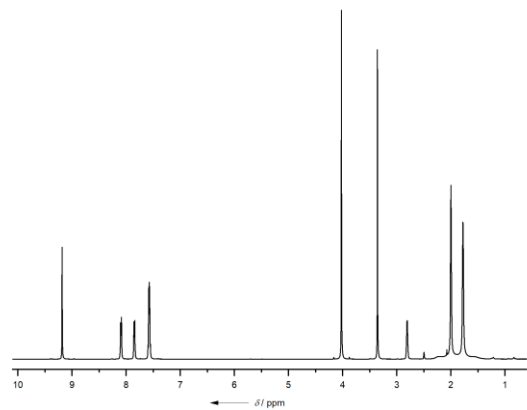


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton

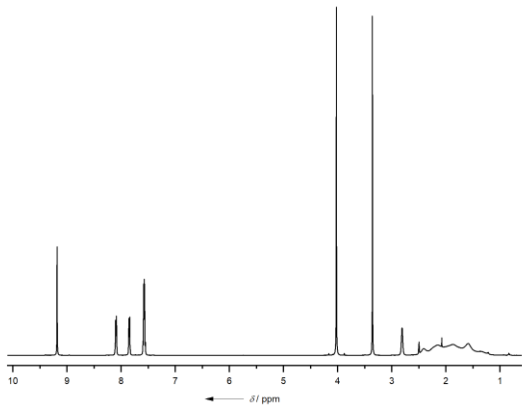


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

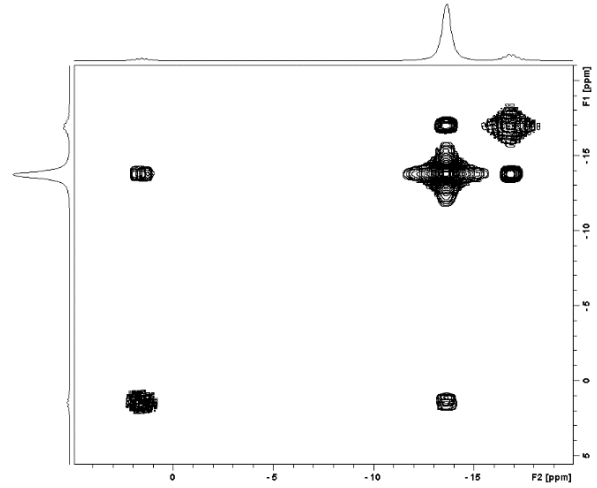


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$ **12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-DMSO}$  ^{11}B -NMR in $\text{d}_6\text{-DMSO}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-DMSO}$  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-DMSO}$ 

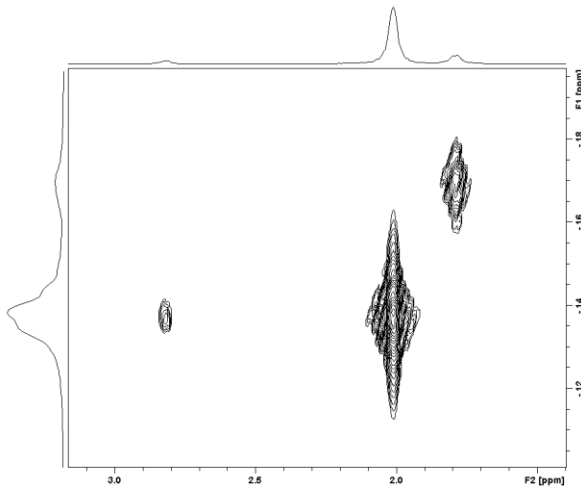
$^1\text{H-NMR}$ in $\text{d}_6\text{-DMSO}$



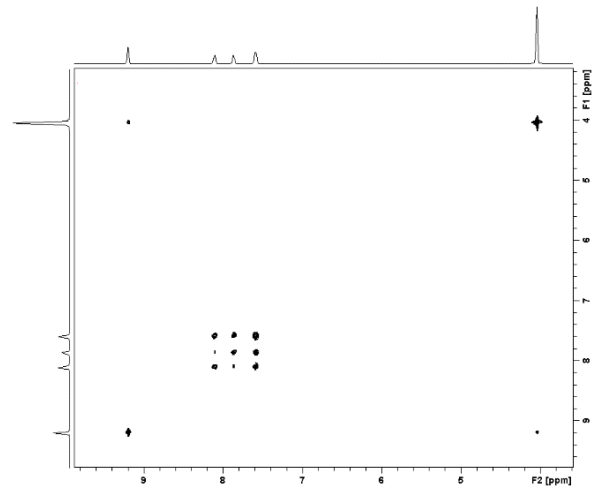
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY}$ in $\text{d}_6\text{-DMSO}$



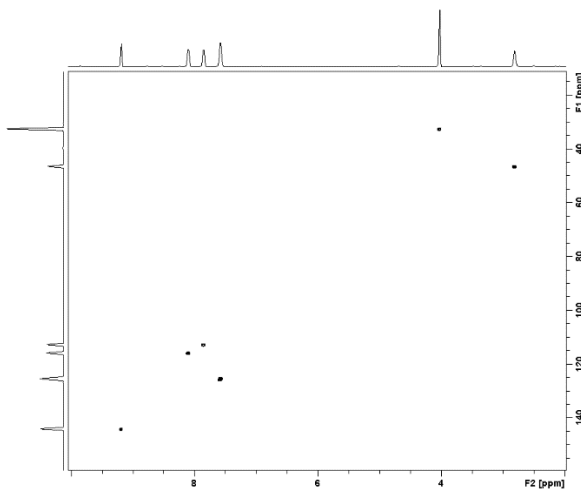
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC}$ in $\text{d}_6\text{-DMSO}$



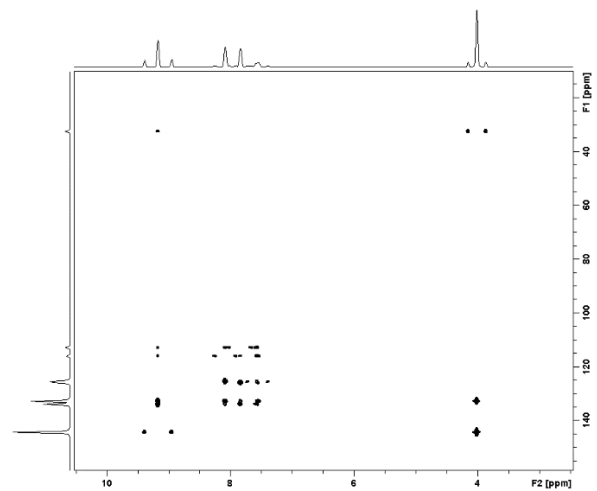
$^1\text{H}\text{-}^1\text{H}\text{-COSY}$ in $\text{d}_6\text{-DMSO}$



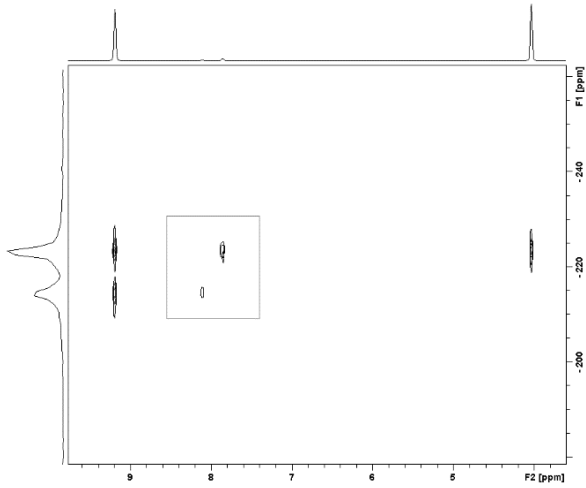
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC}$ in $\text{d}_6\text{-DMSO}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-DMSO}$

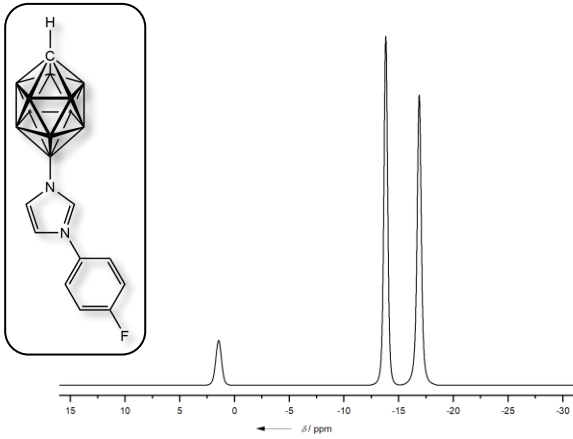


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-DMSO}$

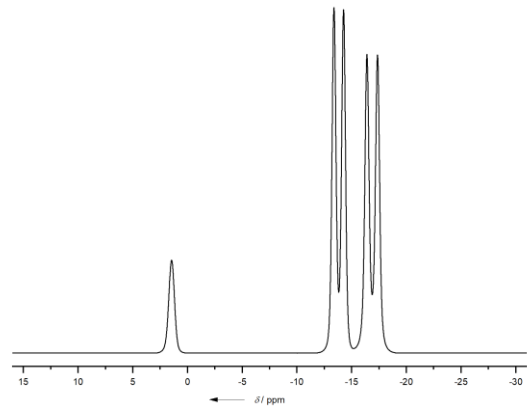


12-(3-(*p*-Fluorophenyl)imidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁

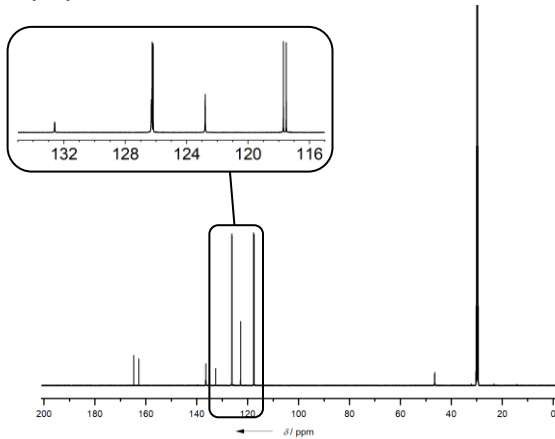
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



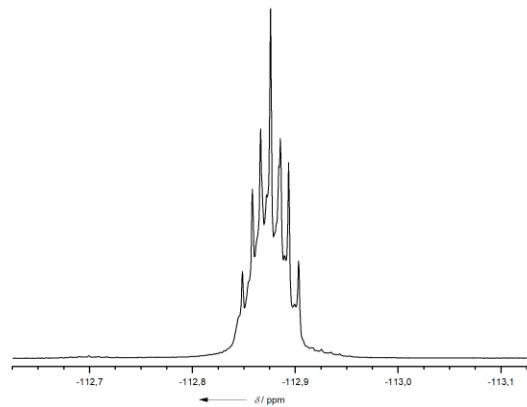
^{11}B -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



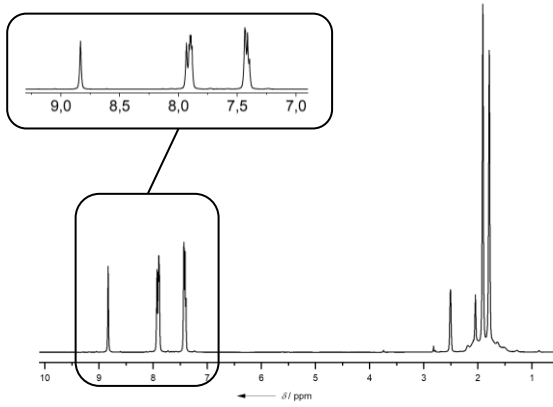
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



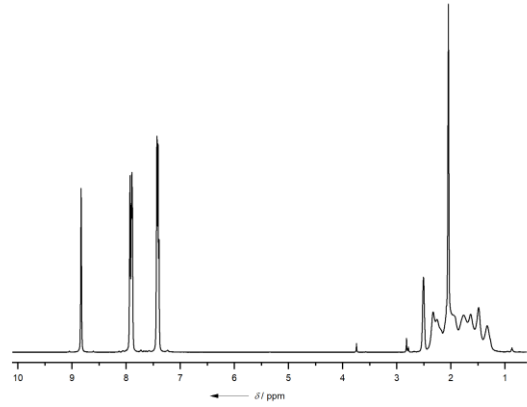
^{19}F -NMR in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



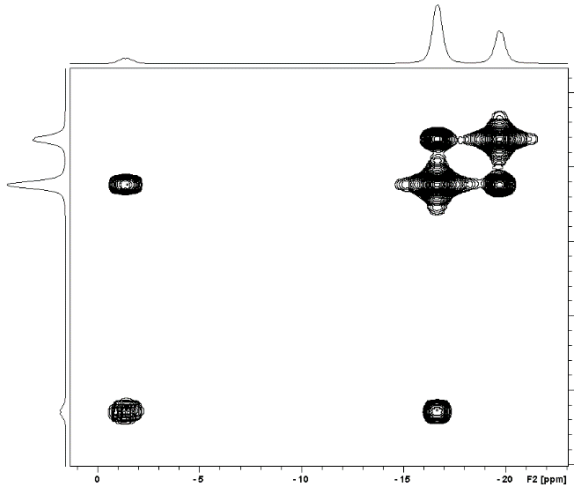
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



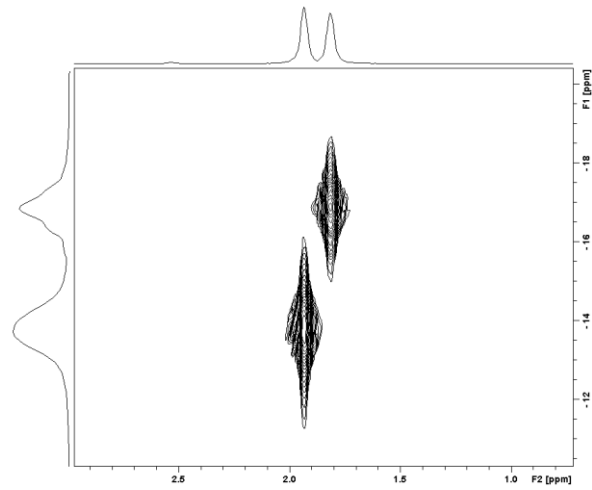
^1H -NMR in d_6 -Aceton



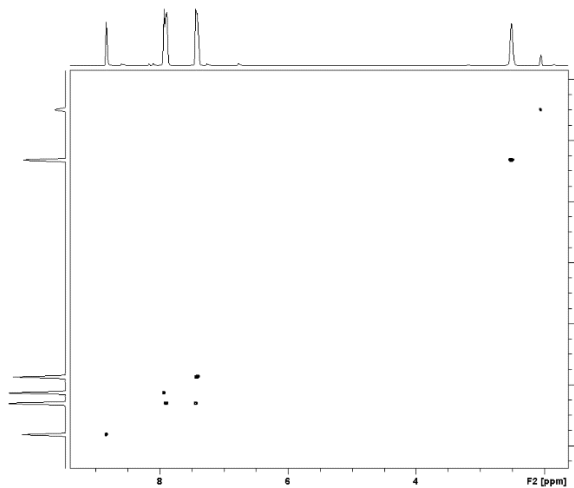
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



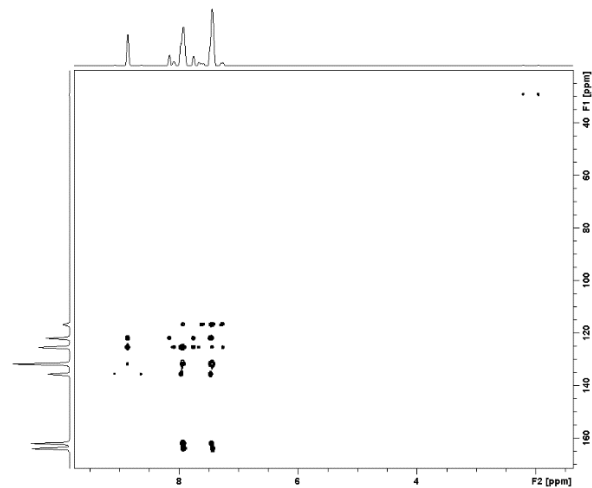
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



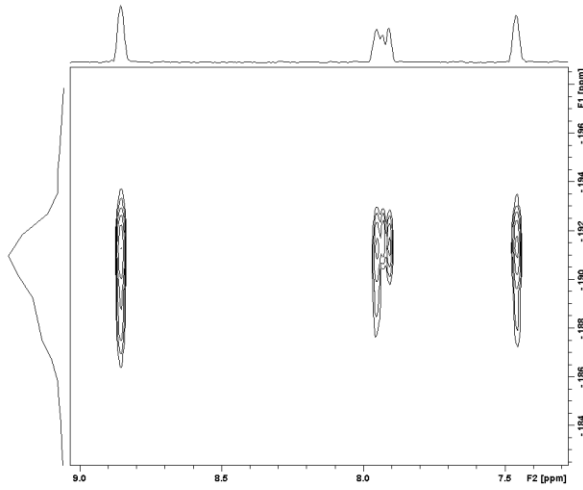
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



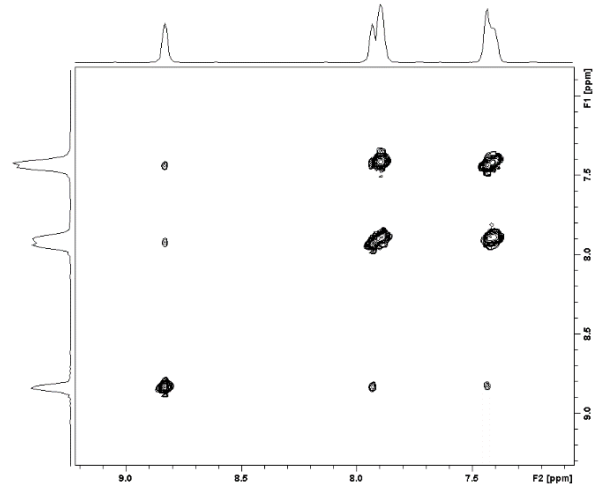
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$

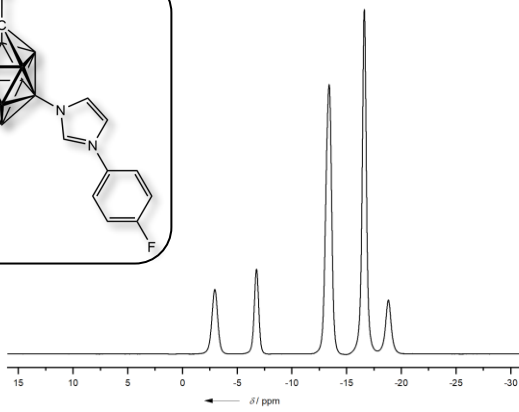
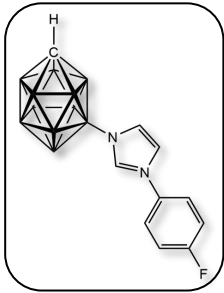


$^1\text{H}\text{-}^1\text{H}\text{-COSY}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$

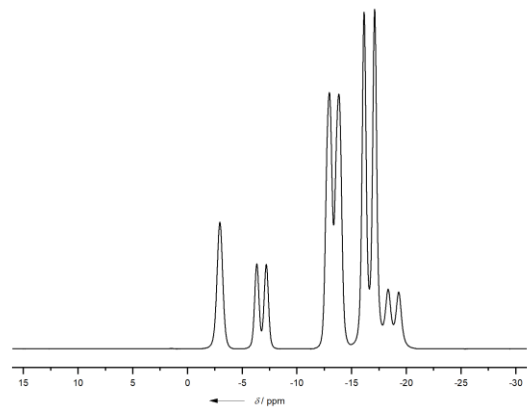


7-(3-(p-Fluorophenyl)imidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁

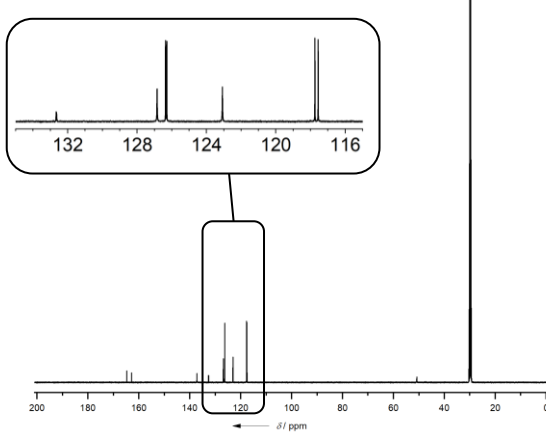
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



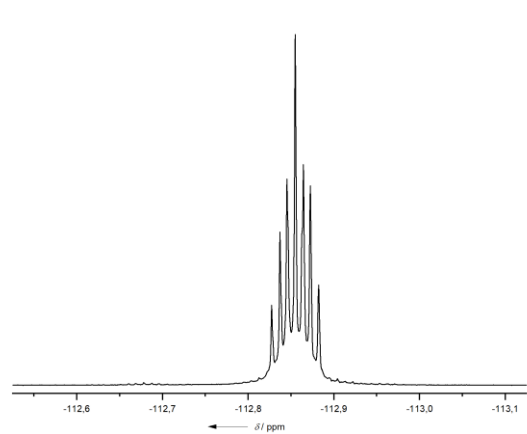
$^{11}\text{B}\text{-NMR}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



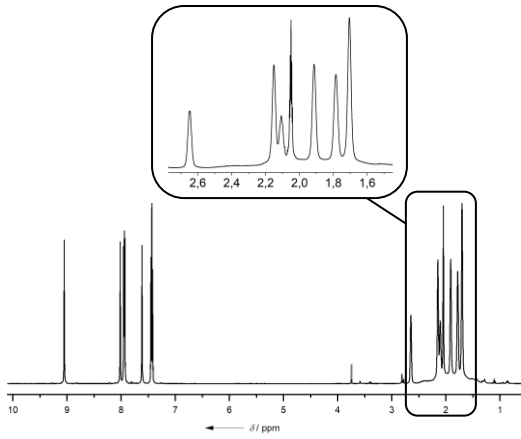
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



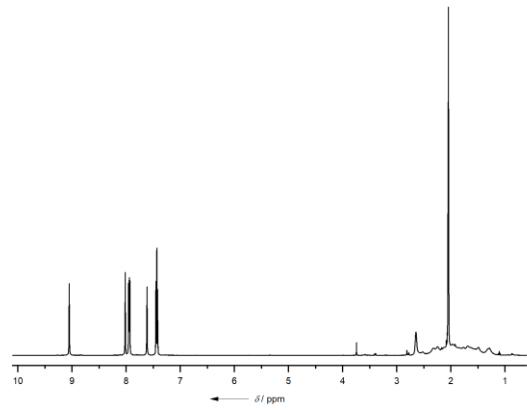
$^{19}\text{F}\text{-NMR}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



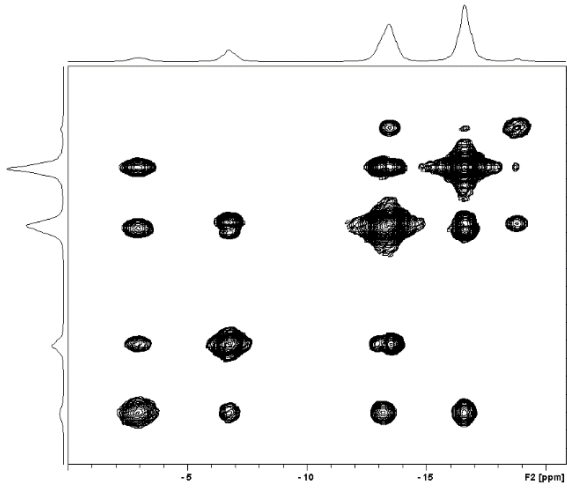
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



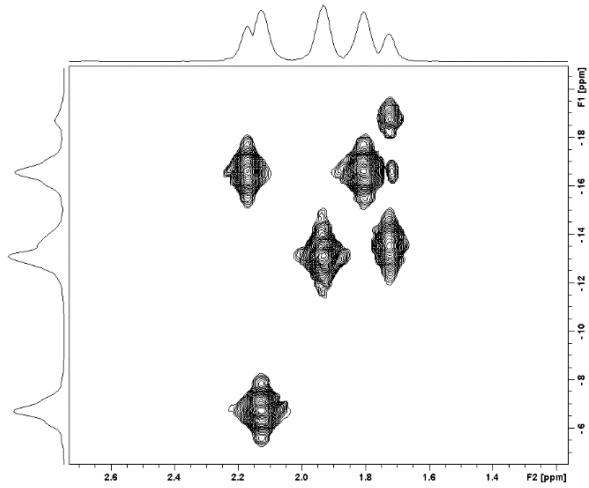
^1H -NMR in d_6 -Aceton



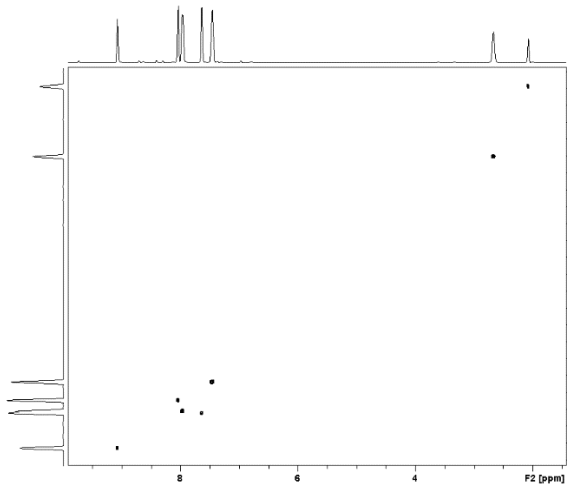
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



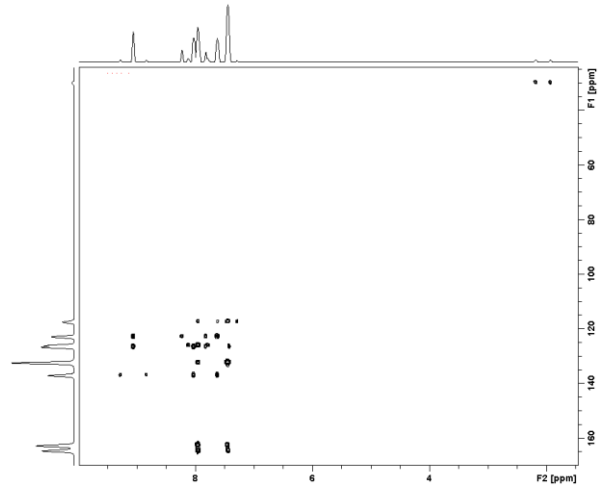
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



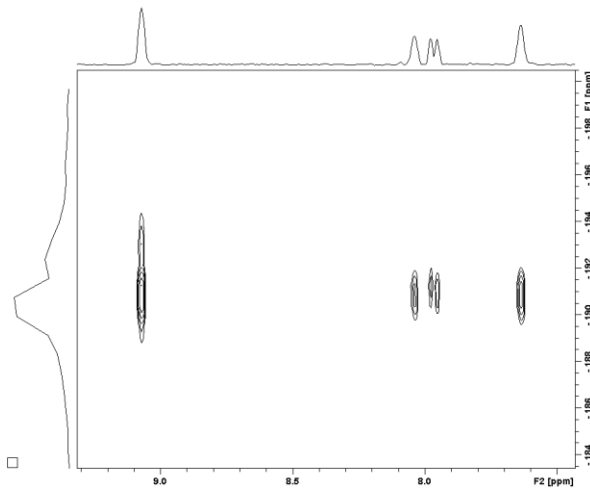
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



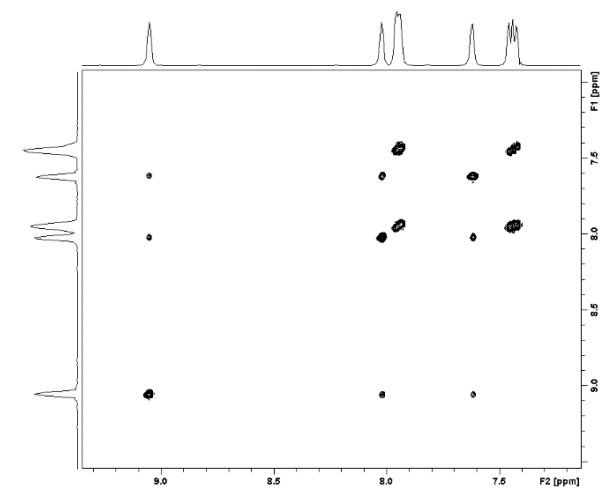
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



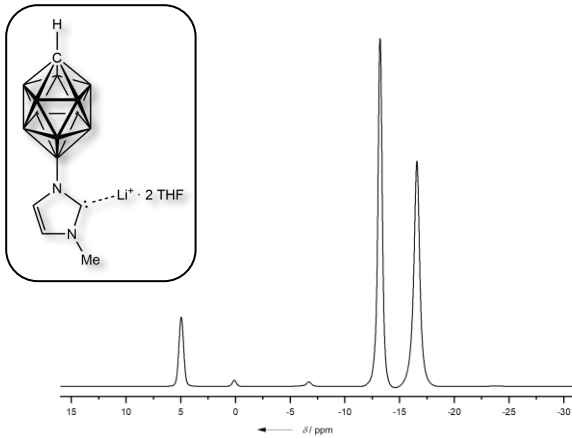
$^1\text{H}\text{-}^1\text{H}\text{-COSY}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



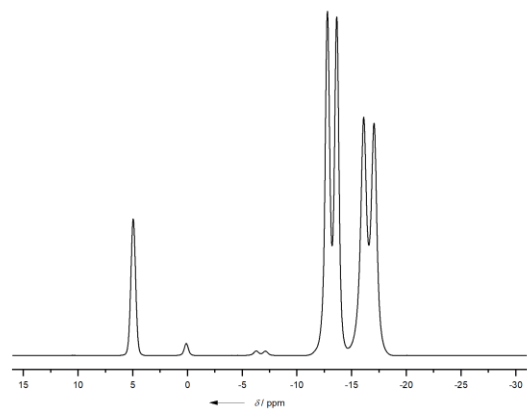
9.6 NMR-Spektren von carboranyl-substituierten Carbenen

$\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]\cdot 2\text{THF}$ als Gemisch mit dem 7-Isomer

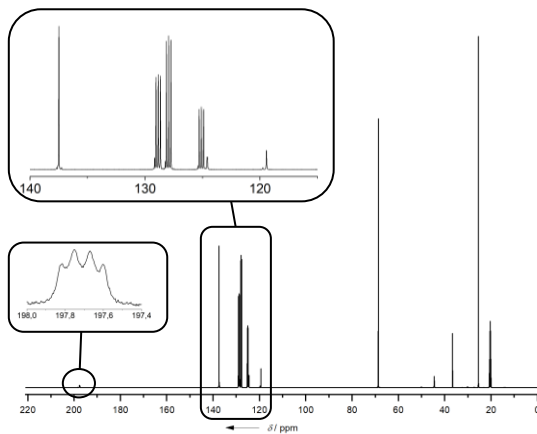
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ in $\text{d}_8\text{-Toluol}$



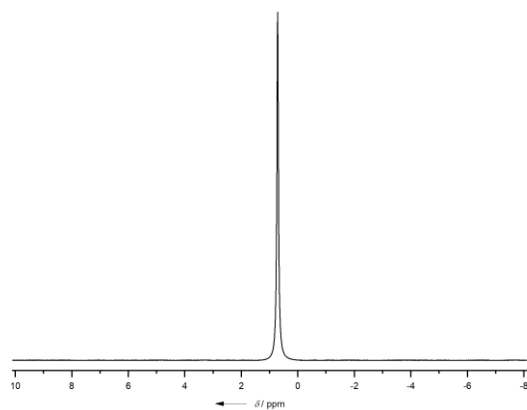
$^{11}\text{B}\text{-NMR}$ in $\text{d}_8\text{-Toluol}$



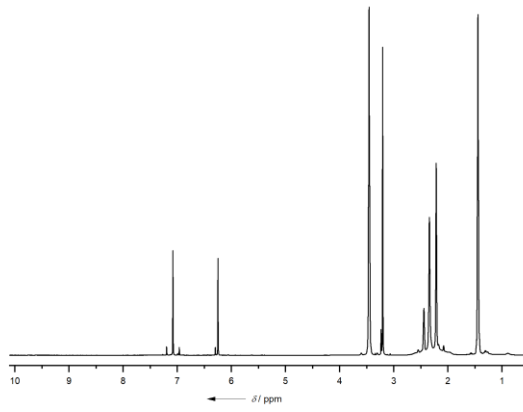
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ in $\text{d}_8\text{-Toluol}$



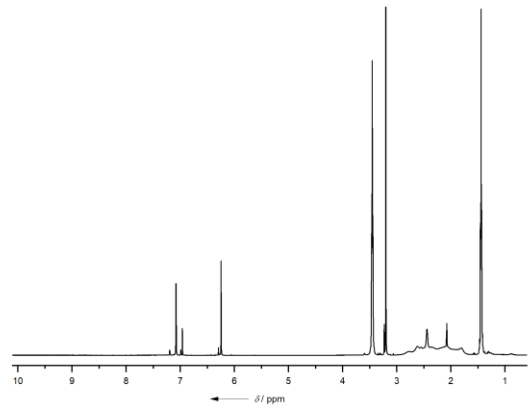
$^7\text{Li}\text{-NMR}$ in $\text{d}_8\text{-Toluol}$



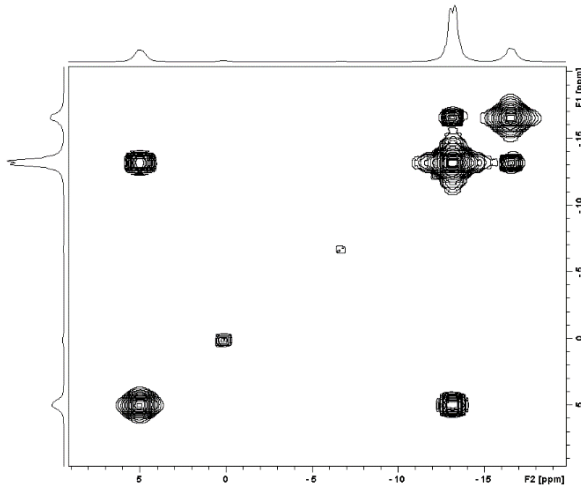
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



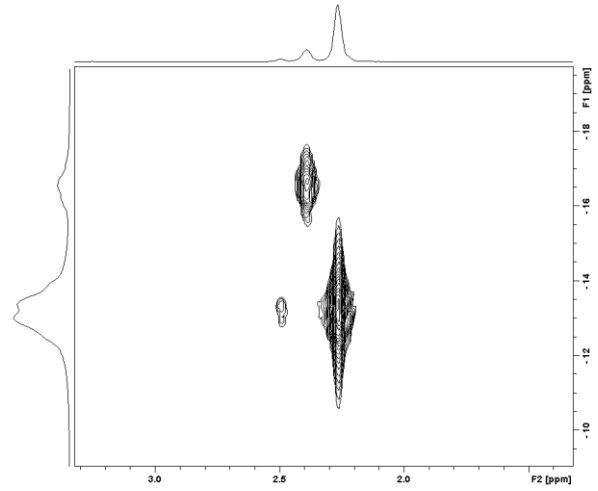
^1H -NMR in d_8 -Toluol



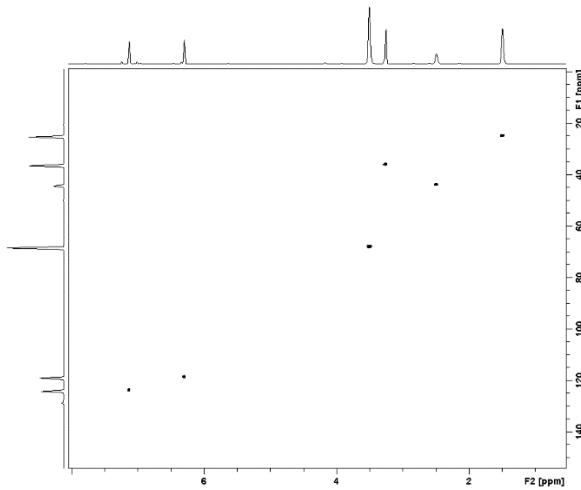
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -Toluol



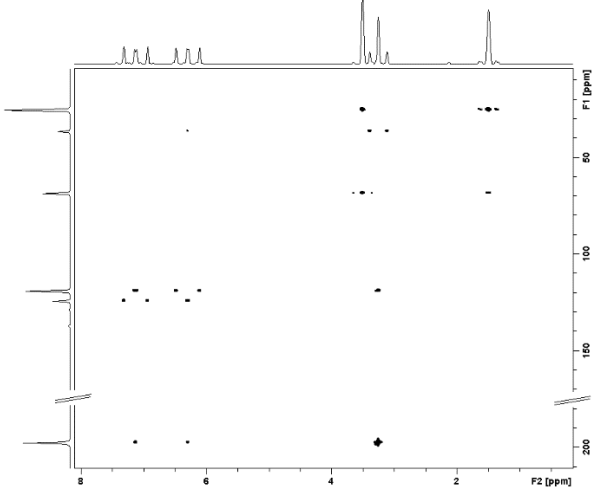
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -Toluol

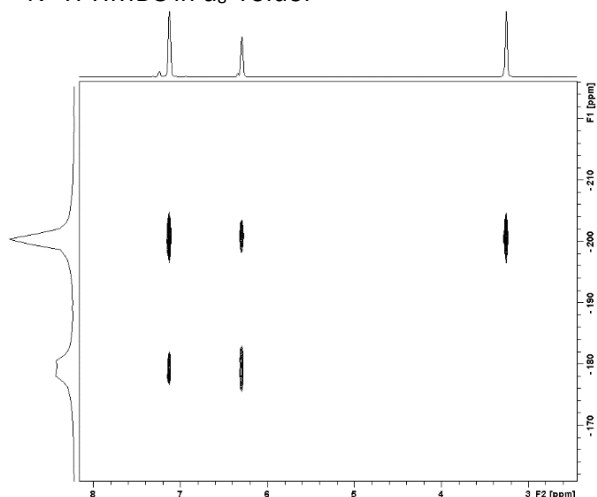
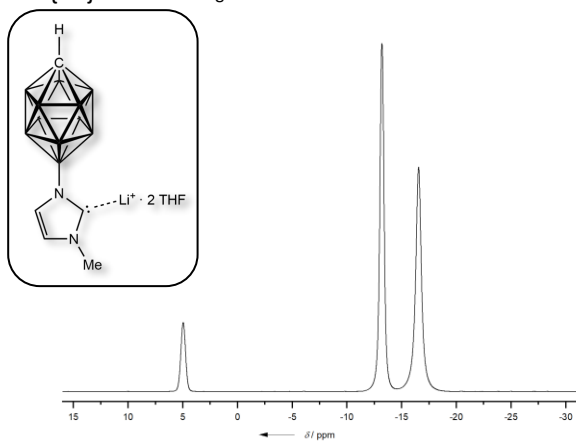
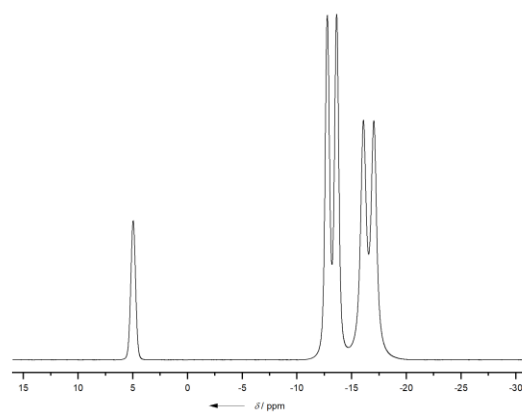
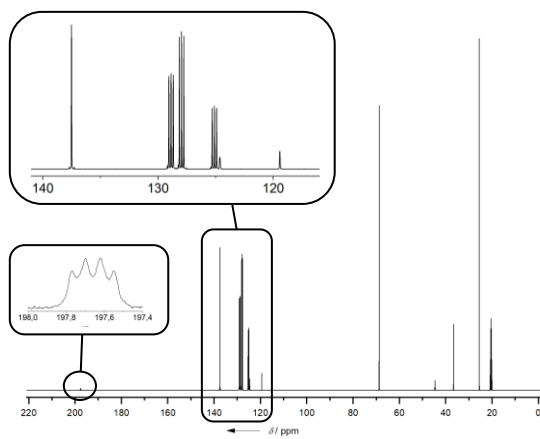
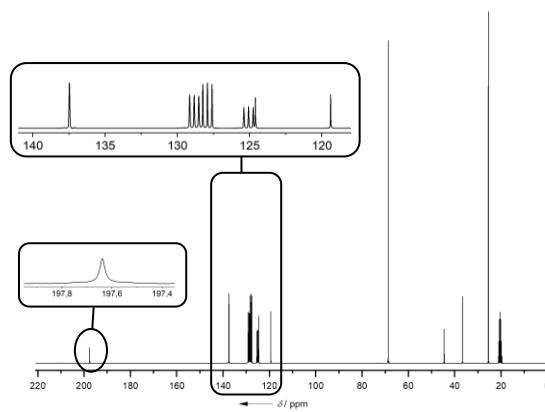


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_8 -Toluol

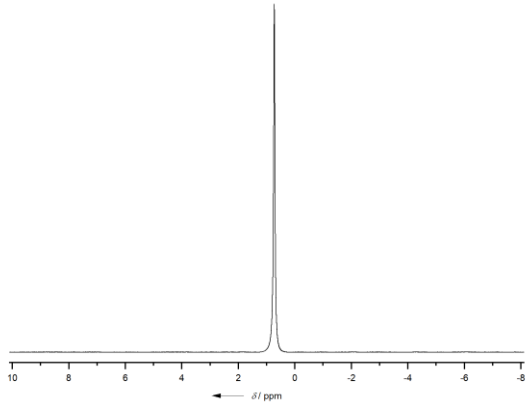


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol

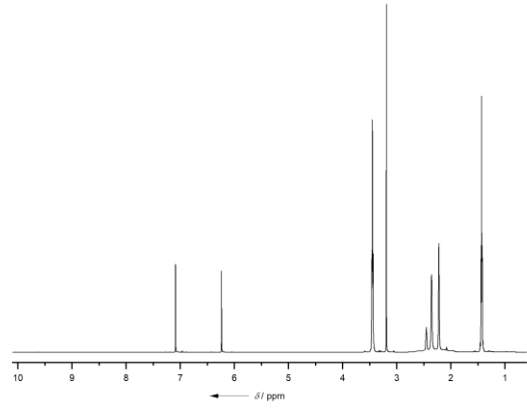


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $d_8\text{-Toluol}$  $\text{Li}[12\text{-}(3\text{-Methylimidazol-2-yliden-1-yl})\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}] \cdot 2\text{THF}$ $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $d_8\text{-Toluol}$  ^{11}B -NMR in $d_8\text{-Toluol}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in $d_8\text{-Toluol}$  $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR in $d_8\text{-Toluol}$ 

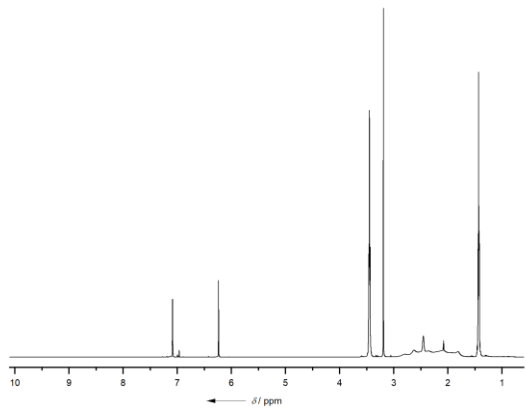
^7Li -NMR in d_8 -Toluol



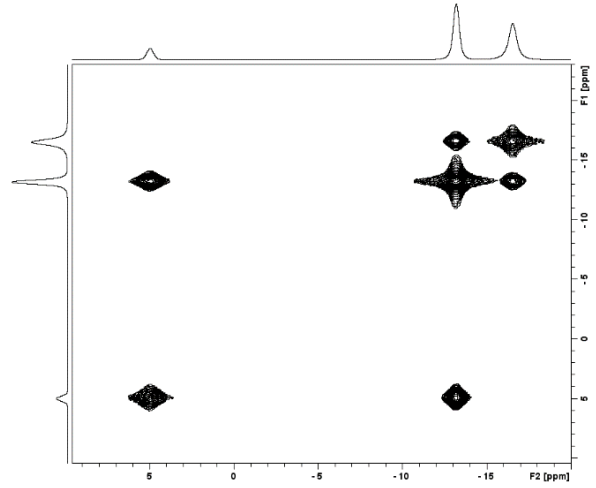
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



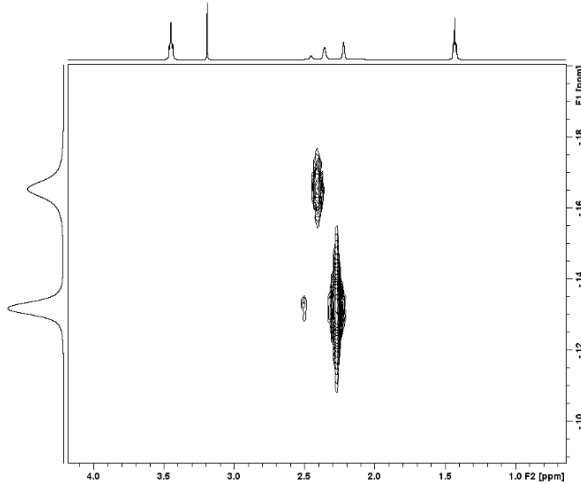
^1H -NMR in d_8 -Toluol



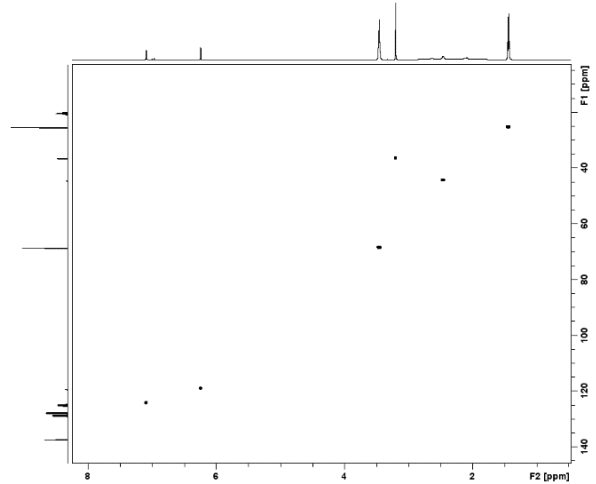
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -Toluol

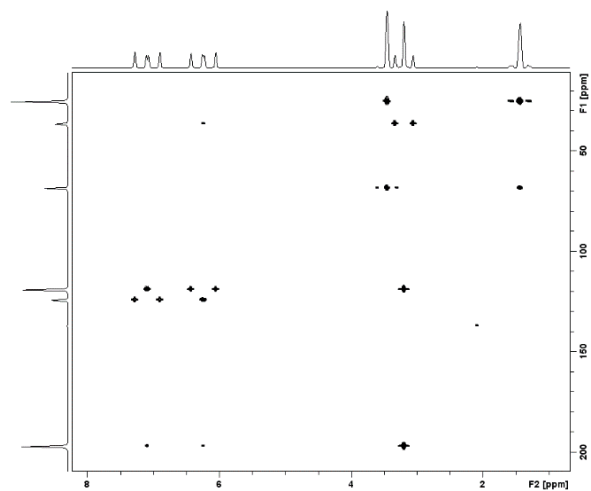
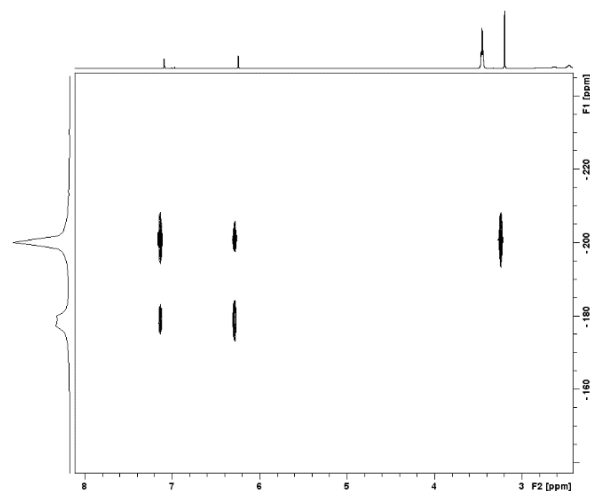
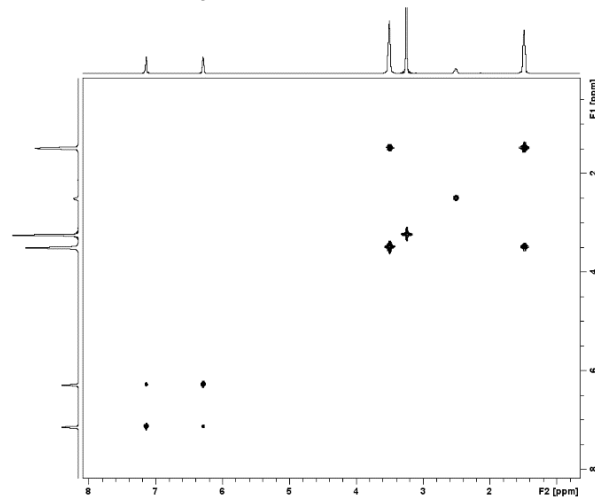


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -Toluol

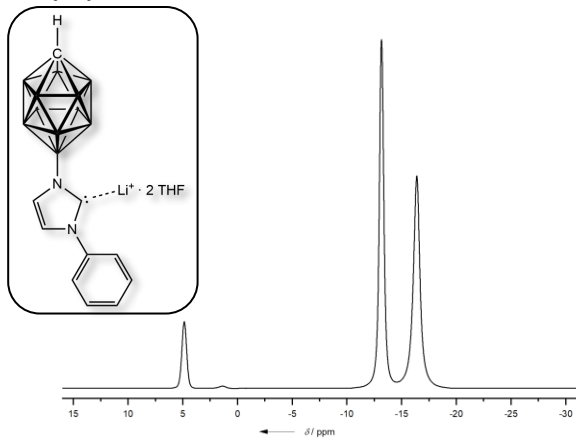
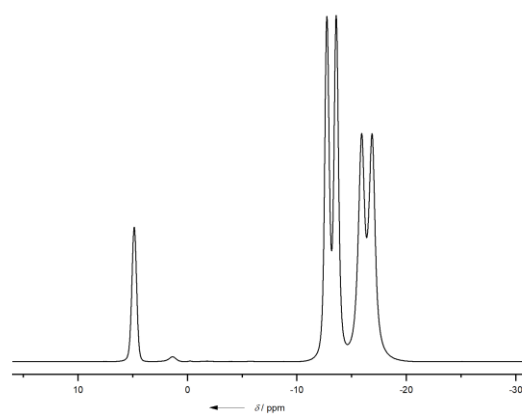


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_8 -Toluol

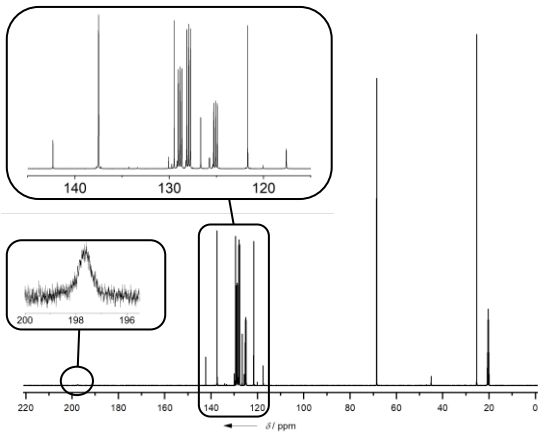


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ -COSY in d_8 -Toluol

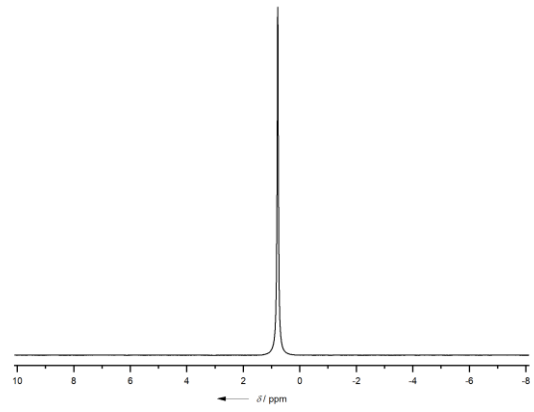
Li[12-(3-Phenylimidazol-2-yliden-1-yl)-closo-1-CB₁₁H₁₁] \cdot 2THF

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol ^{11}B -NMR in d_8 -Toluol

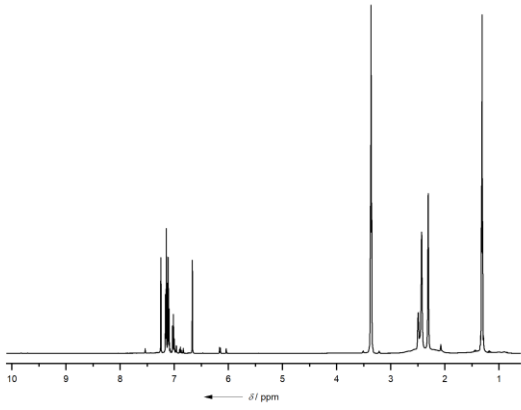
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



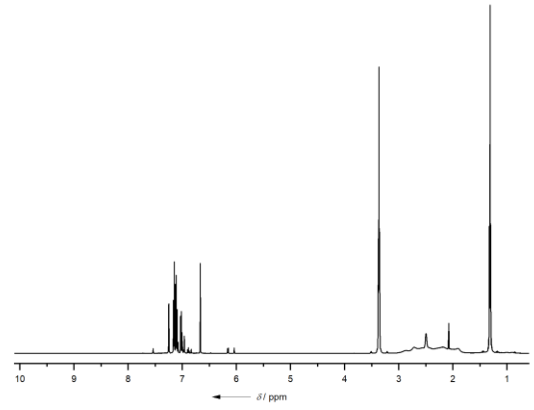
^7Li -NMR in d_8 -Toluol



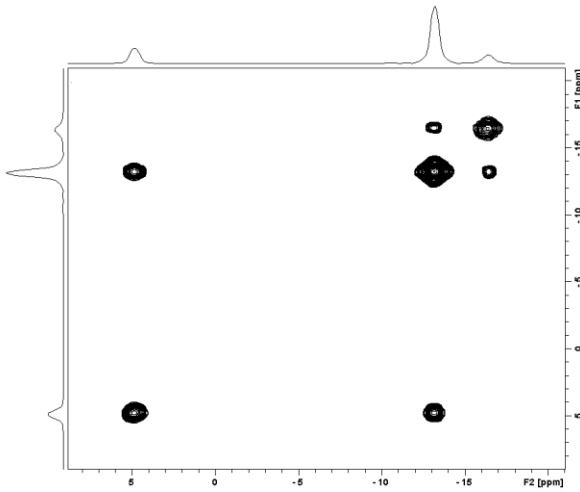
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



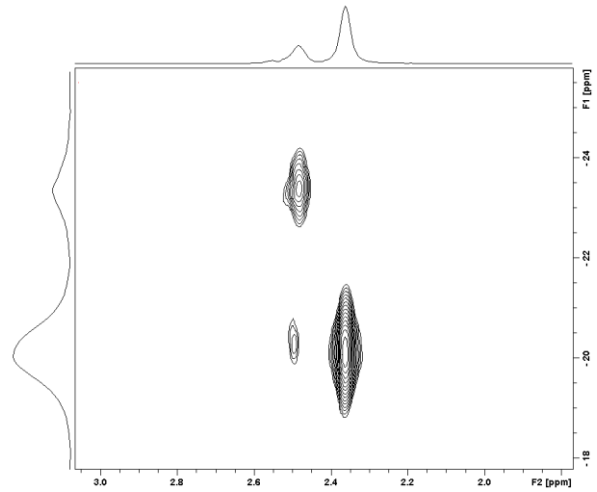
^1H -NMR in d_8 -Toluol

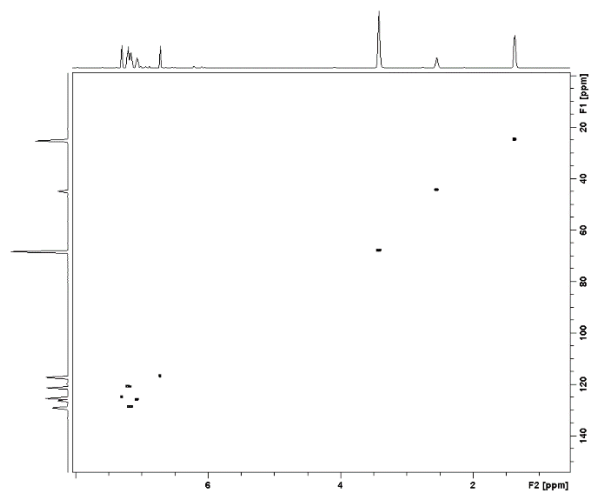
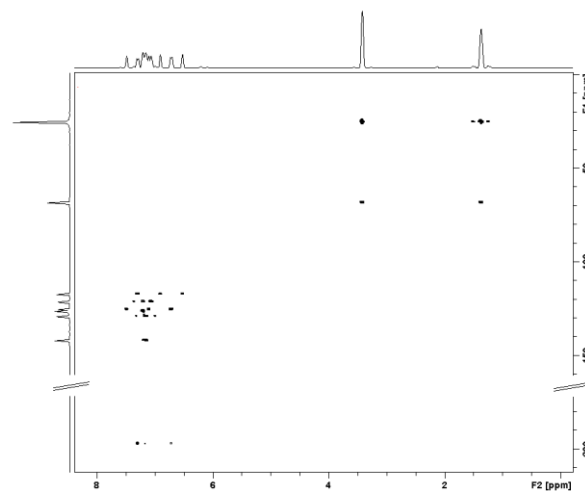
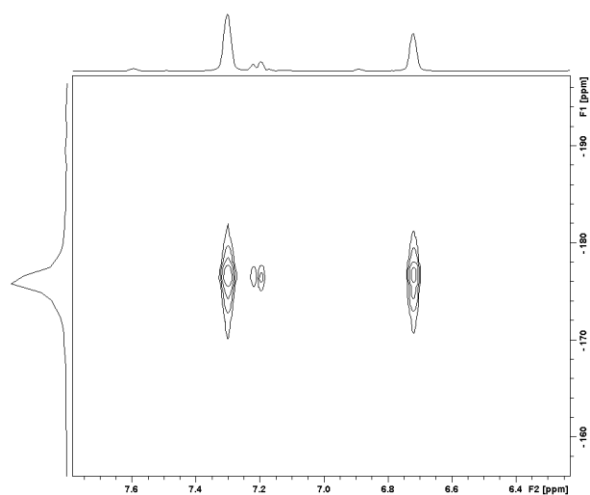


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -Toluol

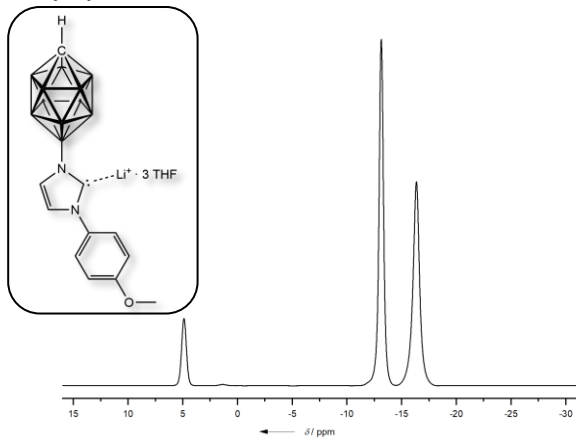
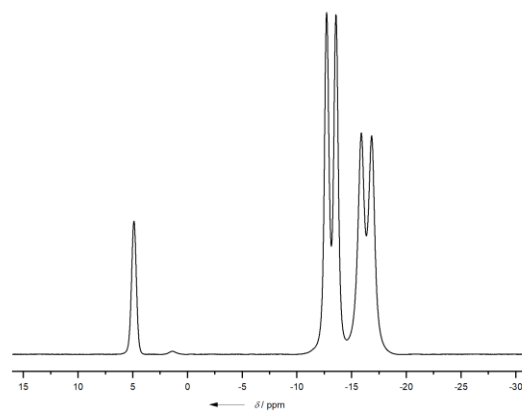


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -Toluol

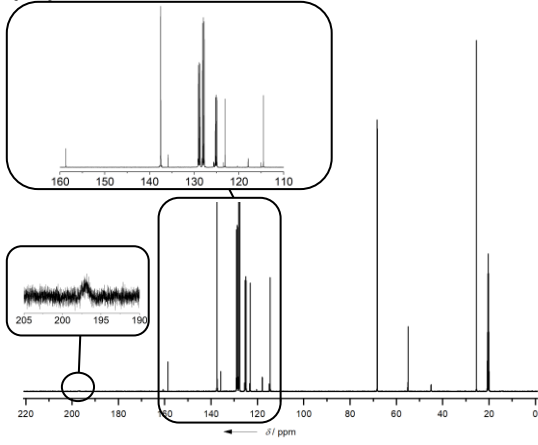


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_8 -Toluol $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol ^{15}N - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol

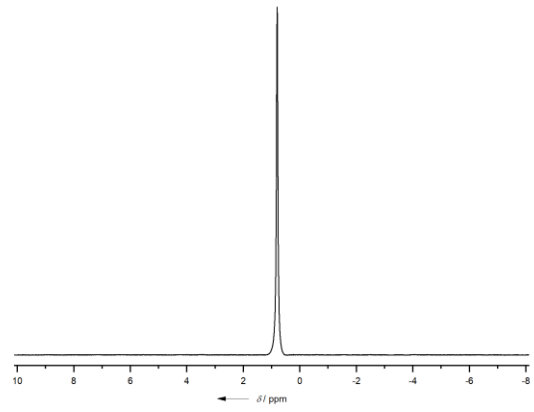
Li[12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]-3THF

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol ^{11}B -NMR in d_8 -Toluol

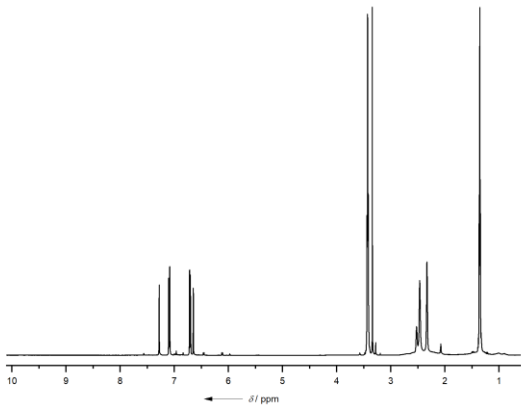
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



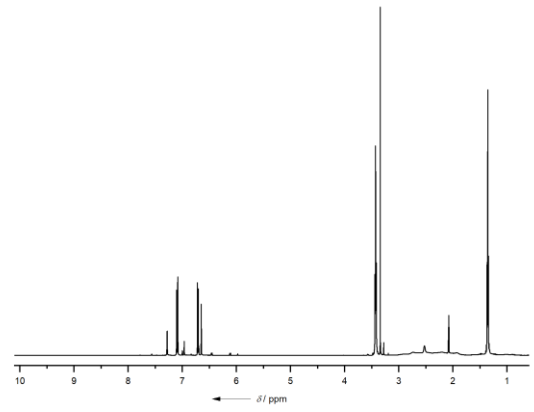
^7Li -NMR in d_8 -Toluol



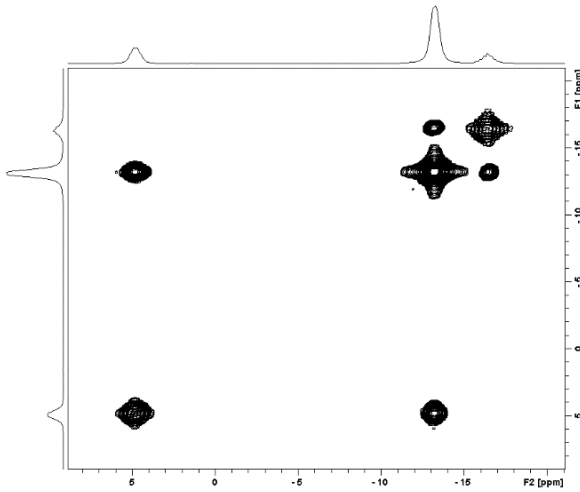
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



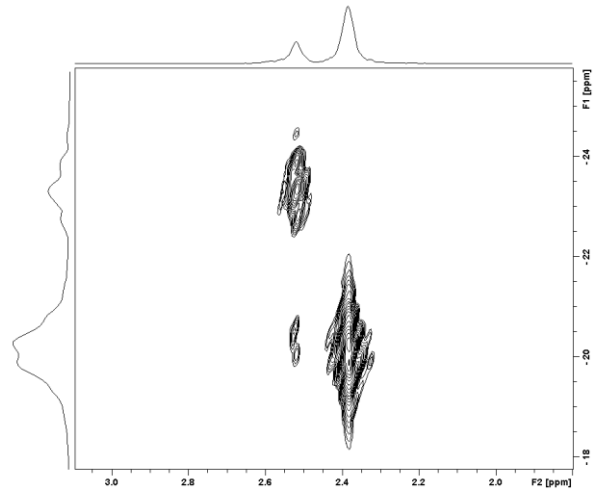
^1H -NMR in d_8 -Toluol

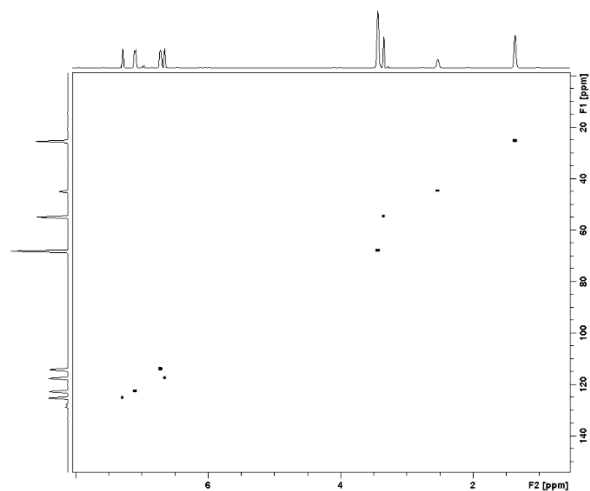
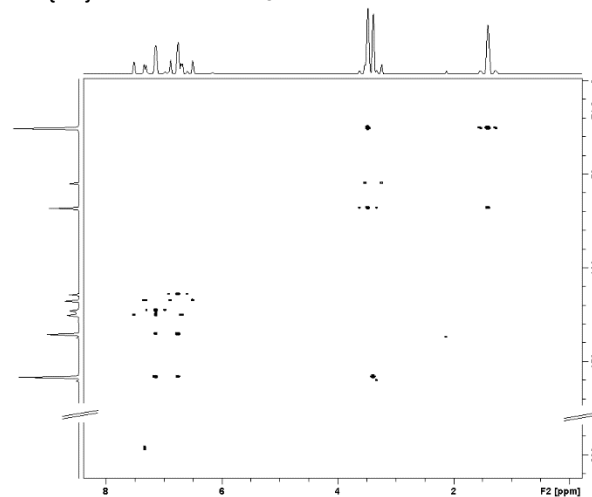
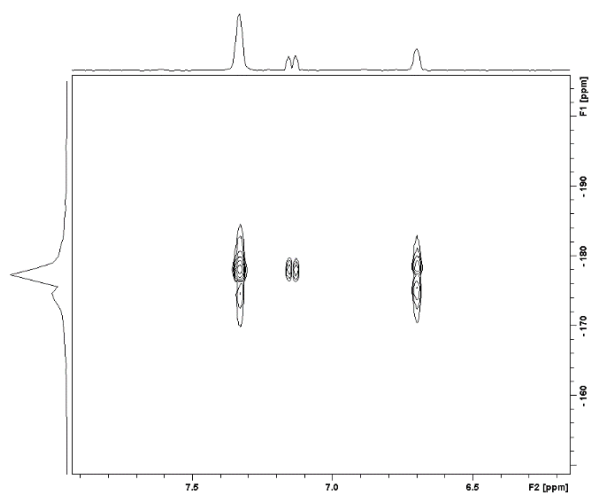


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -Toluol

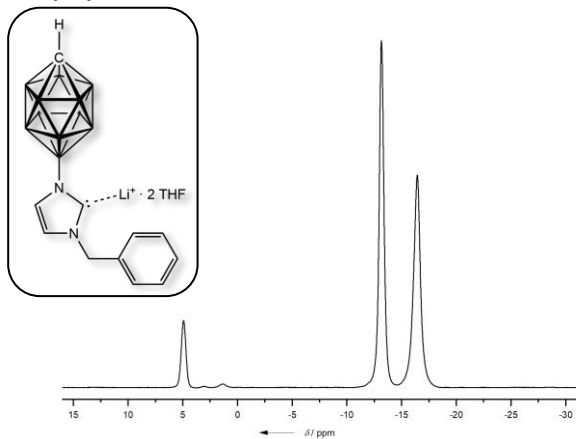
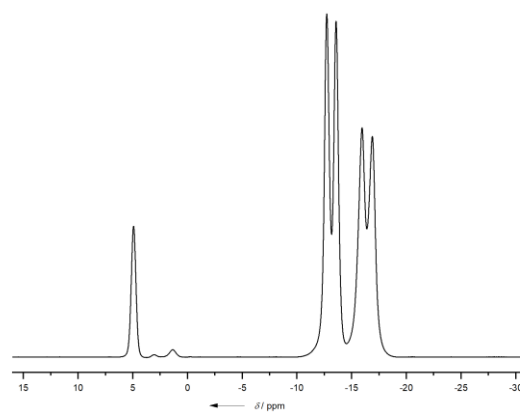


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -Toluol

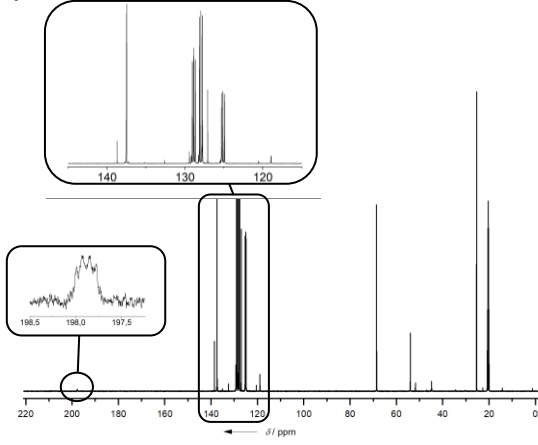


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_8 -Toluol $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol ^{15}N - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol

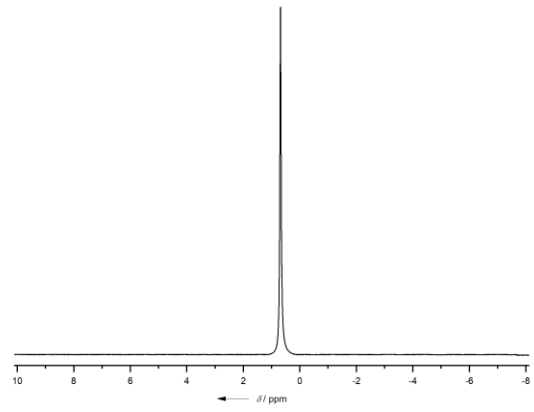
Li[12-(3-Benzylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$]-2THF

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol ^{11}B -NMR in d_8 -Toluol

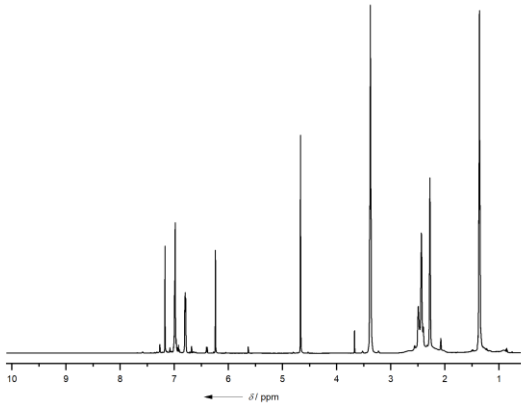
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



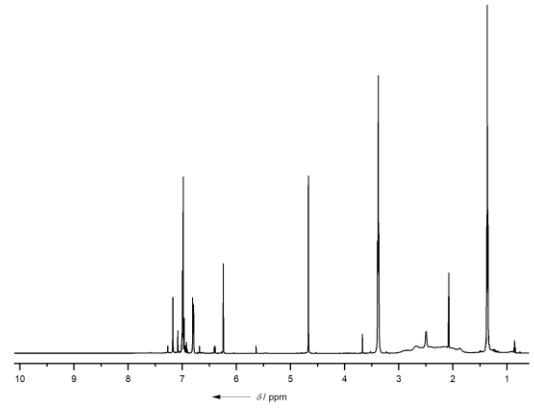
^7Li -NMR in d_8 -Toluol



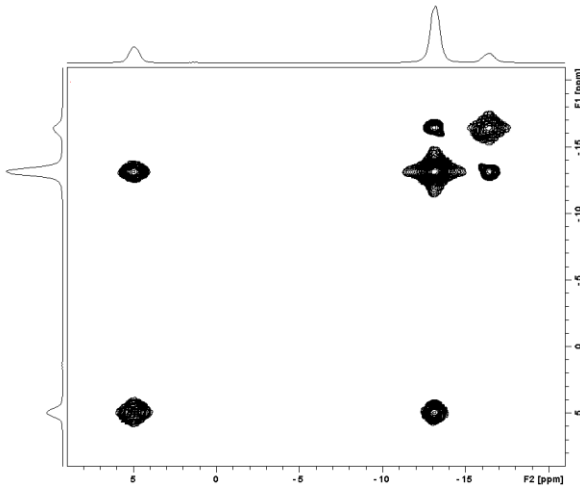
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



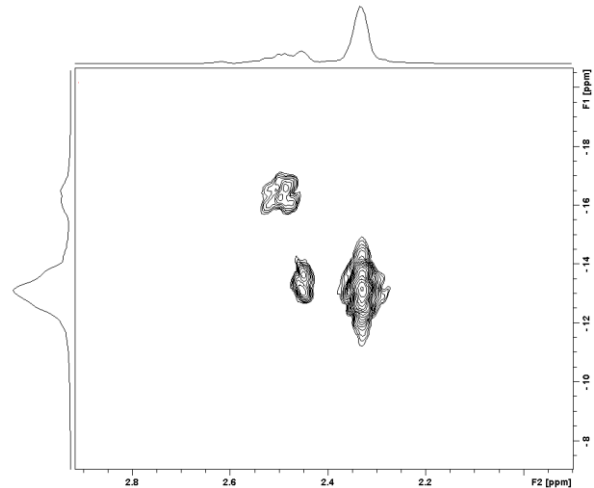
^1H -NMR in d_8 -Toluol

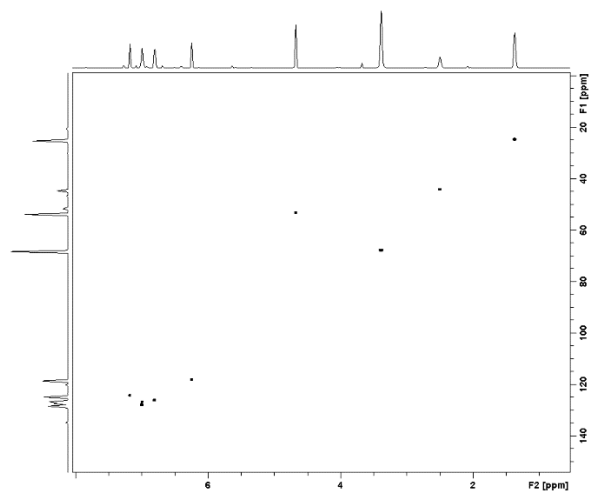
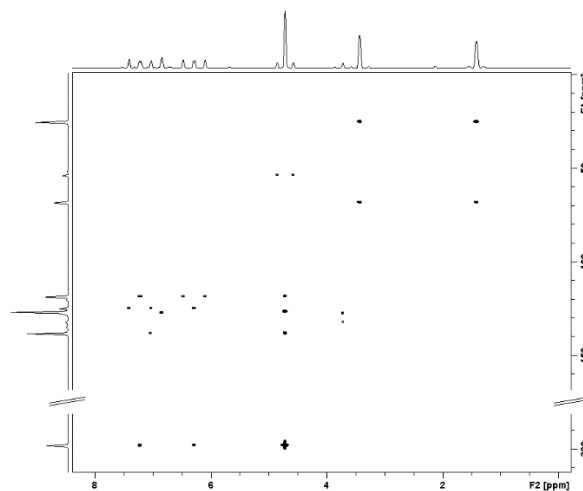
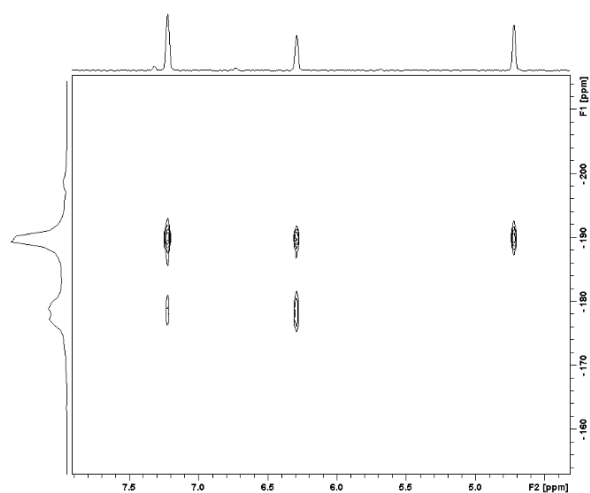


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -Toluol

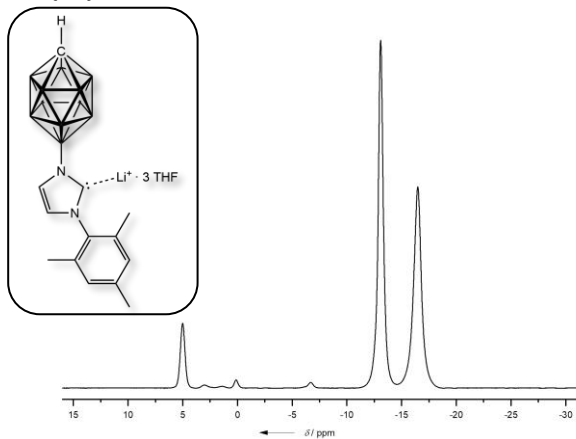
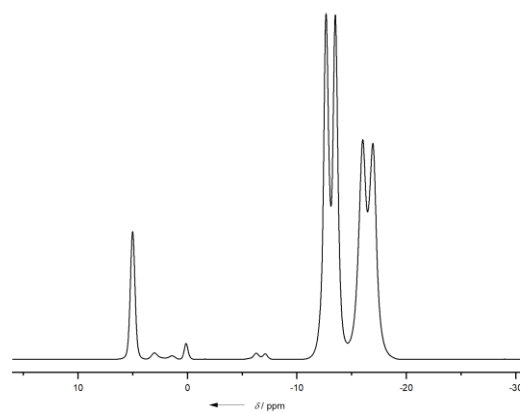


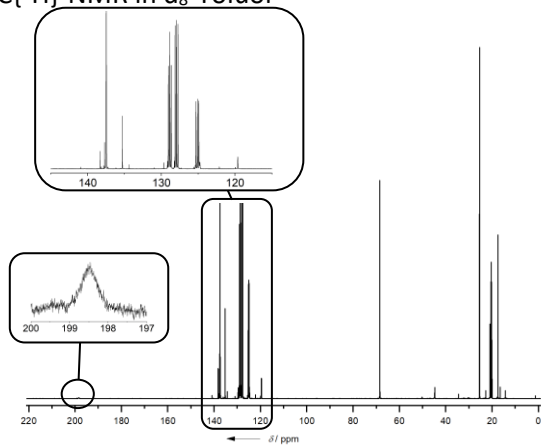
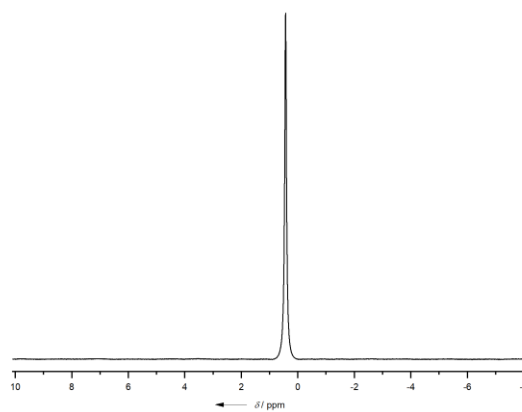
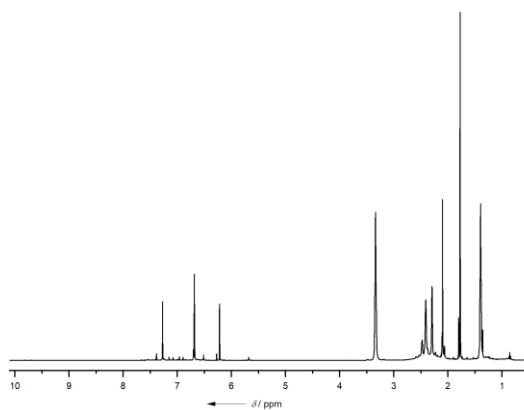
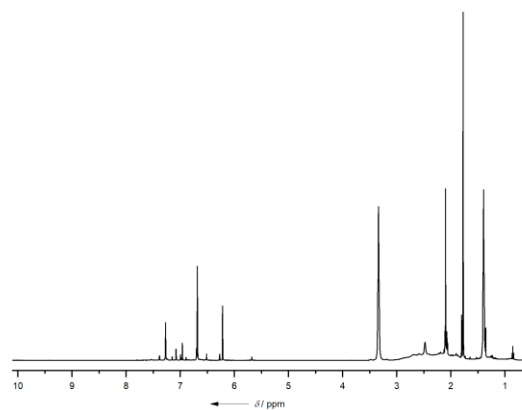
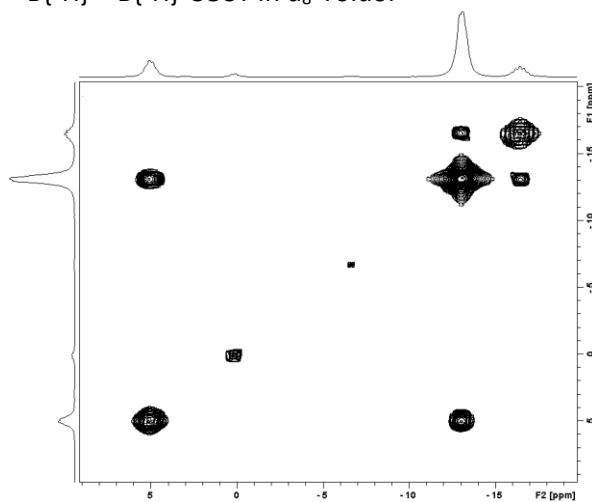
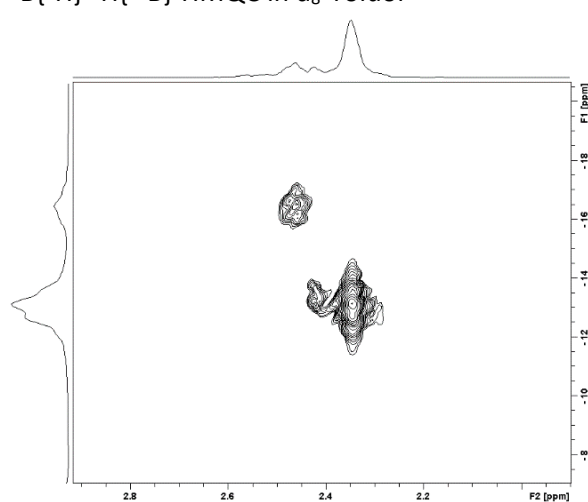
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -Toluol

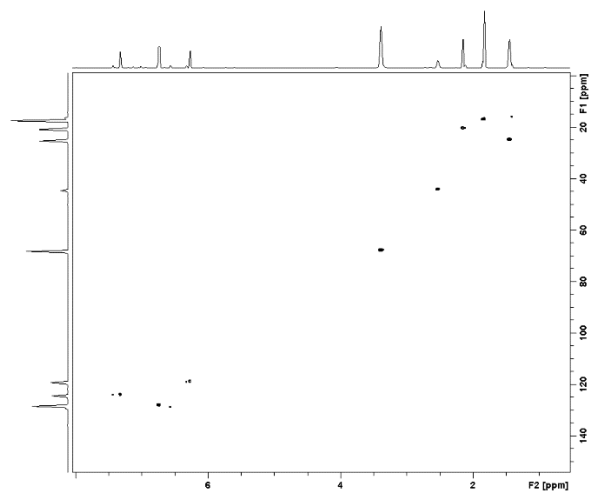
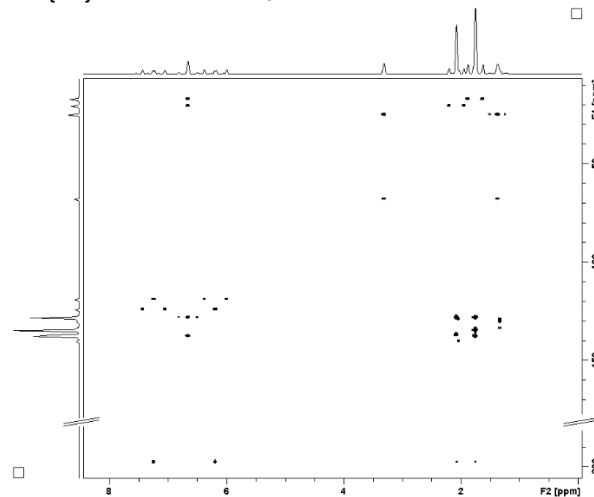
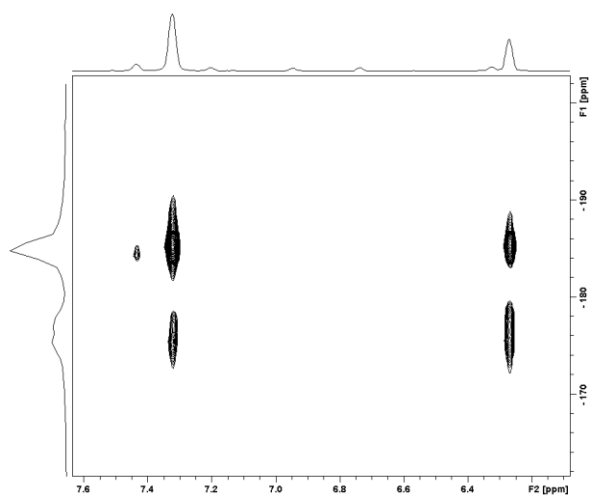


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_8 -Toluol $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol ^{15}N - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol

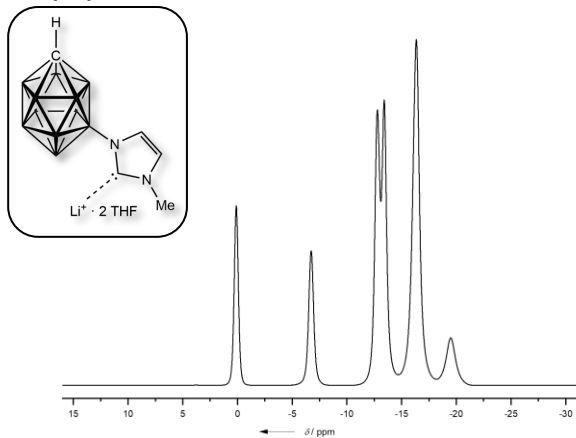
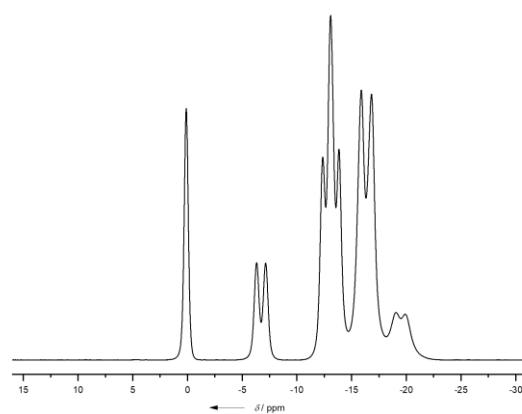
Li[12-(3-Mesitylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$]-3THF als Gemisch mit dem 7-Isomer

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol ^{11}B -NMR in d_8 -Toluol

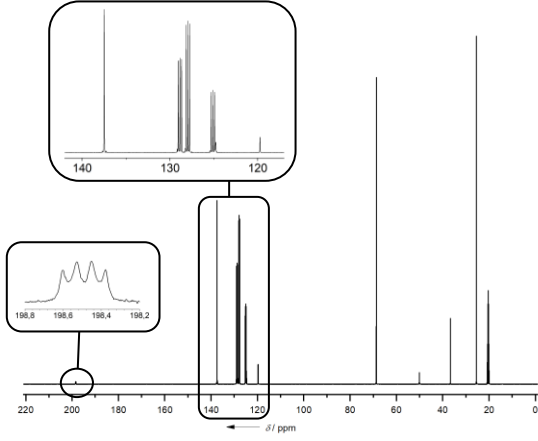
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol ^7Li -NMR in d_8 -Toluol $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -Toluol ^1H -NMR in d_8 -Toluol $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -Toluol $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -Toluol

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_8 -Toluol $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol ^{15}N - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol

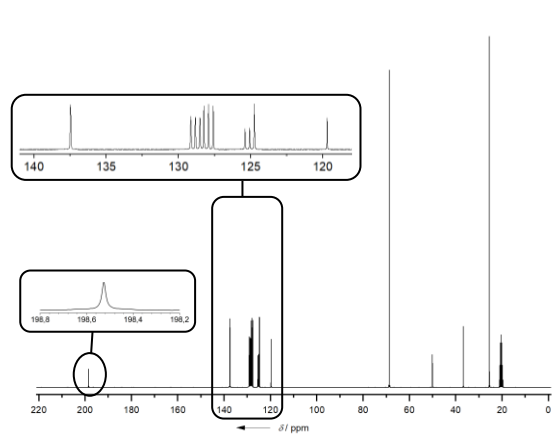
Li[7-(3-Methylimidazol-2-yliden-1-yl)-*closo*-1- $\text{CB}_{11}\text{H}_{11}$] $\cdot 2\text{THF}$

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol ^{11}B -NMR in d_8 -Toluol

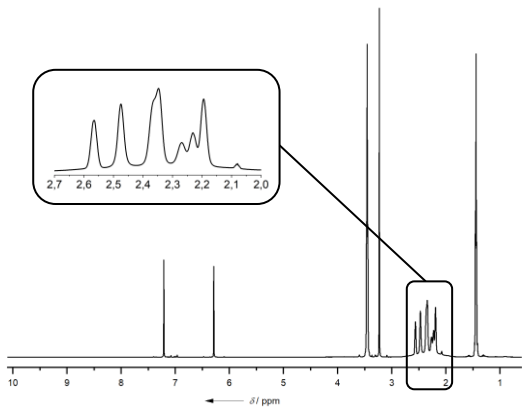
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



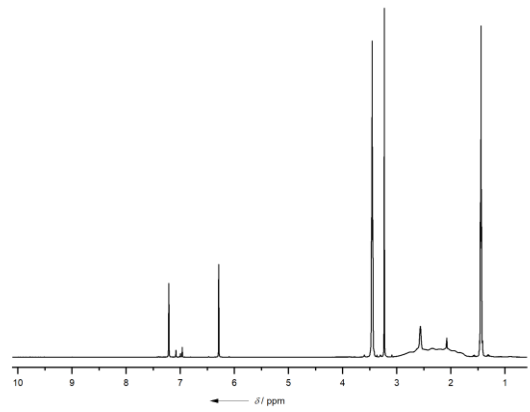
$^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



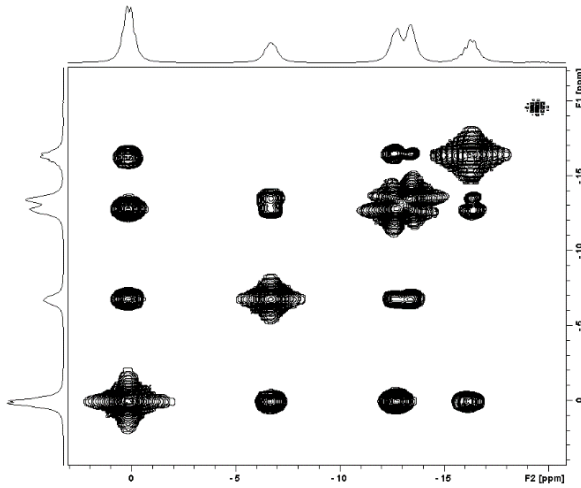
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -Toluol



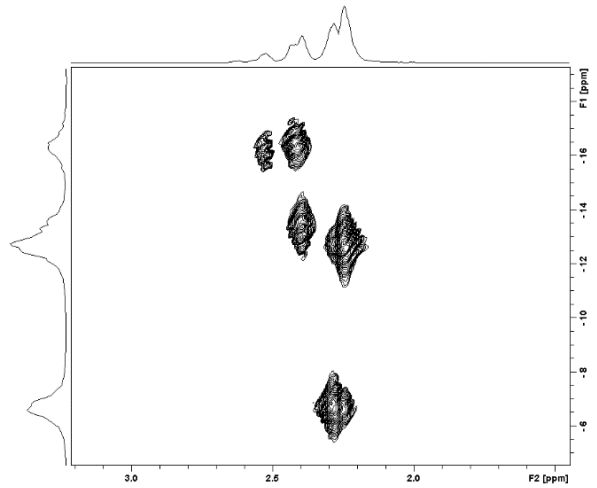
^1H -NMR in d_8 -Toluol

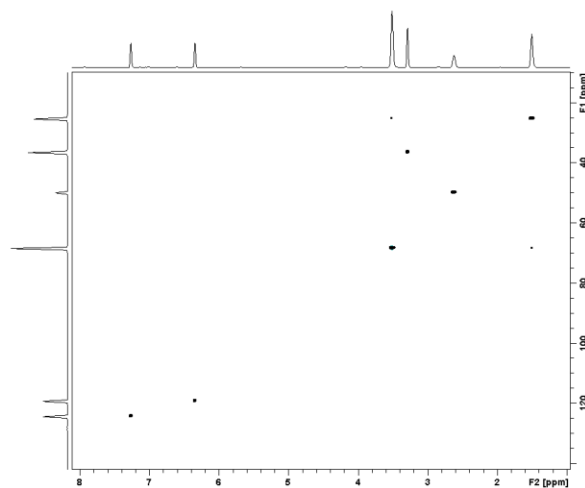
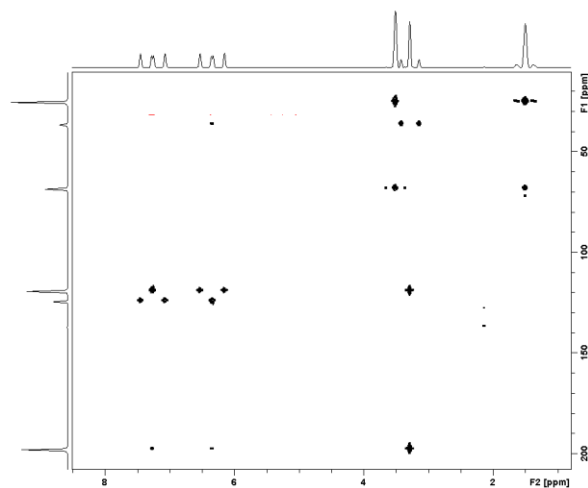
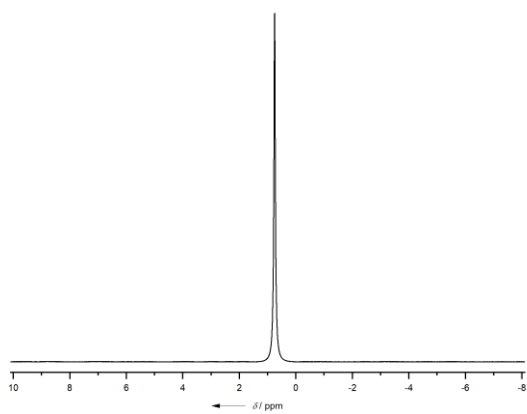
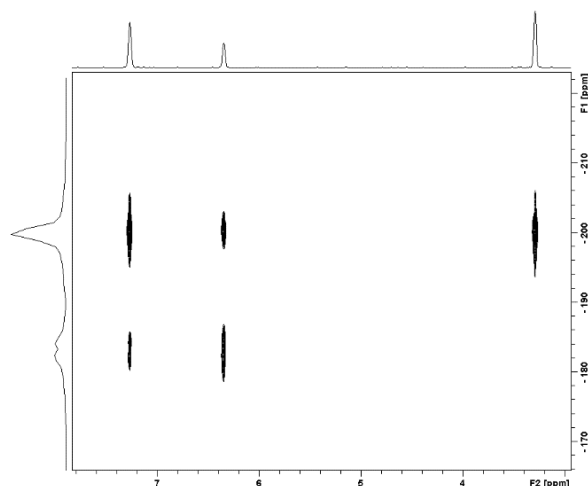
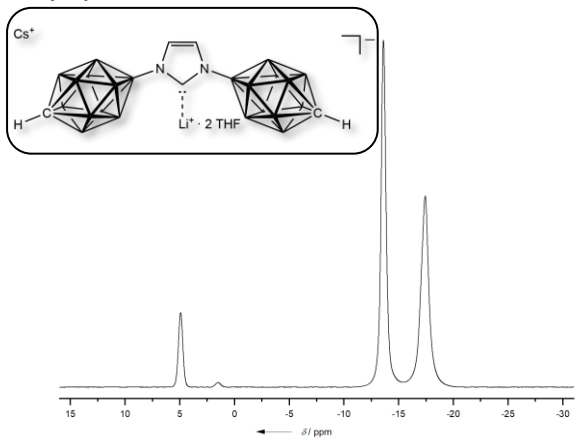
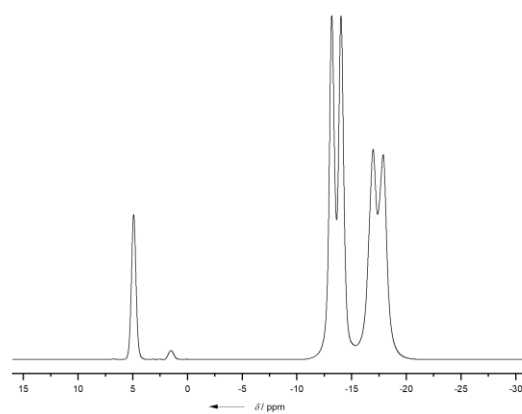


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -Toluol

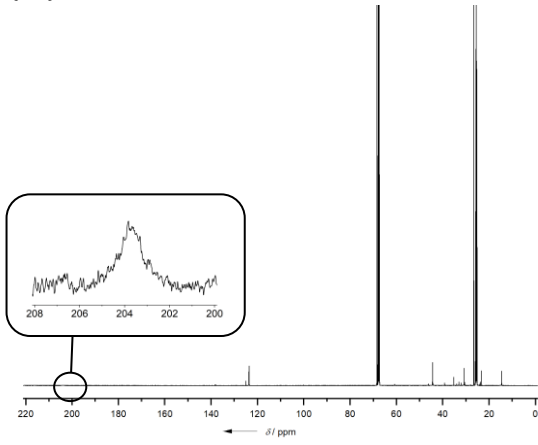


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -Toluol

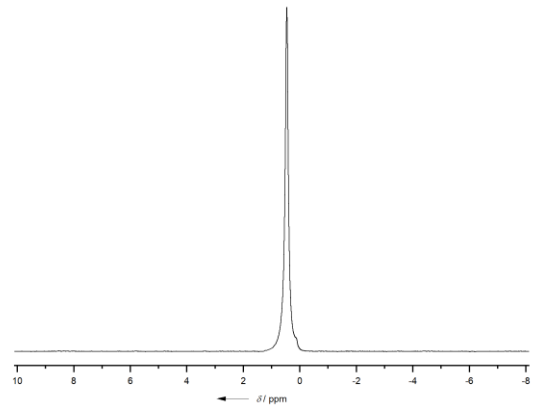


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_8 -Toluol $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol ^7Li -NMR in d_8 -Toluol ^{15}N - ^1H -HMBC in d_8 -Toluol**CsLi[1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yliden]·2THF** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -THF ^{11}B -NMR in d_8 -THF

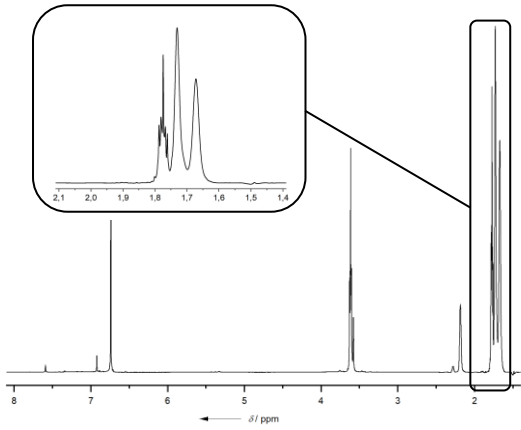
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -THF



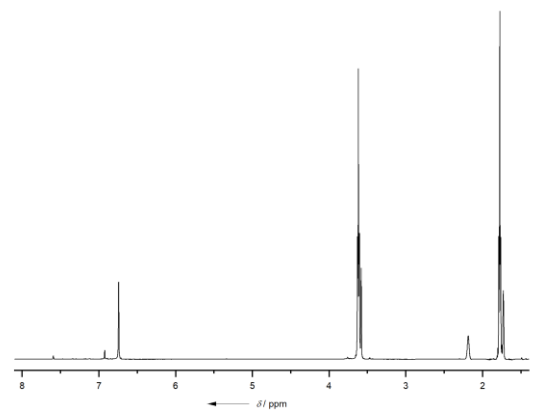
^7Li -NMR in d_8 -THF



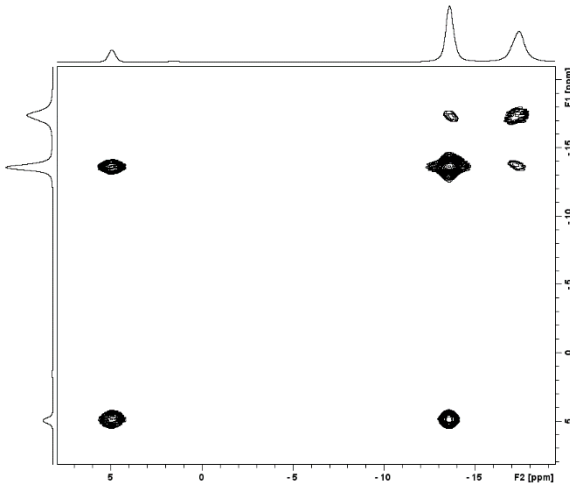
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -THF



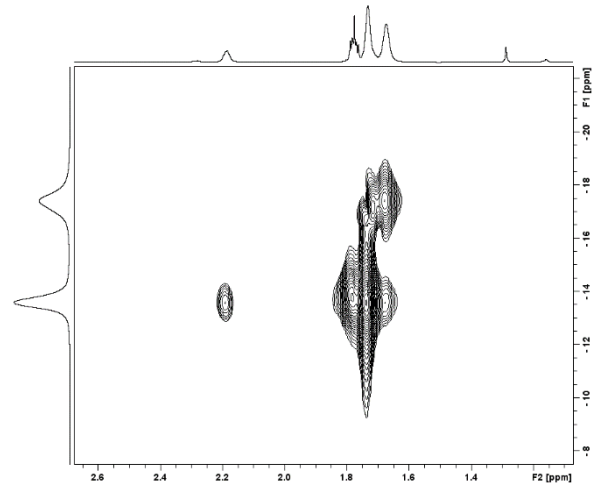
^1H -NMR in d_8 -THF

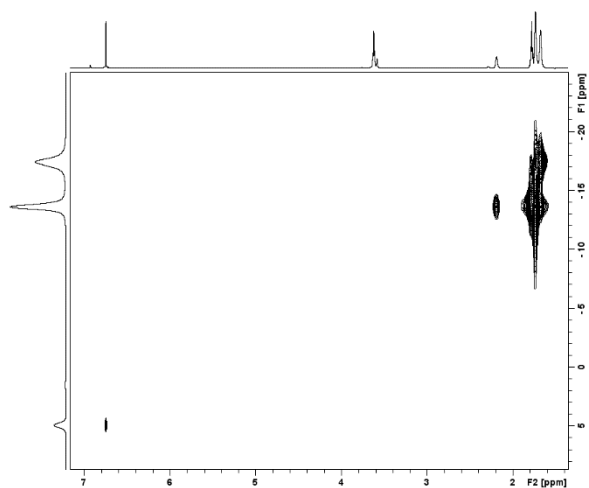
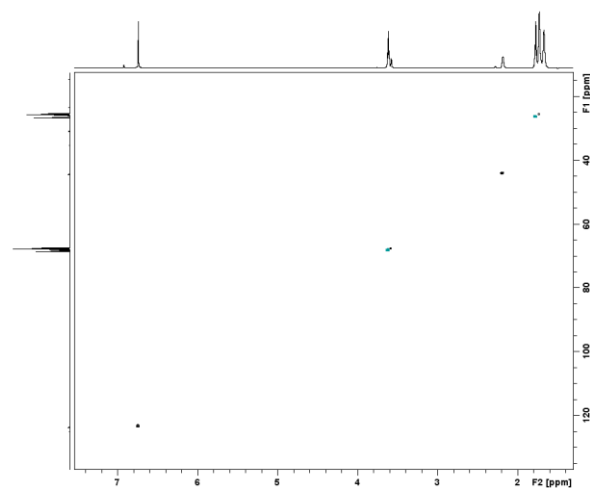
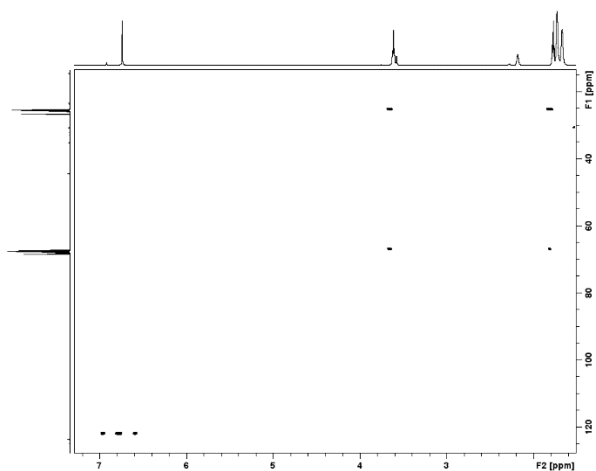
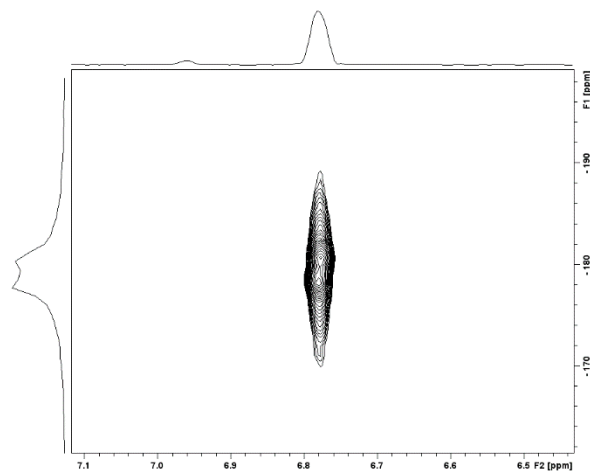


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -THF

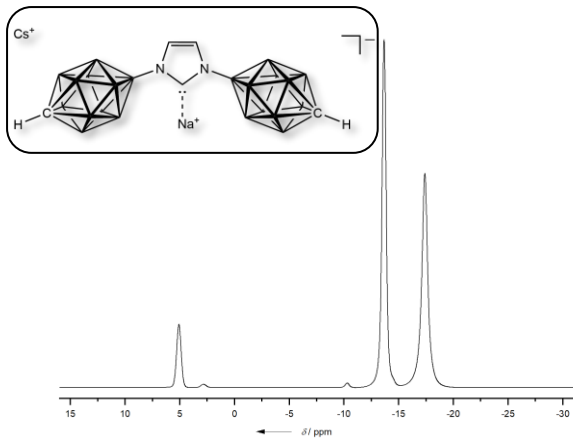
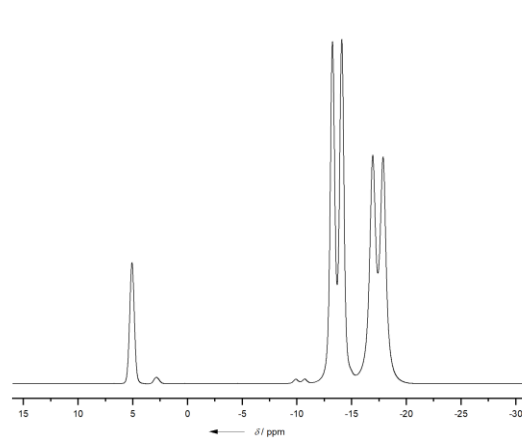


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -THF

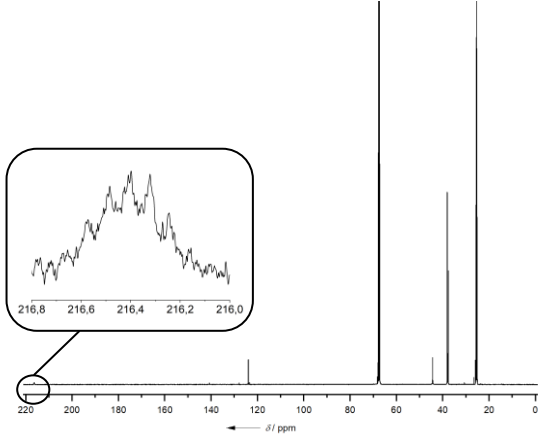


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_8\text{-THF}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_8\text{-THF}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_8\text{-THF}$  $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_8\text{-THF}$ 

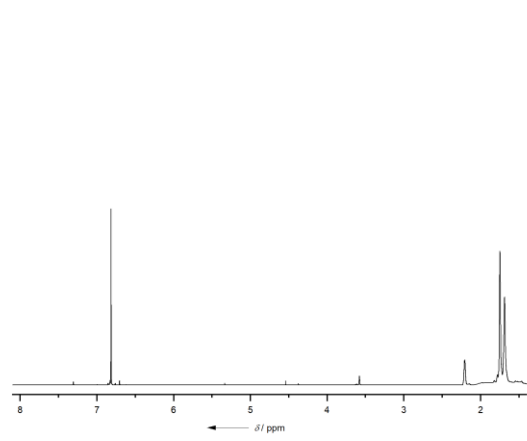
CsNa[1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol-2-yliden]

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR in } d_8\text{-THF}$  $^{11}\text{B}\text{-NMR in } d_8\text{-THF}$ 

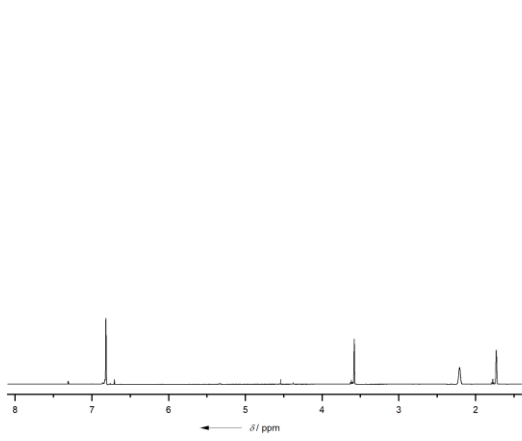
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -THF



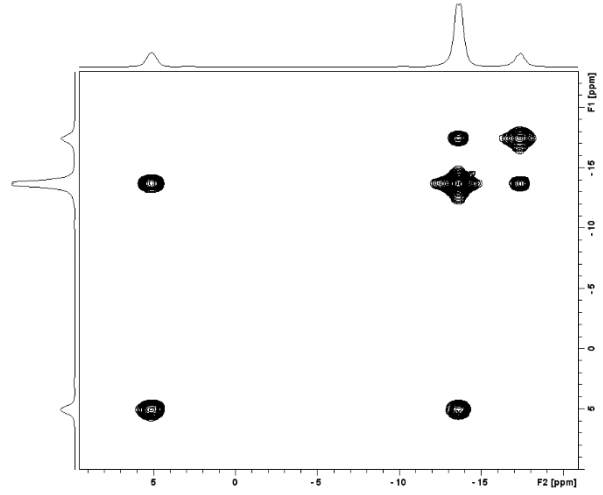
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -THF



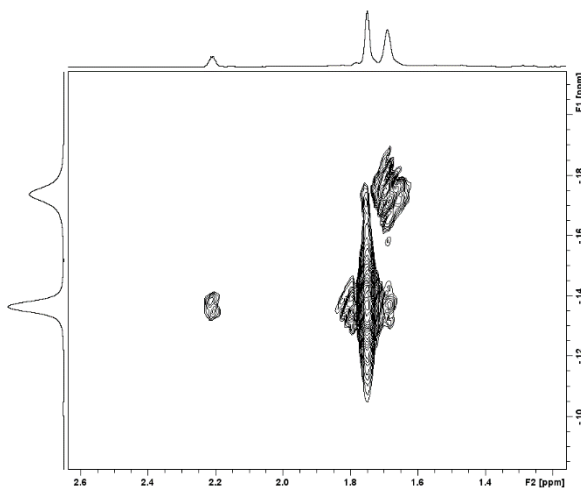
^1H -NMR in d_8 -THF



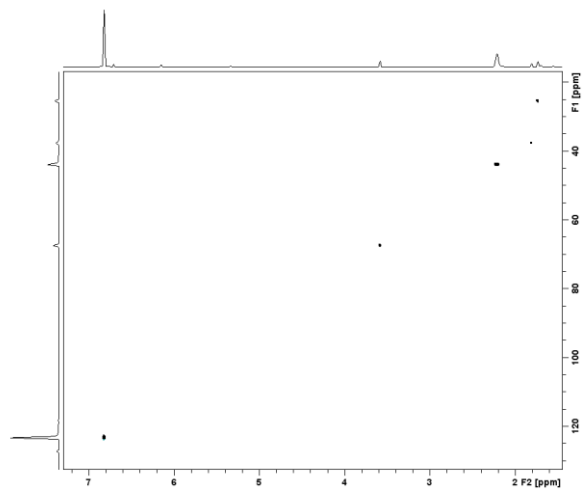
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -THF

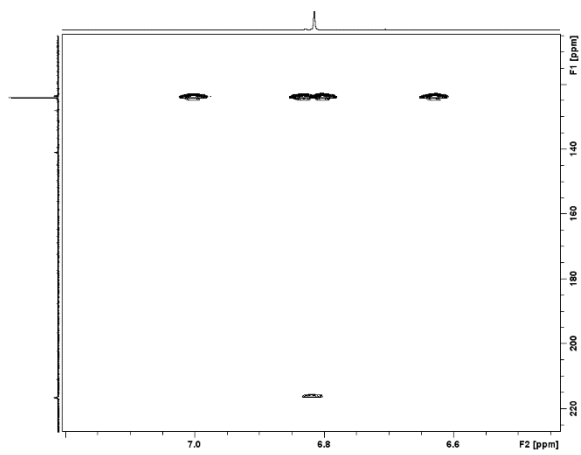
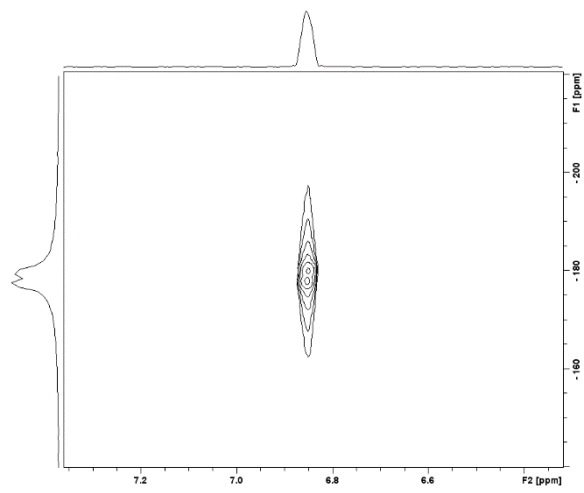


$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -THF



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_8 -THF

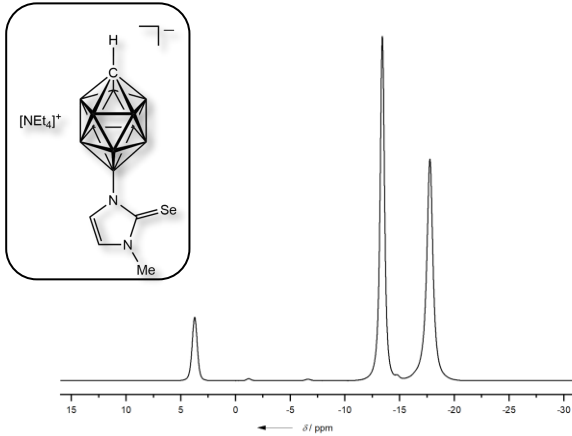


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -THF $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -THF

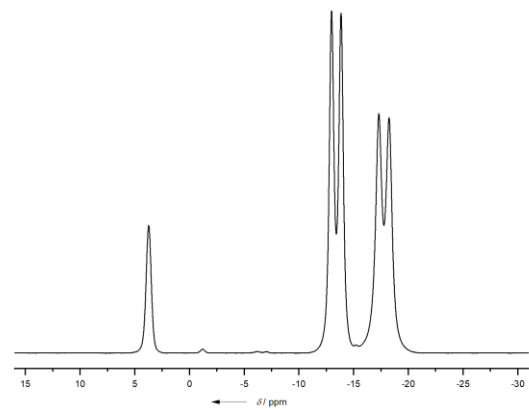
9.7 NMR-Spektren von carboranyl-substituierten Carbenkomplexen mit Selen und Gold (I)

[NEt₄][12-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]

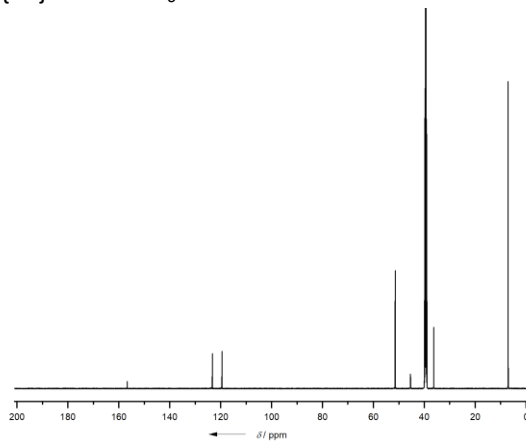
¹¹B{¹H}-NMR in d₆-DMSO



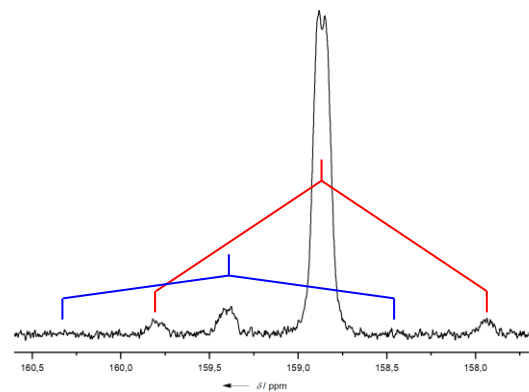
¹¹B-NMR in d₆-DMSO



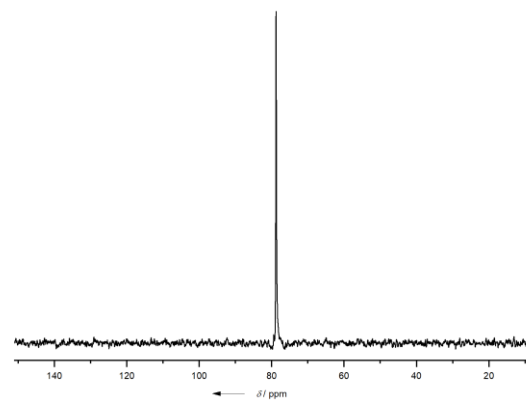
¹³C{¹H}-NMR in d₆-DMSO



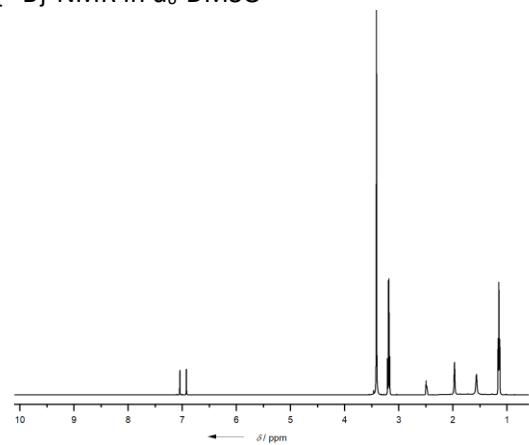
¹³C{¹H}-NMR – ¹J{⁷⁷Se, ¹³C} in d₆-DMSO



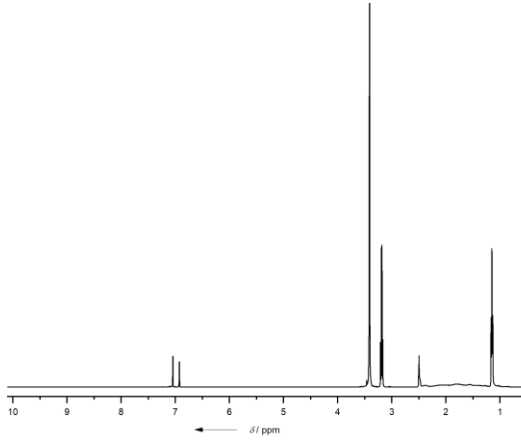
⁷⁷Se-NMR in d₆-DMSO



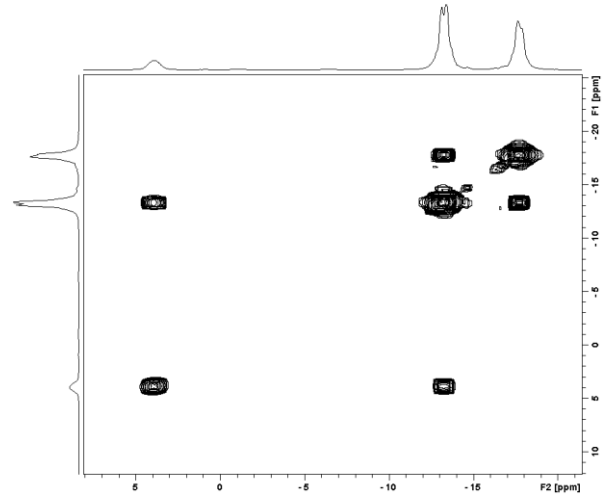
¹H{¹¹B}-NMR in d₆-DMSO



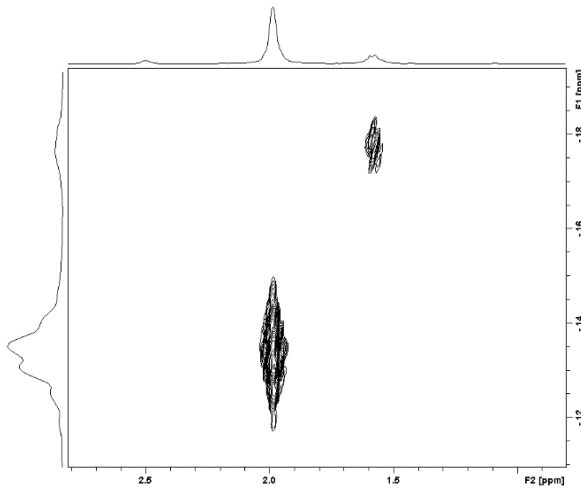
^1H -NMR in d_6 -DMSO



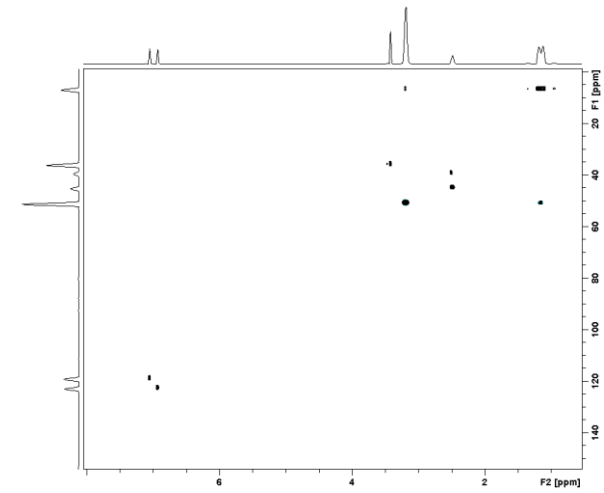
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -DMSO



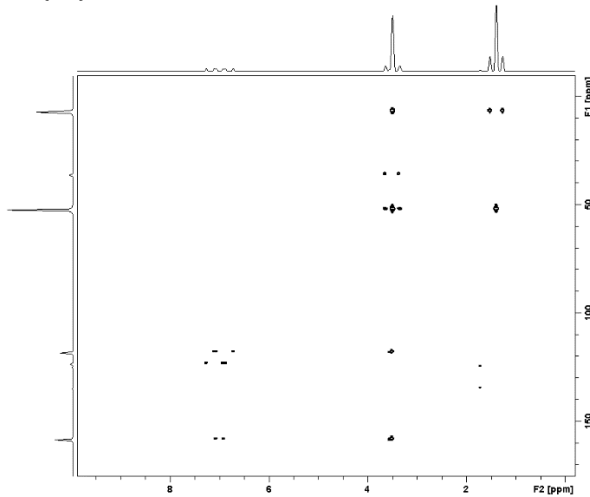
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -DMSO



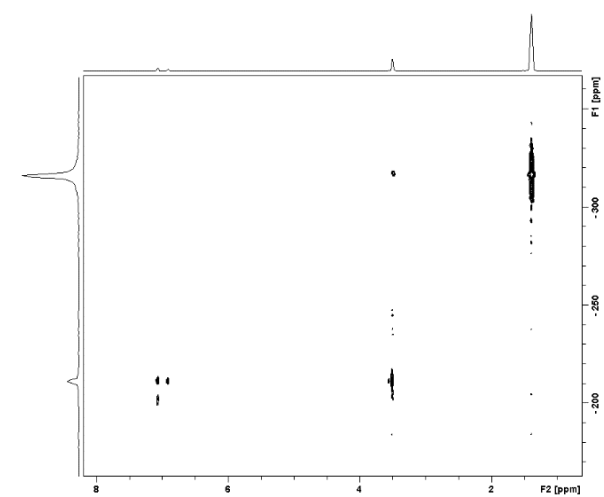
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -DMSO



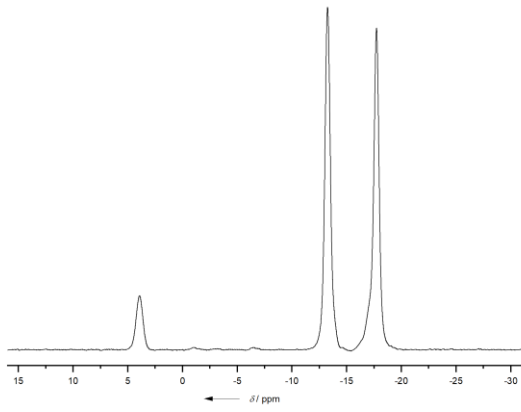
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -DMSO



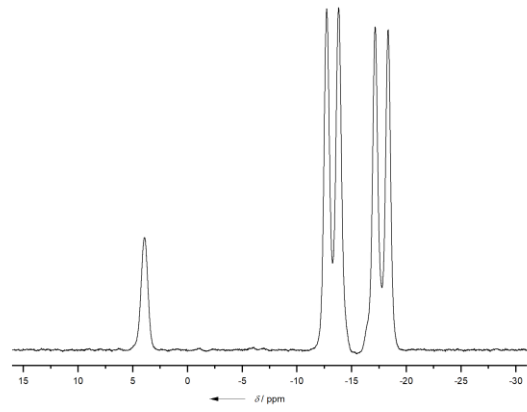
^{15}N - ^1H -HMBC in d_6 -DMSO



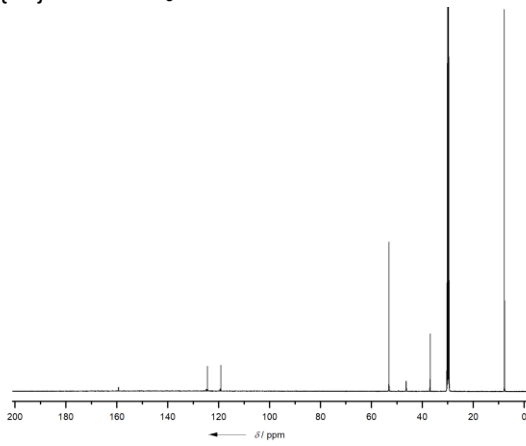
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



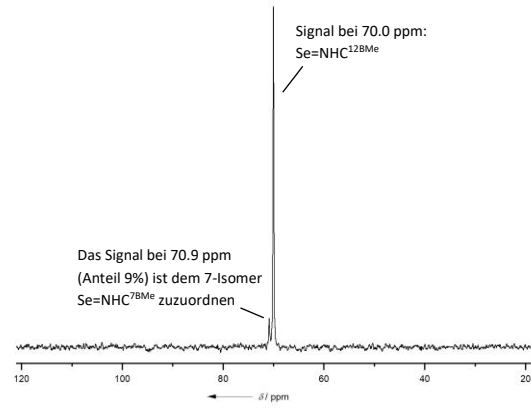
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



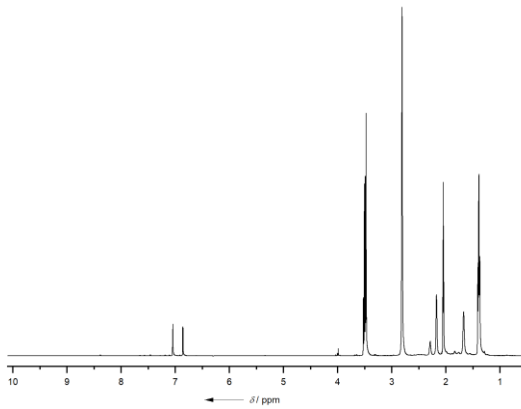
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



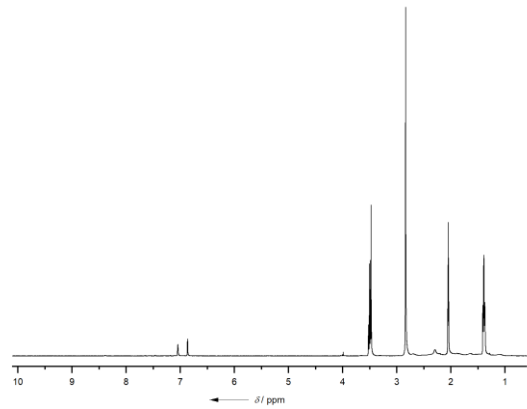
^{77}Se -NMR in d_6 -Aceton

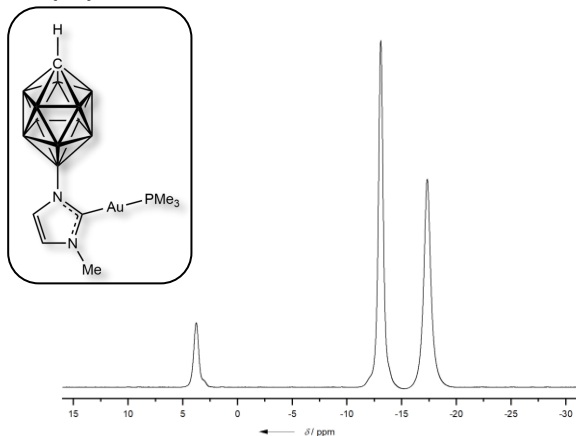
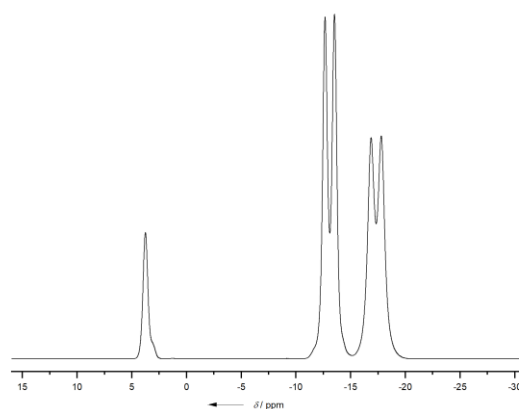
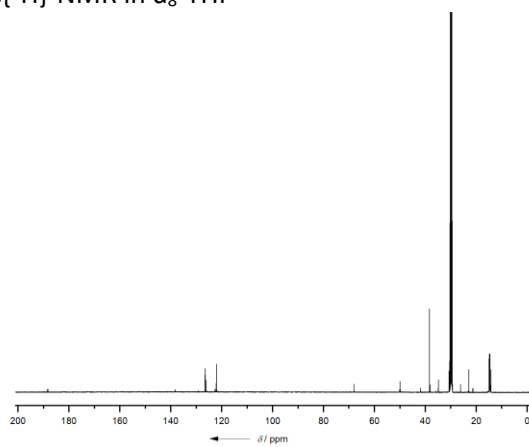
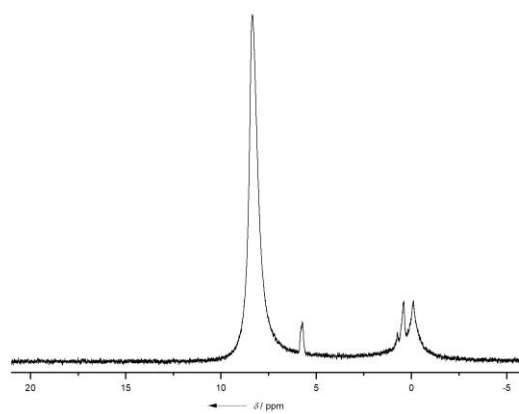
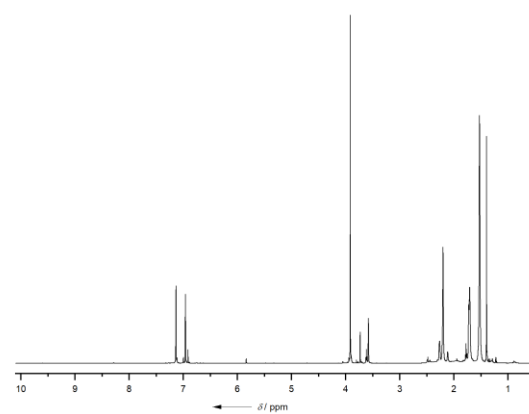
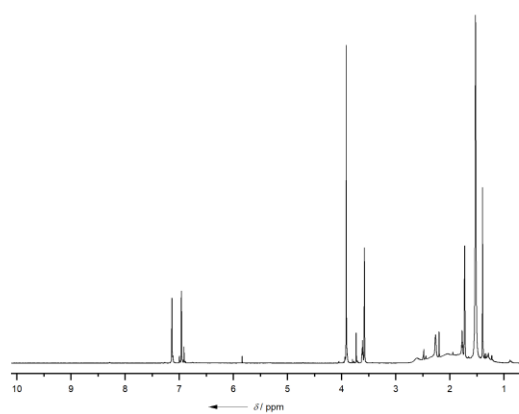


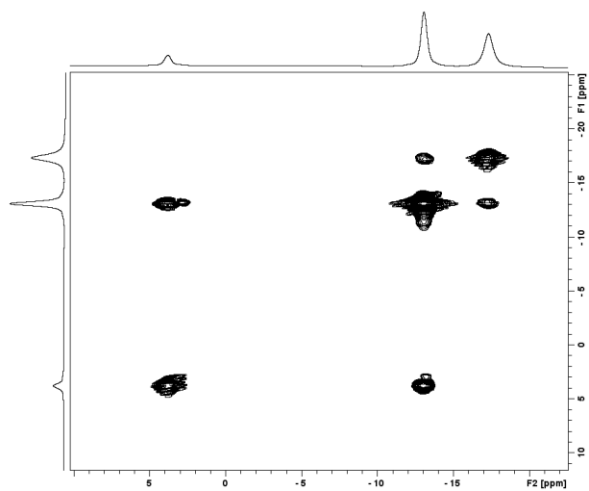
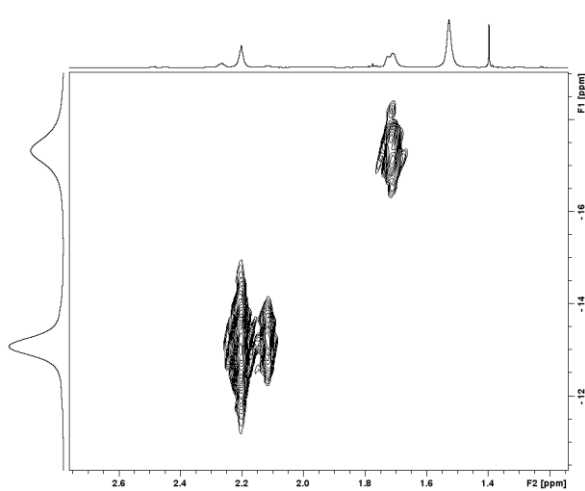
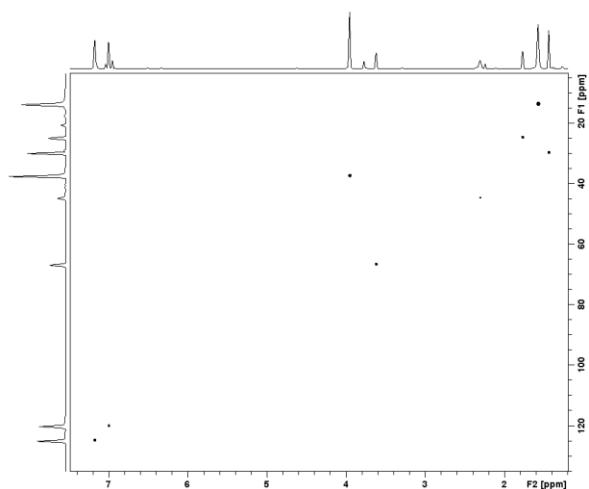
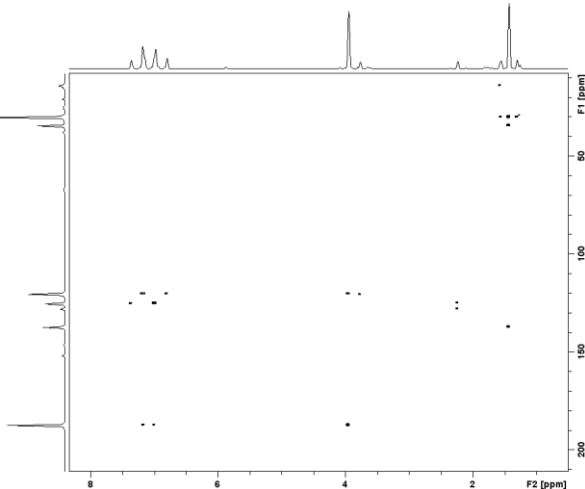
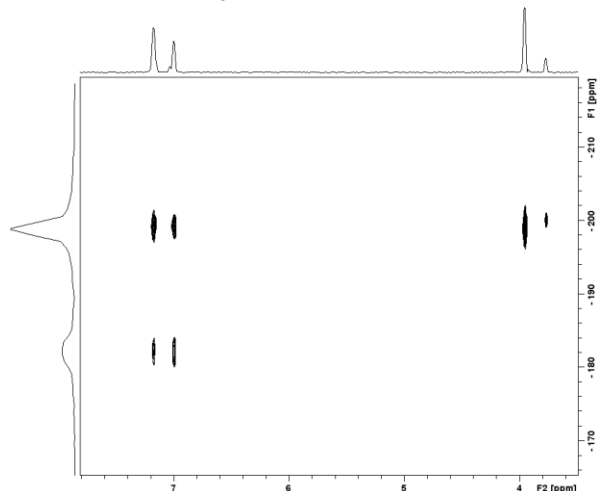
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



^1H -NMR in d_6 -Aceton

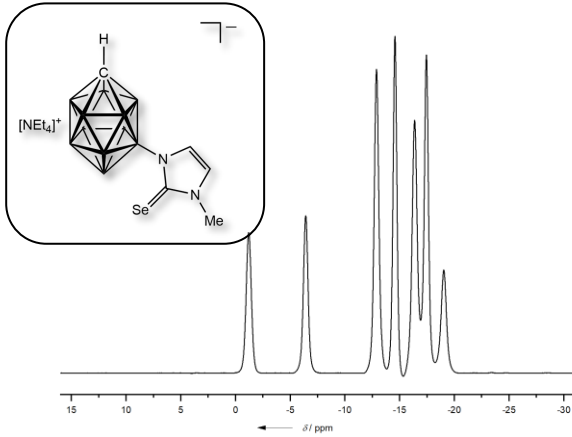


12-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁**¹¹B{¹H}-NMR in d₈-THF****¹¹B-NMR in d₈-THF****¹³C{¹H}-NMR in d₈-THF****¹³P-NMR in d₈-THF****¹H{¹¹B}-NMR in d₈-THF****¹H-NMR in d₈-THF**

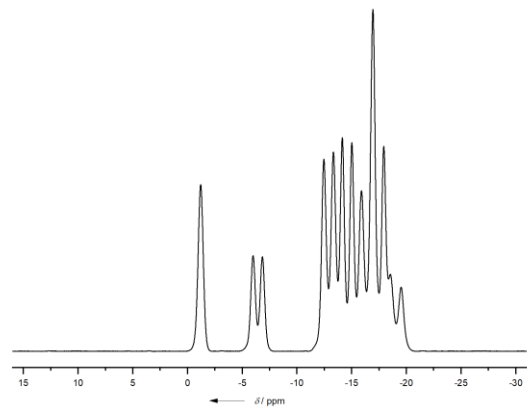
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY in } d_8\text{-THF}$  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_8\text{-THF}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_8\text{-THF}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_8\text{-THF}$  $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_8\text{-THF}$ 

[NEt₄][7-(3-Methyl-2-selenoimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]

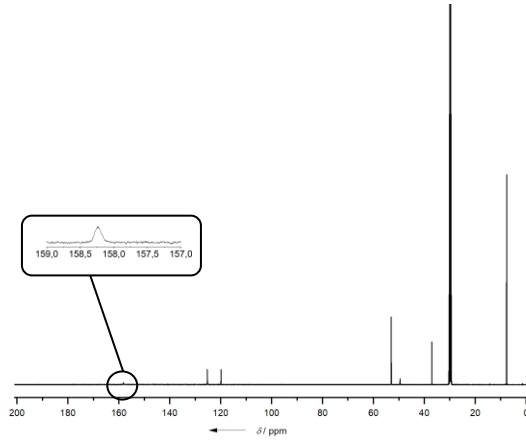
¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton



¹¹B-NMR in d₆-Aceton



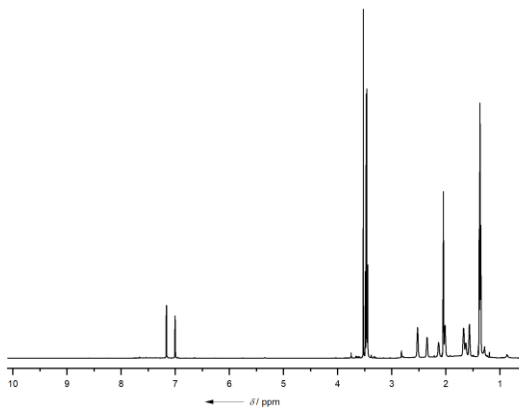
¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton



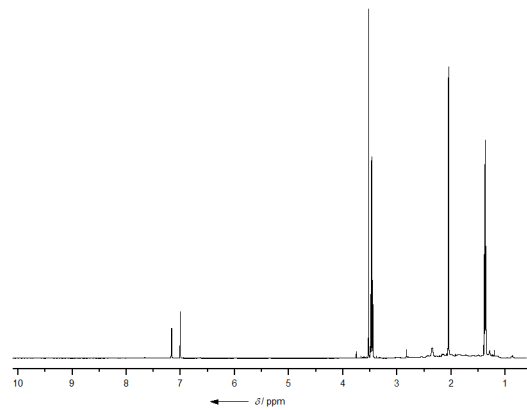
⁷⁷Se-NMR in d₆-Aceton

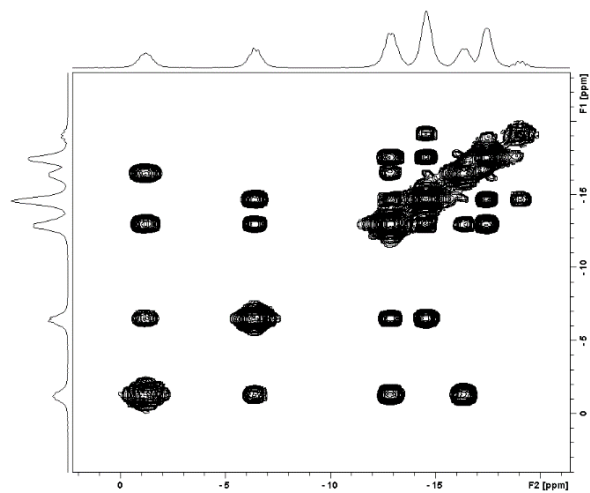
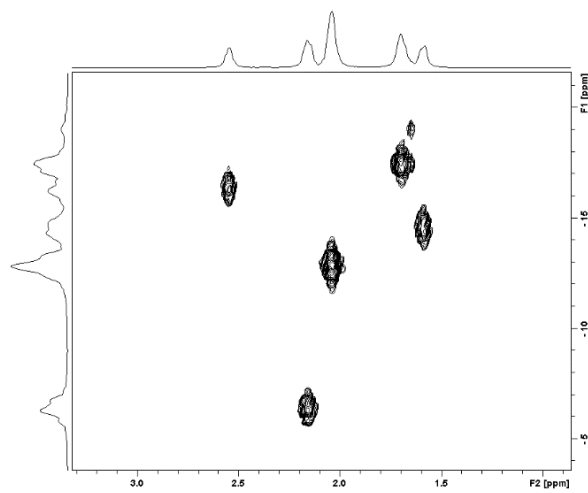
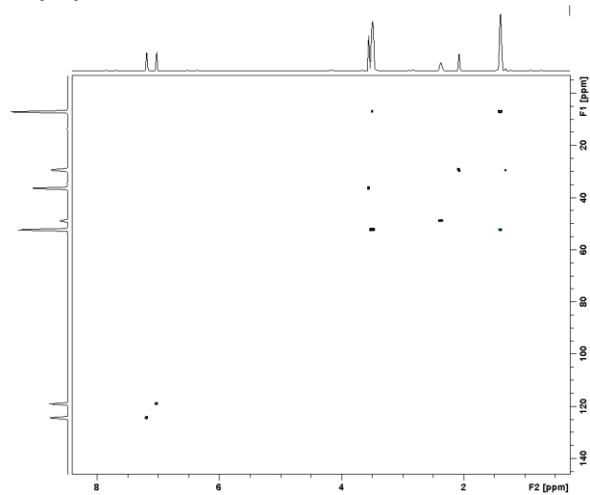
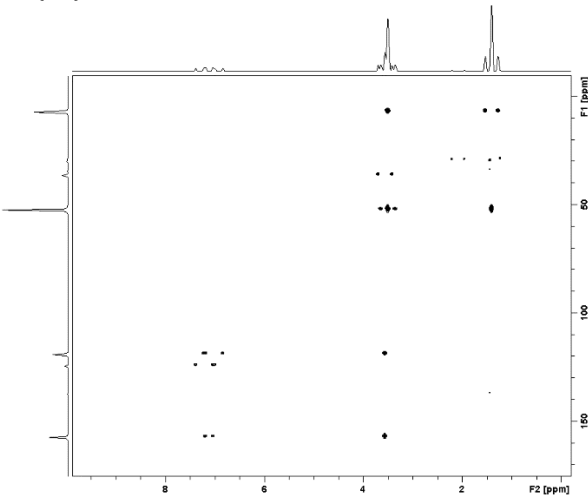
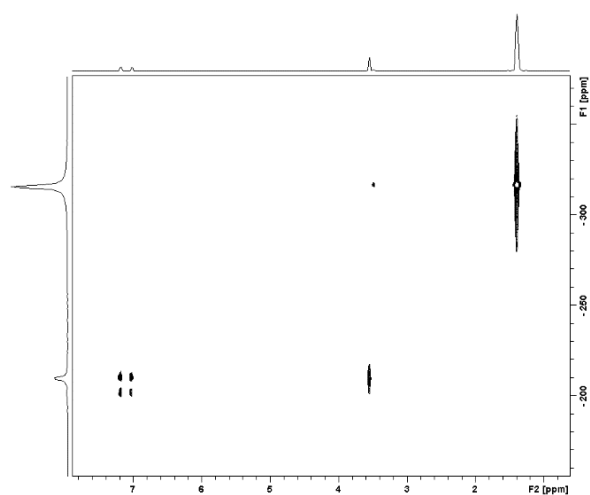
Kein Signal detektiert.
Beim Isomerengemisch aus 7- und 12-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wird das Signal bei 70.9 ppm beobachtet.

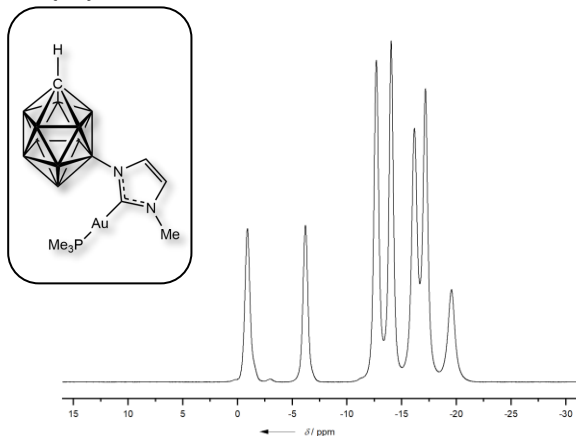
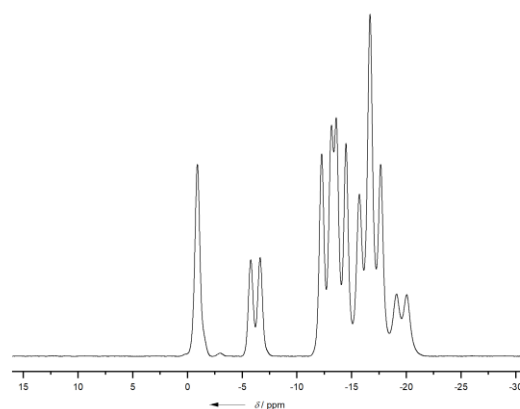
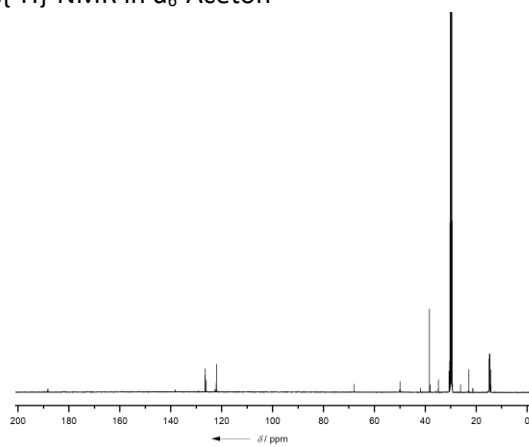
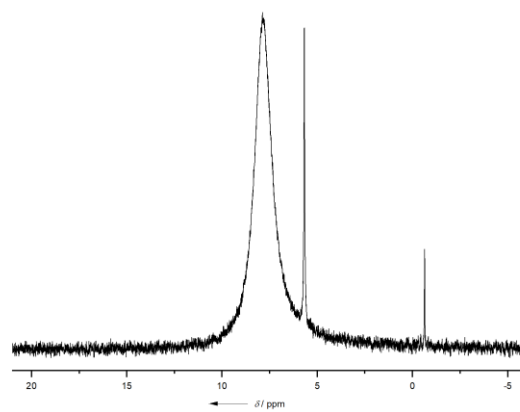
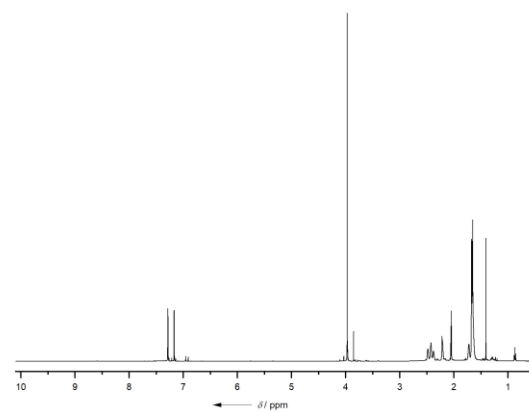
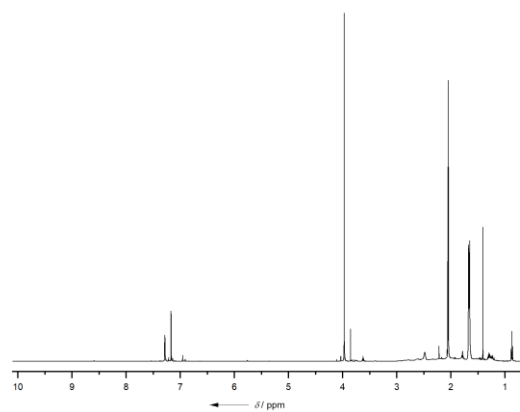
¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton

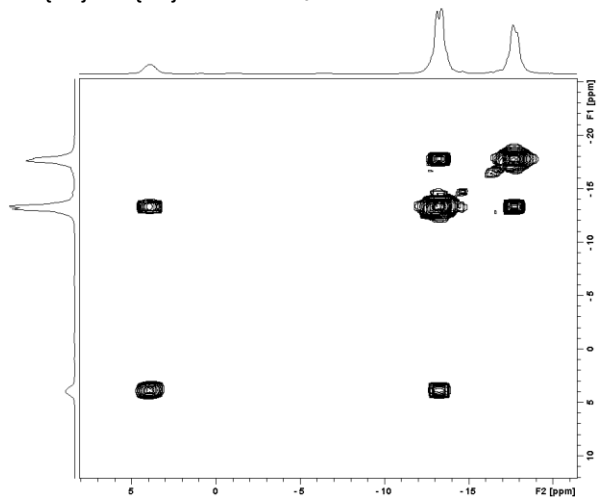
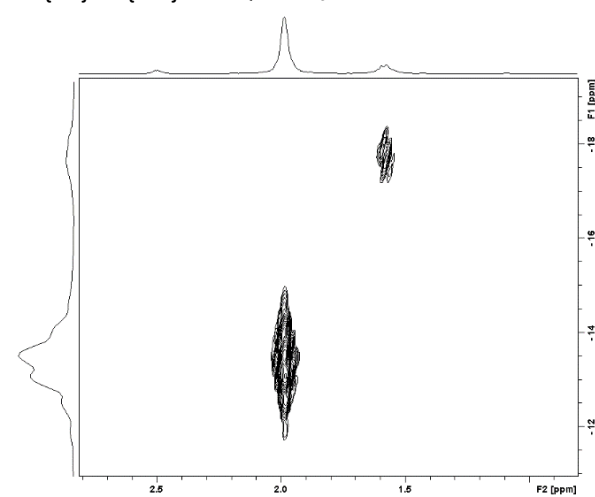
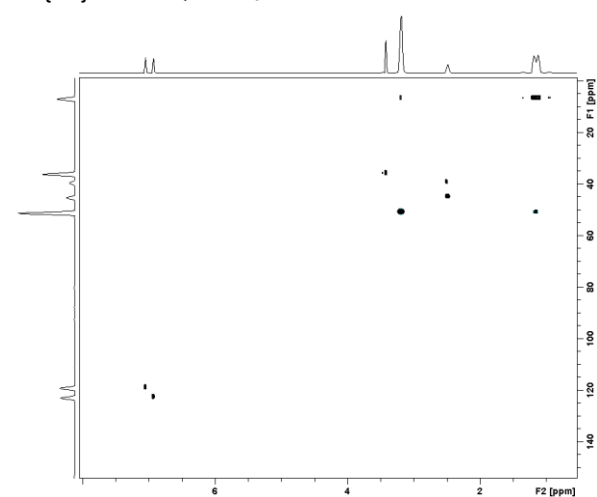
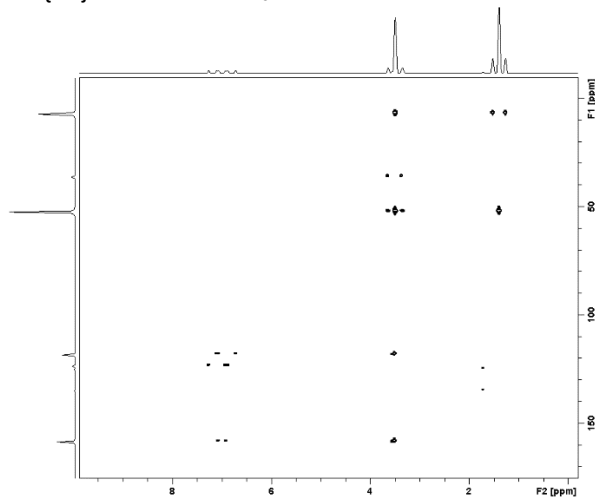
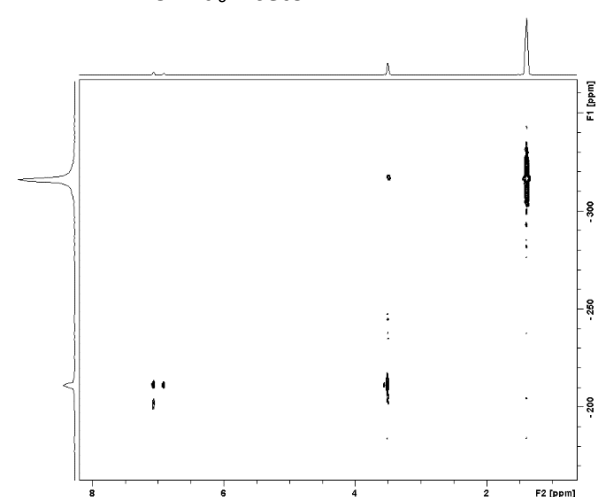


¹H-NMR in d₆-Aceton



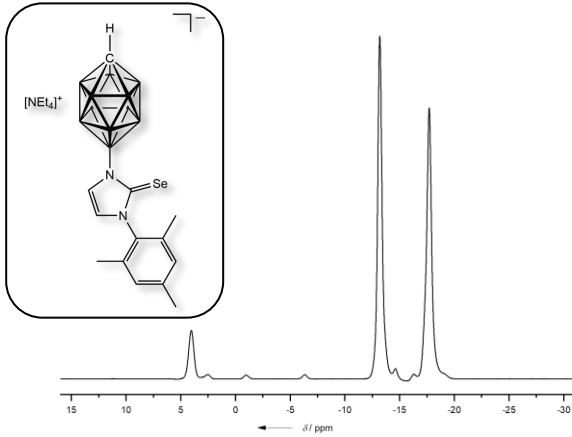
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$ 

7-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton¹¹B-NMR in d₆-Aceton¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton¹³P-NMR in d₆-Aceton¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton¹H-NMR in d₆-Aceton

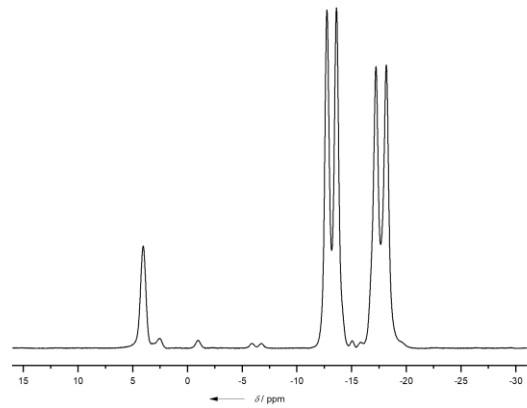
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY}$ in $d_6\text{-Aceton}$  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC}$ in $d_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC}$ in $d_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $d_6\text{-Aceton}$  $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $d_6\text{-Aceton}$ 

[NEt₄][12-(2-Seleno-3-mesitylimidazolyl)-closo-1-CB₁₁H₁₁]

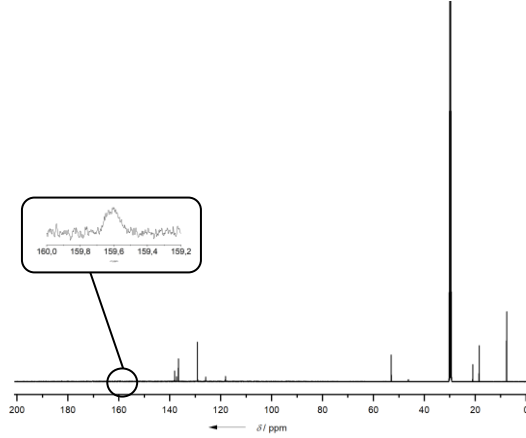
¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton



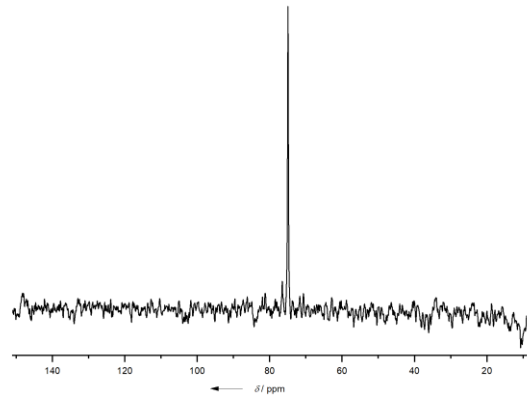
¹¹B-NMR in d₆-Aceton



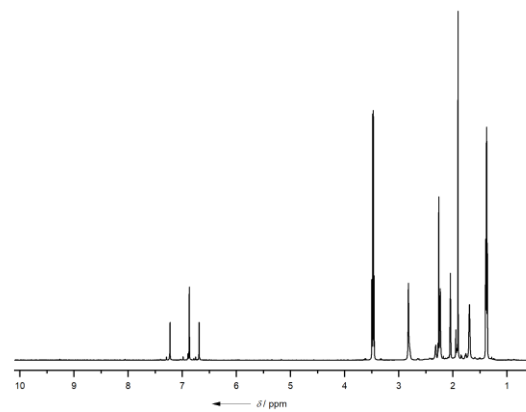
¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton



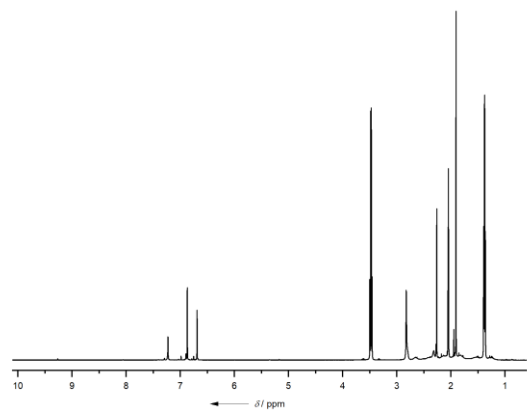
⁷⁷Se-NMR in d₆-Aceton

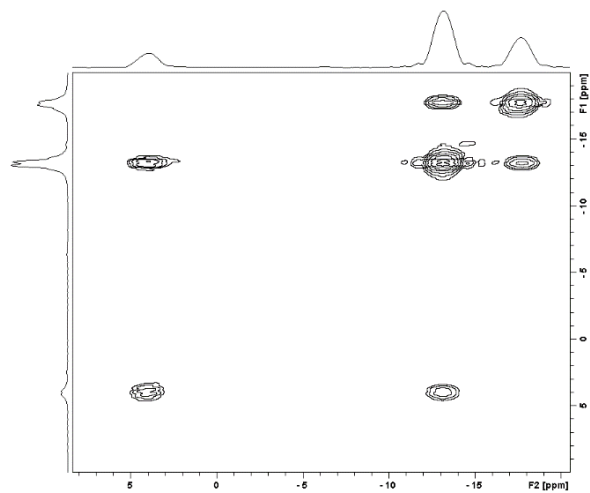
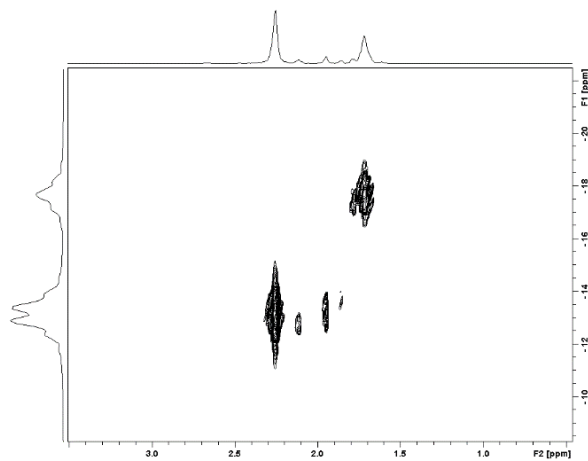
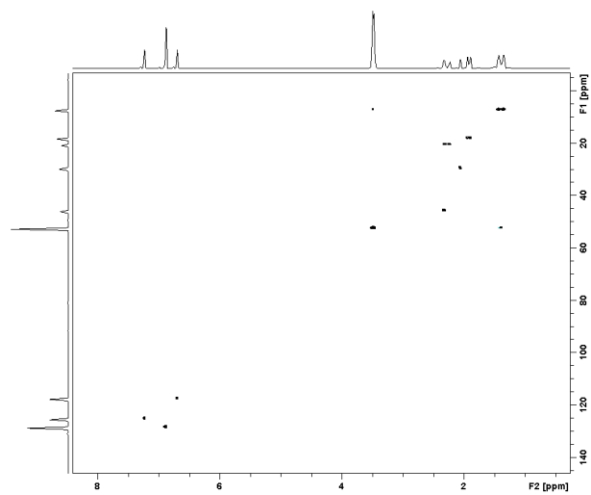
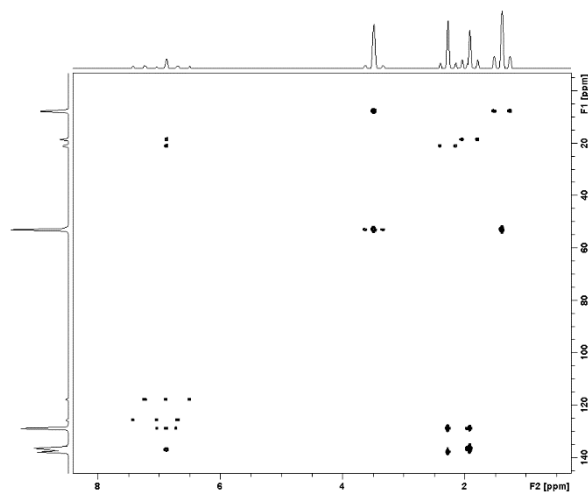
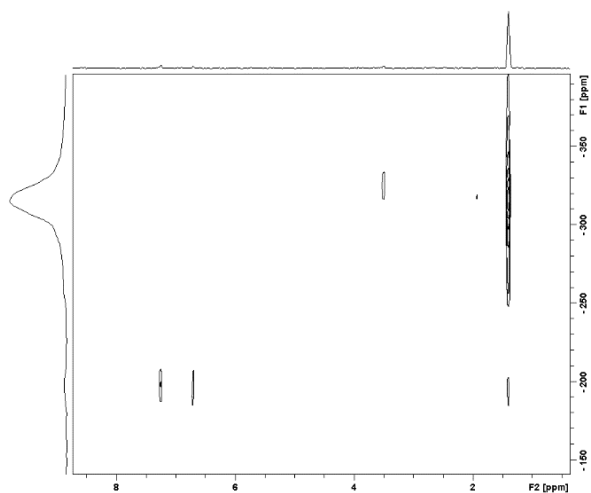


¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton



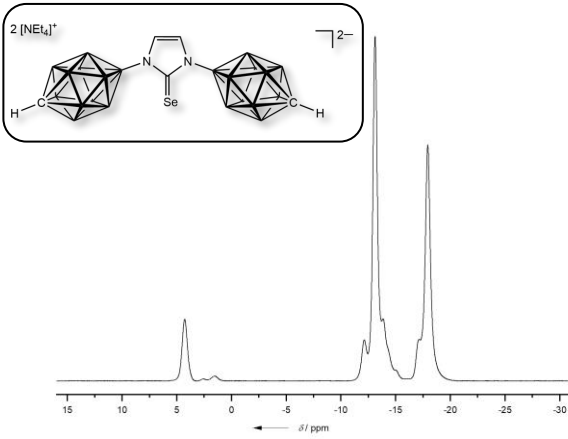
¹H-NMR in d₆-Aceton



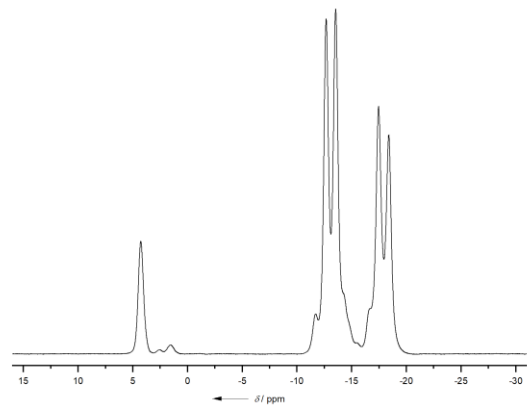
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$ 

[NEt₄]₂[1,3-(Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)-2-selenimidazol)]

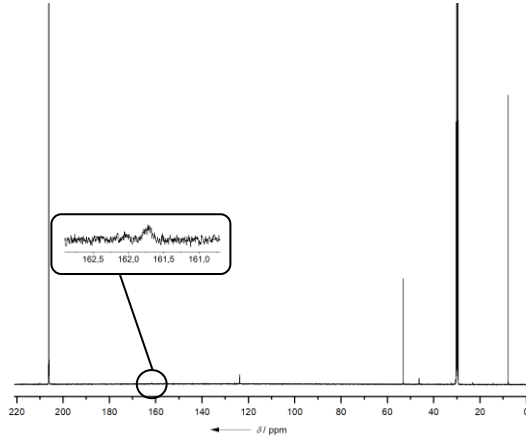
¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton



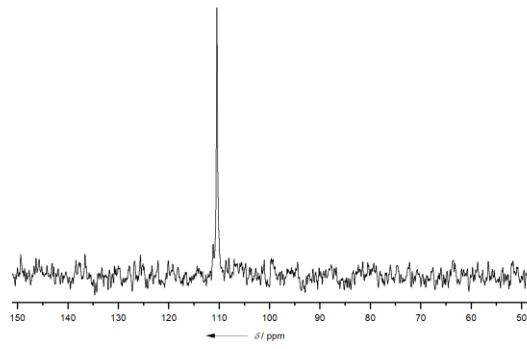
¹¹B-NMR in d₆-Aceton



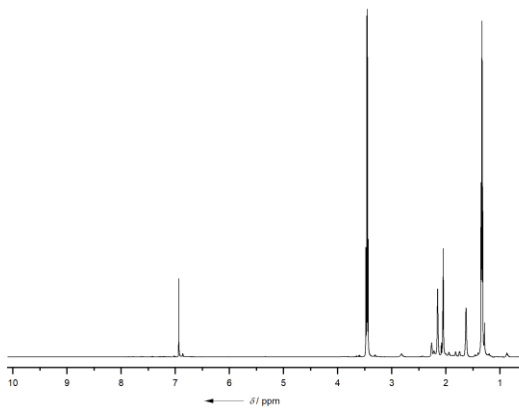
¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton



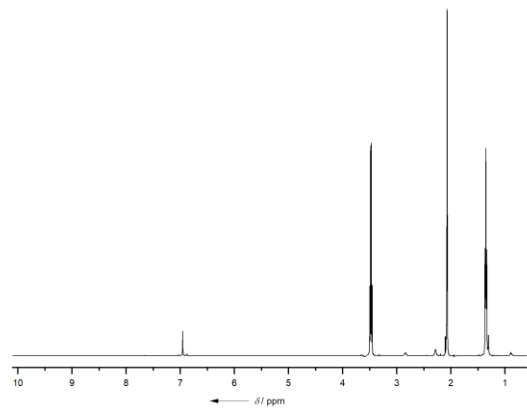
⁷⁷Se-NMR in d₆-Aceton



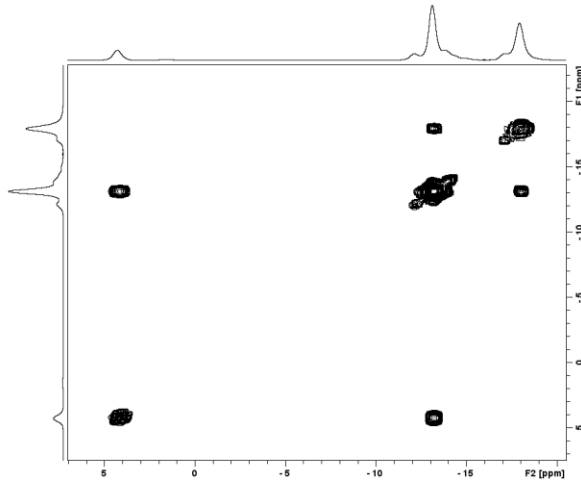
¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton



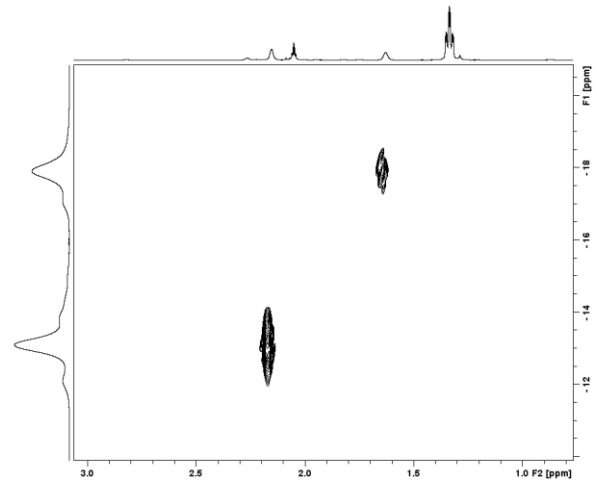
¹H-NMR in d₆-Aceton



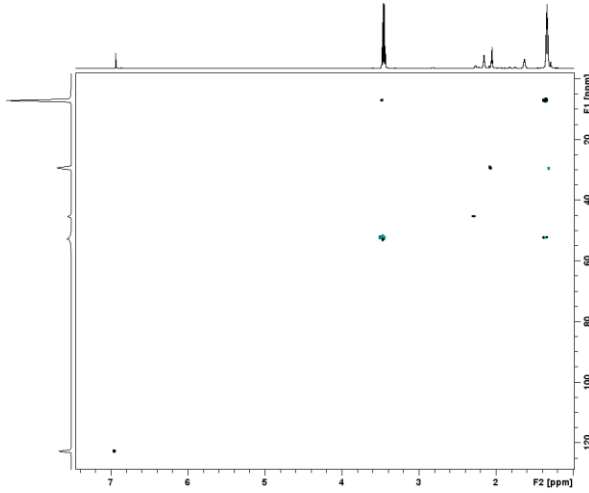
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-COSY}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



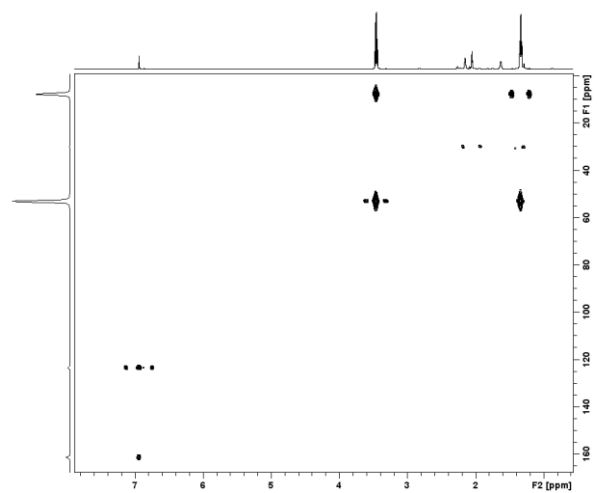
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



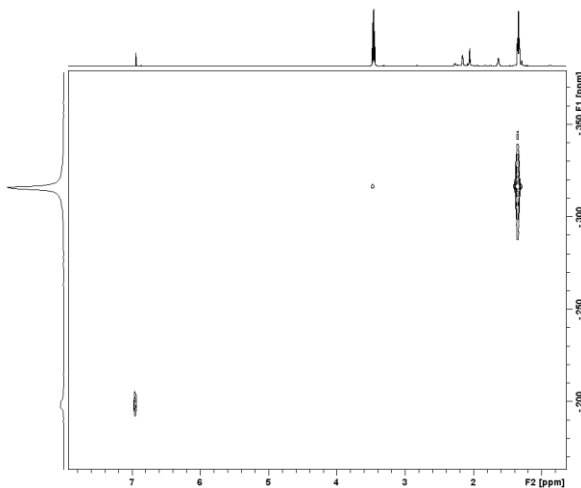
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$

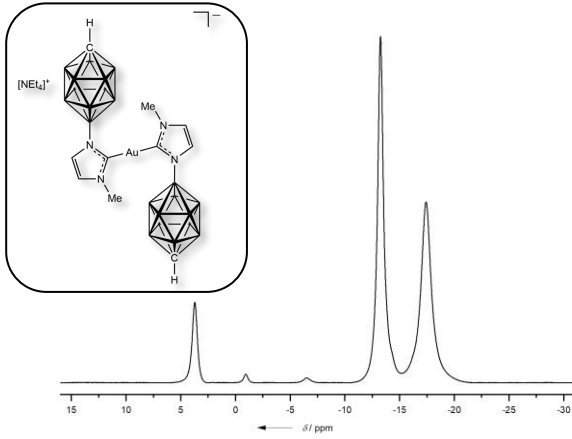


$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$

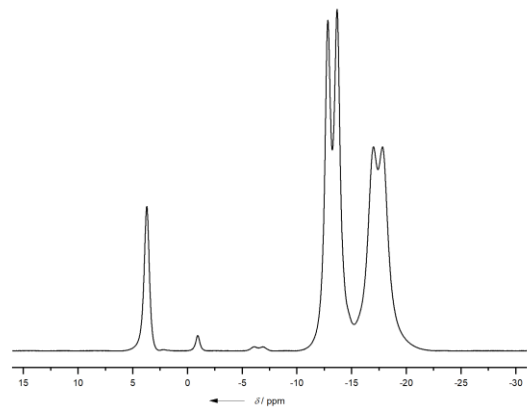


[NEt₄][Bis(1-(*carba-closo*-dodecaboran-12-yl)-3-methylimidazol-2-yl)Au(I)]

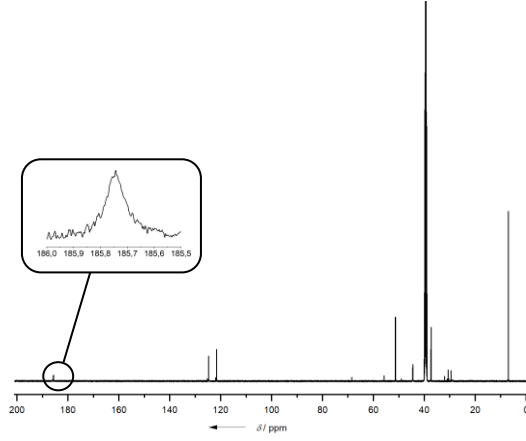
¹¹B{¹H}-NMR in d₆-Aceton



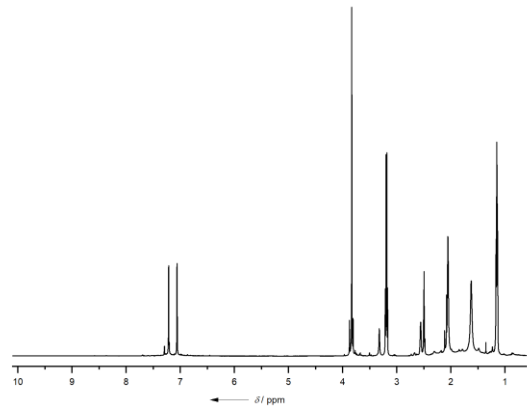
¹¹B-NMR in d₆-Aceton



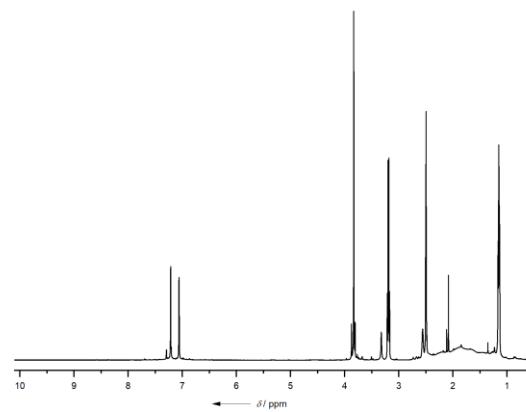
¹³C{¹H}-NMR in d₆-Aceton



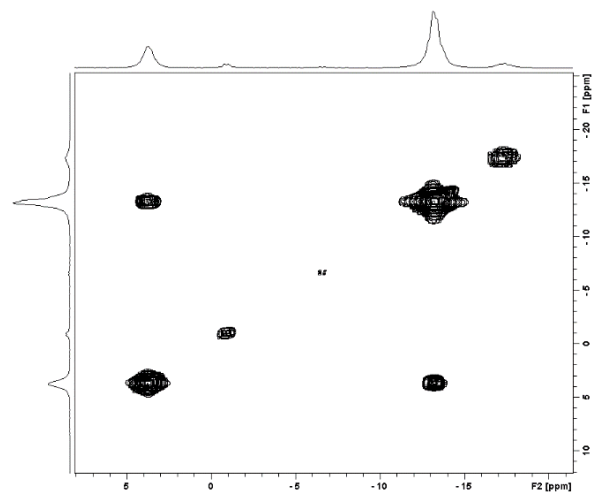
¹H{¹¹B}-NMR in d₆-Aceton

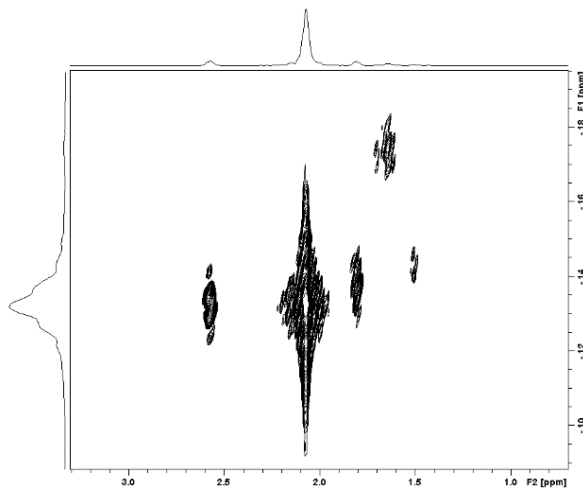
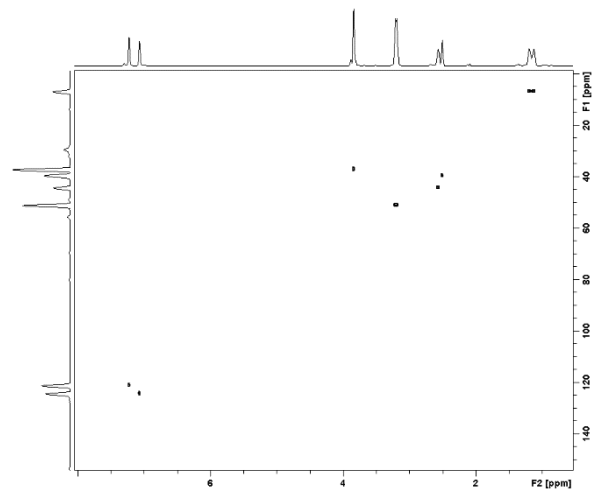
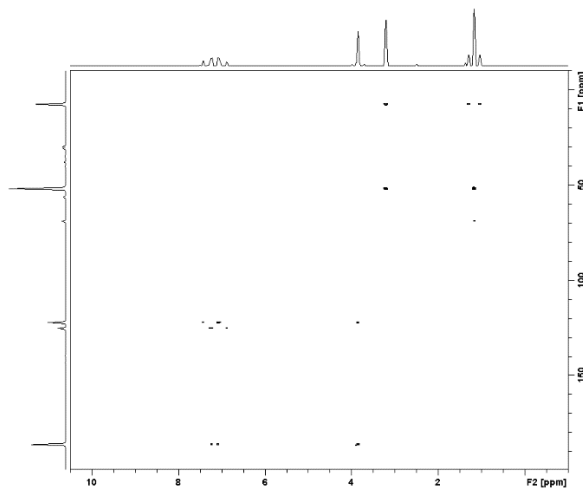
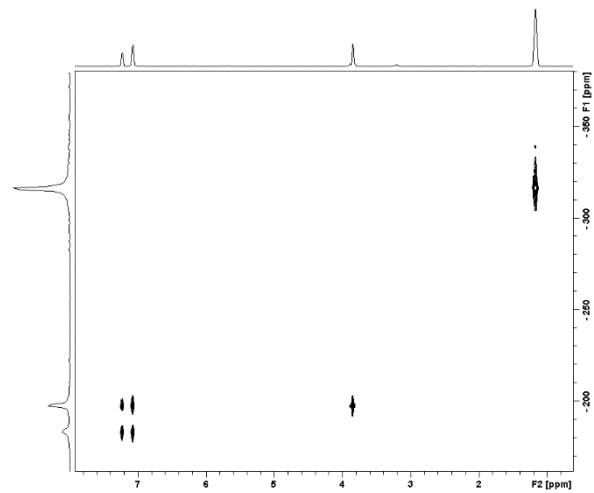


¹H-NMR in d₆-Aceton

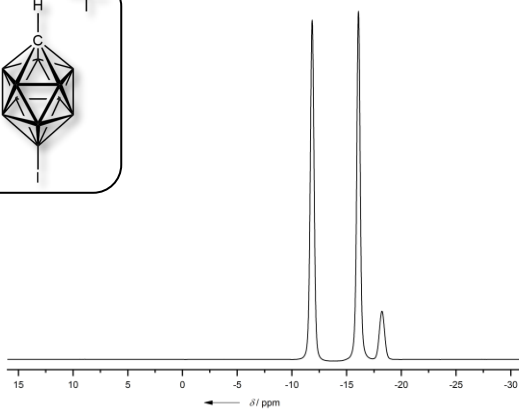
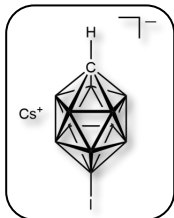
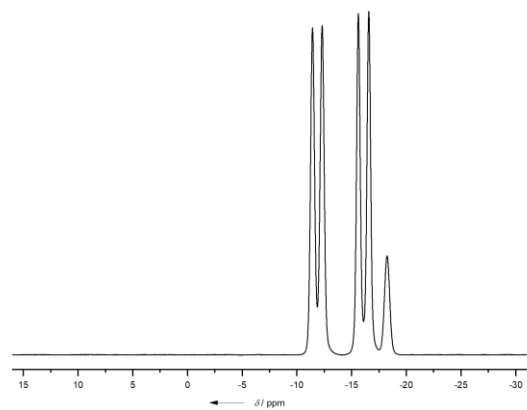


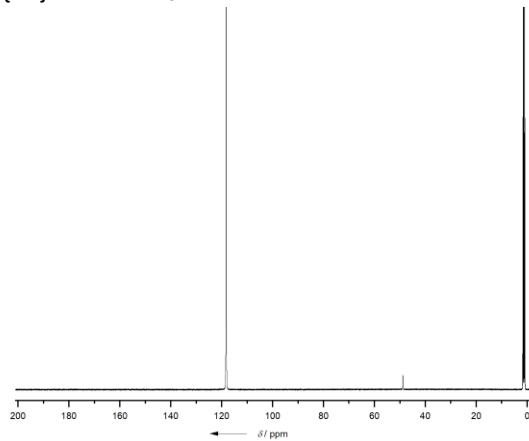
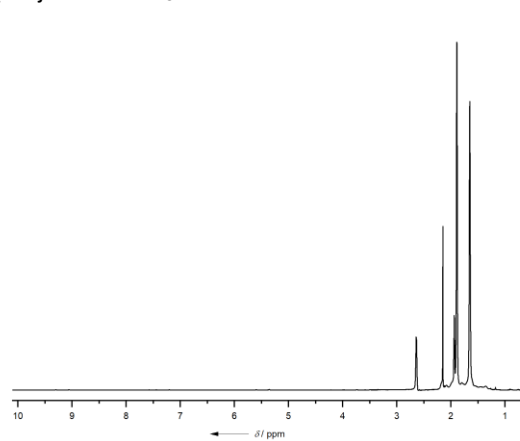
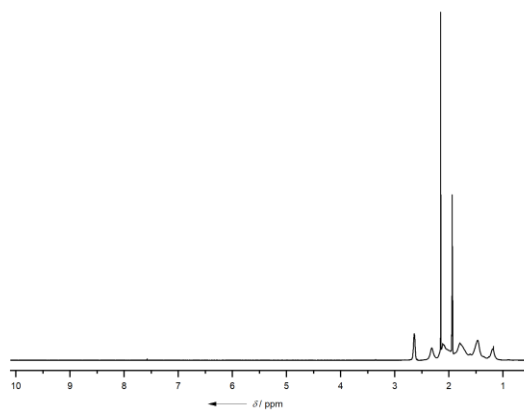
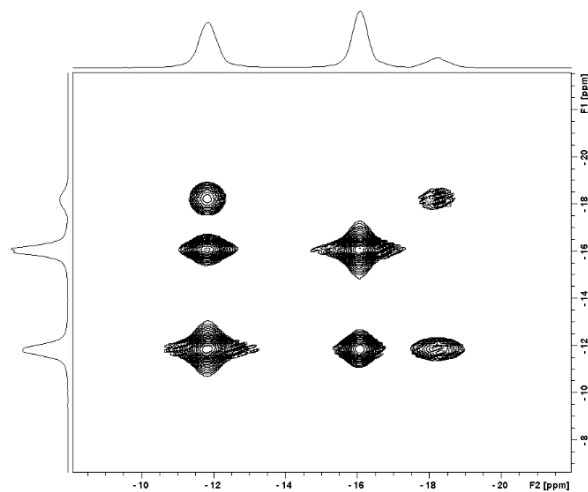
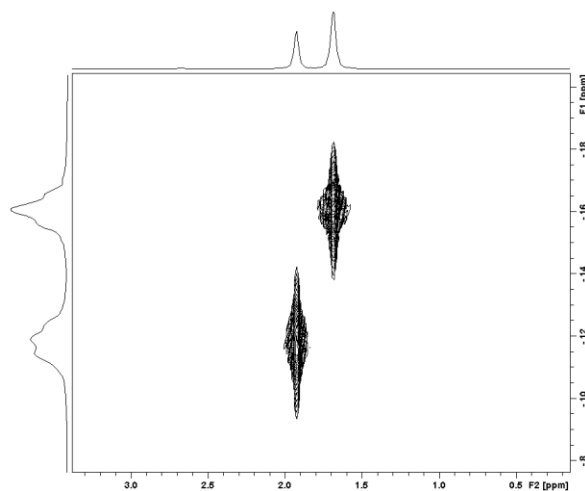
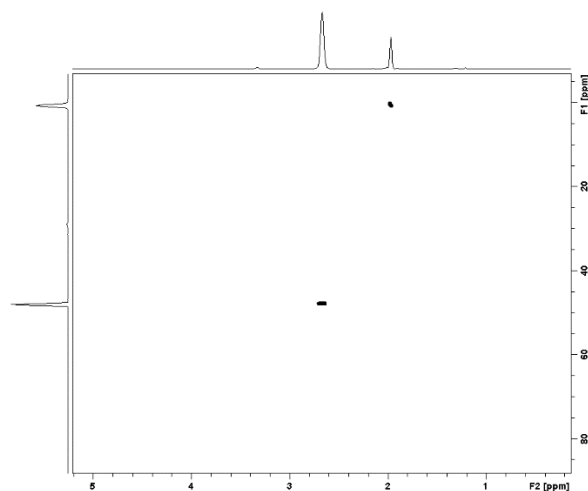
¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₆-Aceton



$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$  $^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC}$ in $\text{d}_6\text{-Aceton}$ 

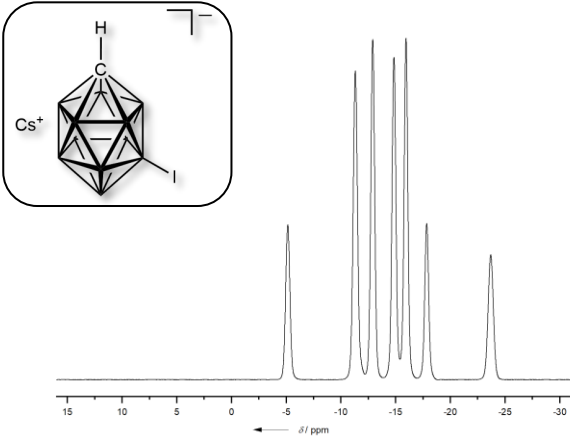
9.8 NMR-Spektren sonstiger Verbindungen

 $\text{Cs}[12\text{-}i\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ in $\text{d}_3\text{-Acetonitril}$  $^{11}\text{B}\text{-NMR}$ in $\text{d}_3\text{-Acetonitril}$ 

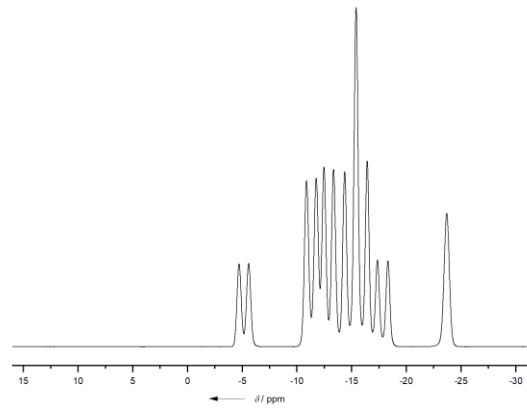
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_3 -Acetonitril $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_3 -Acetonitril ^1H -NMR in d_3 -Acetonitril $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_3 -Acetonitril $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_3 -Acetonitril $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_3 -Acetonitril

Cs[7-I-closo-1-CB₁₁H₁₁]

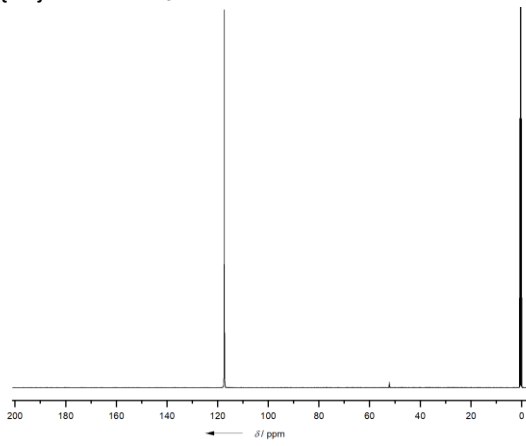
¹¹B{¹H}-NMR in d₃-Acetonitril



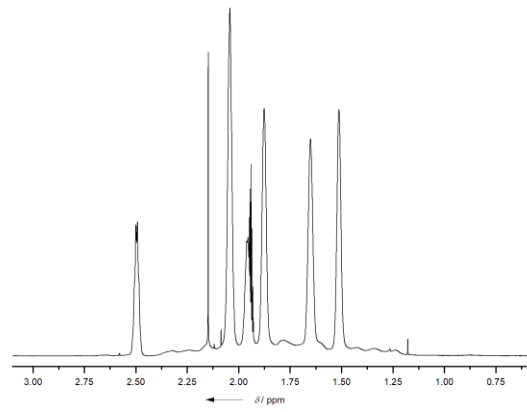
¹¹B-NMR in d₃-Acetonitril



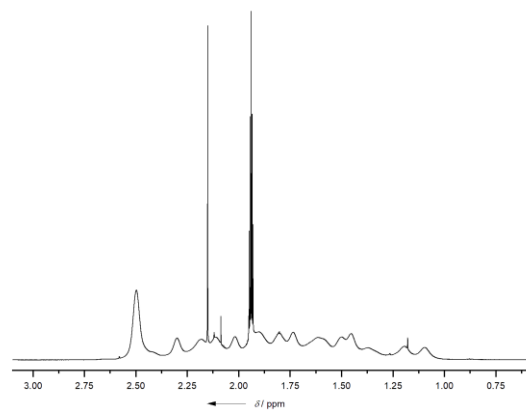
¹³C{¹H}-NMR in d₃-Acetonitril



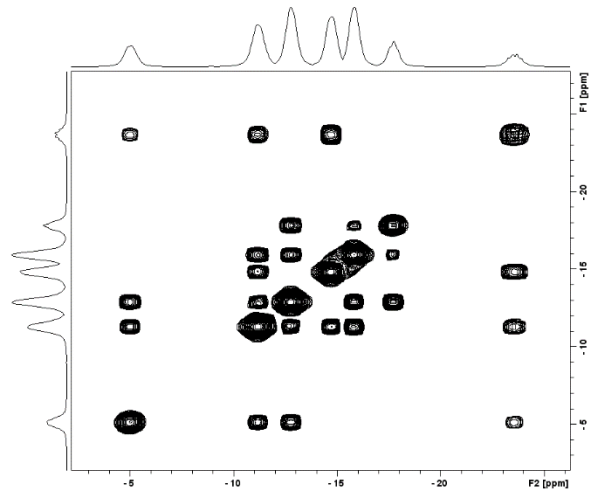
¹H{¹¹B}-NMR in d₃-Acetonitril



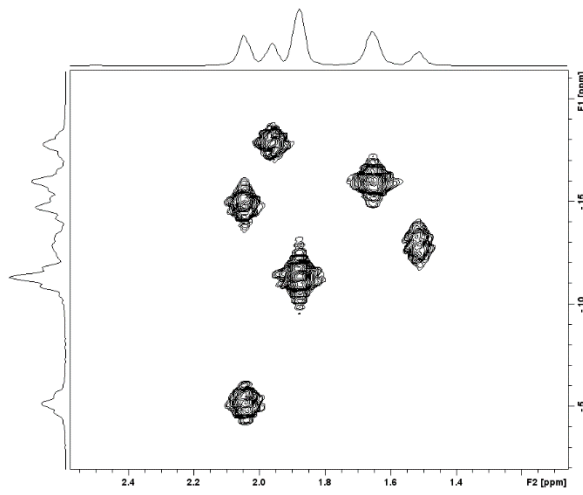
¹H-NMR in d₃-Acetonitril



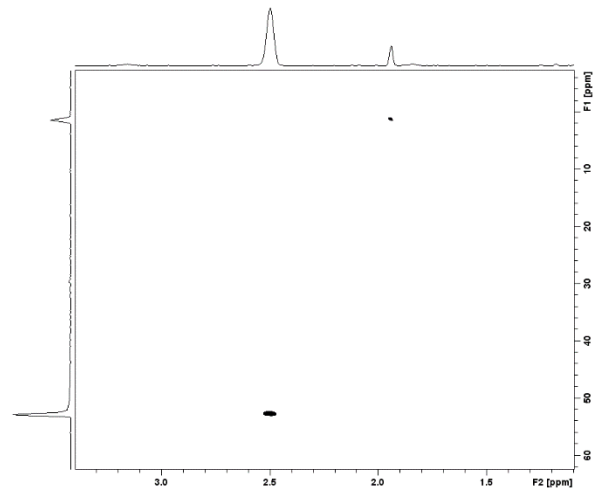
¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-COSY in d₃-Acetonitril



$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-HMQC in } d_3\text{-Acetonitril}$

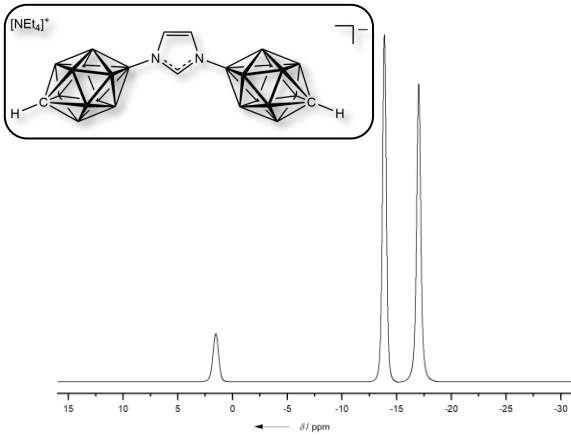


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HSQC in } d_3\text{-Acetonitril}$

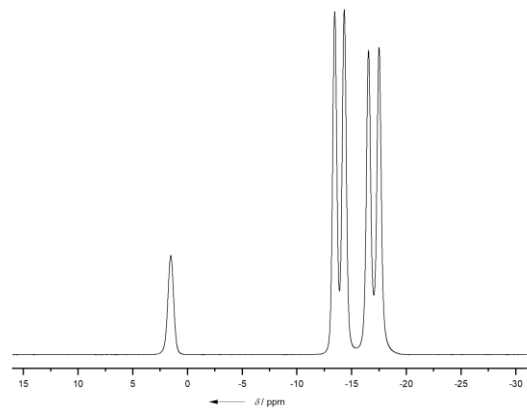


[NEt₄][1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazol]

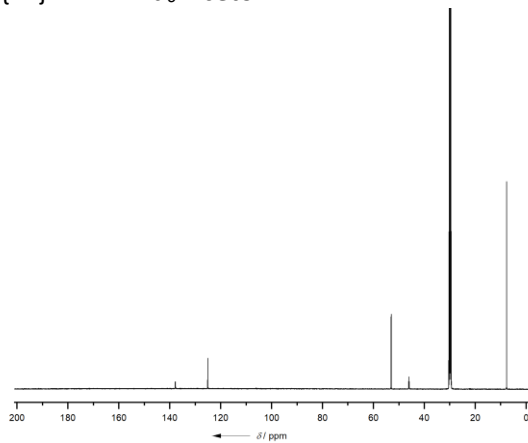
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



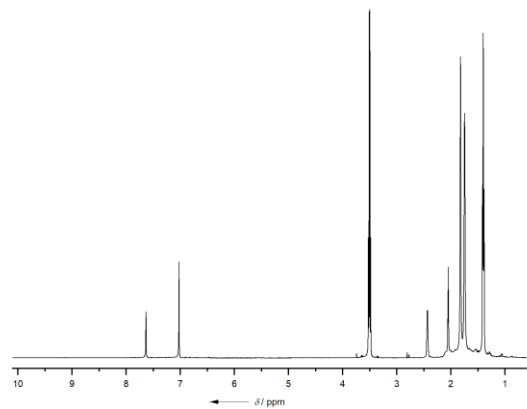
$^{11}\text{B}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



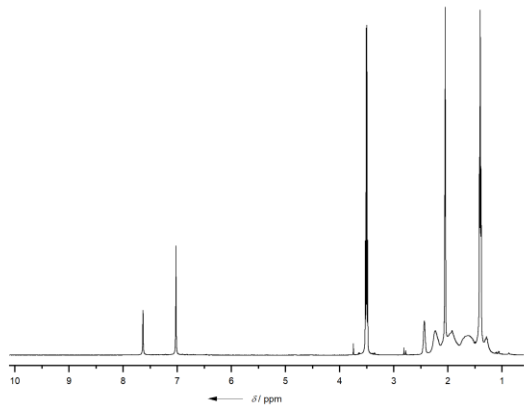
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



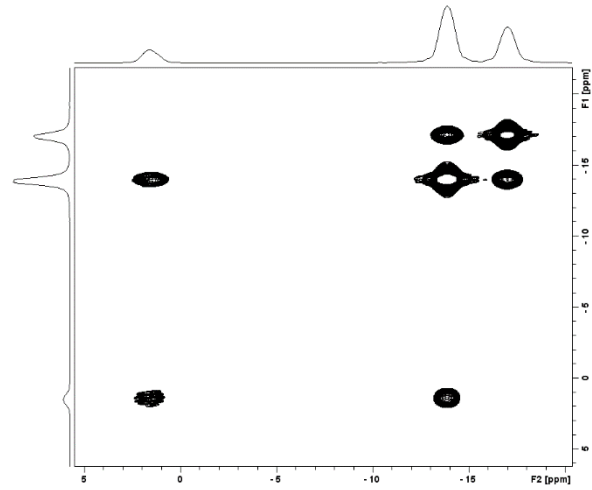
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR in } d_6\text{-Aceton}$



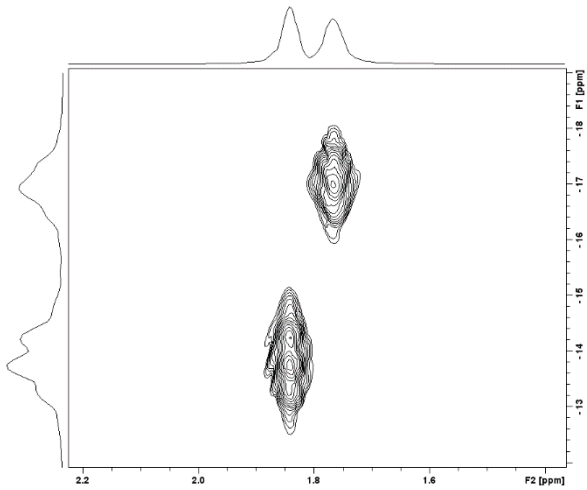
^1H -NMR in d_6 -Aceton



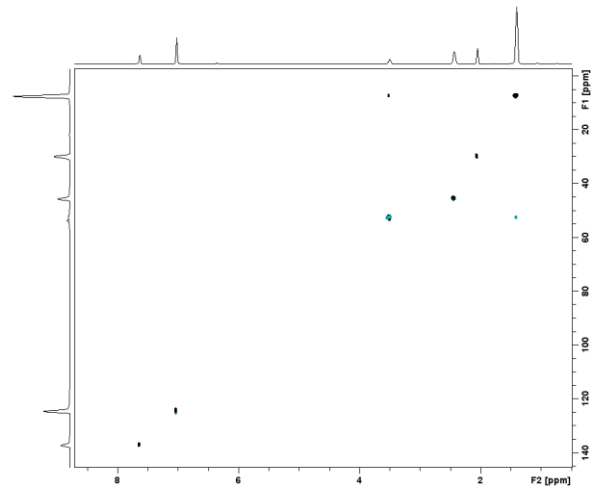
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



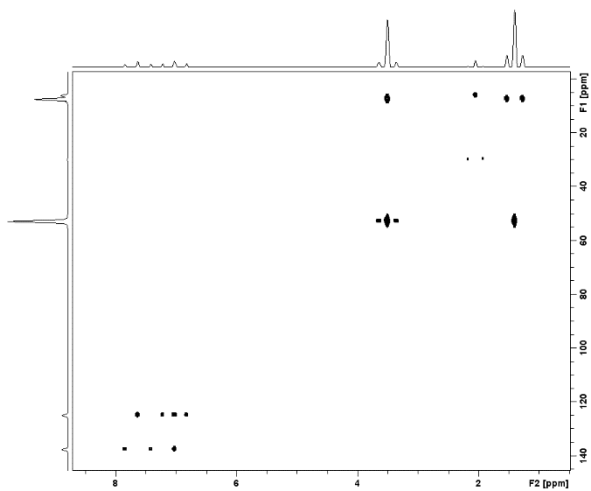
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton



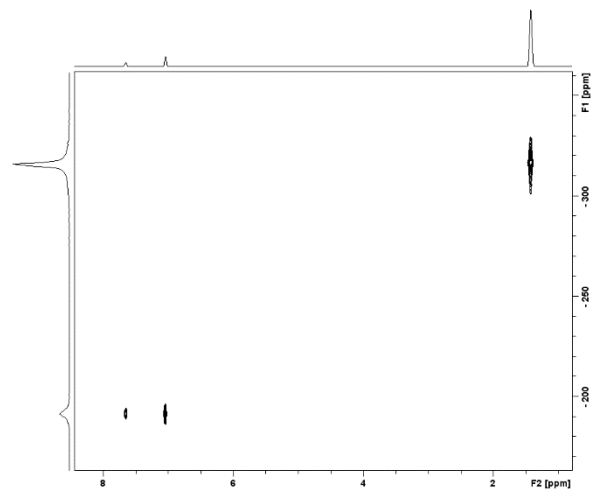
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



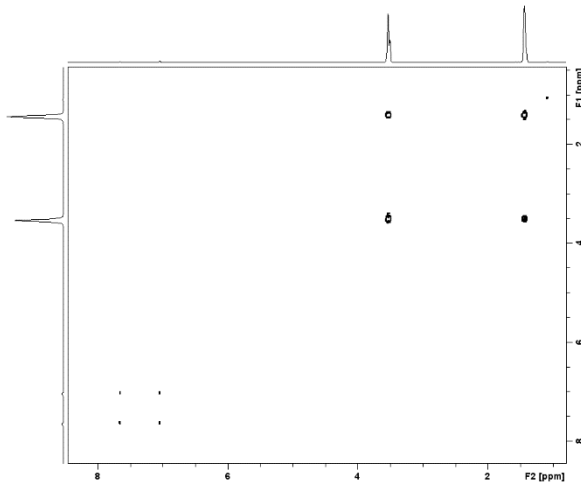
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton

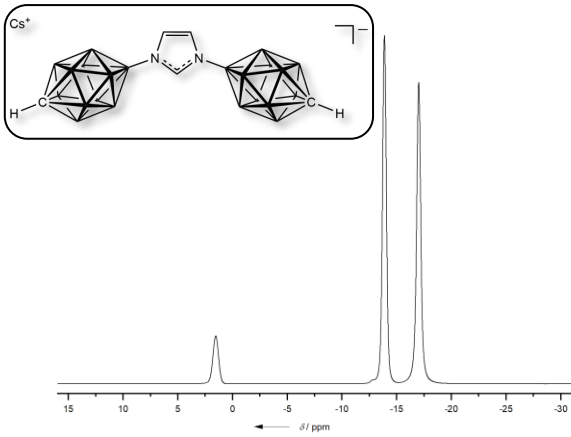


^1H - ^1H -COSY in d_6 -Aceton

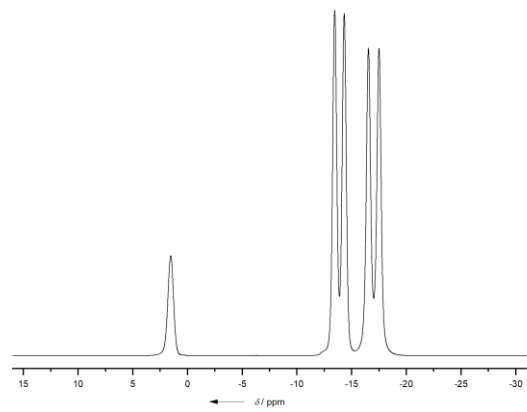


Cs[1,3-Bis(carba-closo-dodecaboran-12-yl)imidazolot]

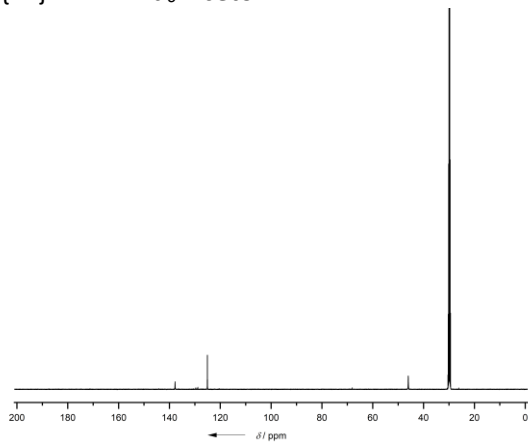
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



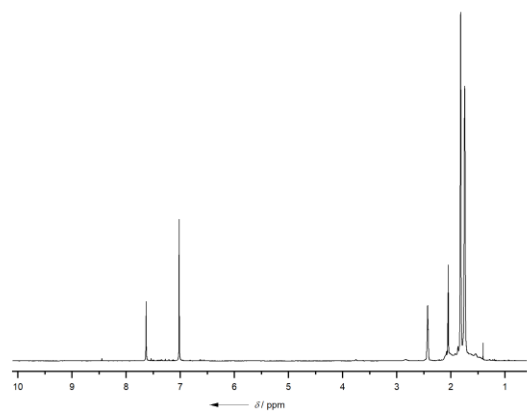
^{11}B -NMR in d_6 -Aceton



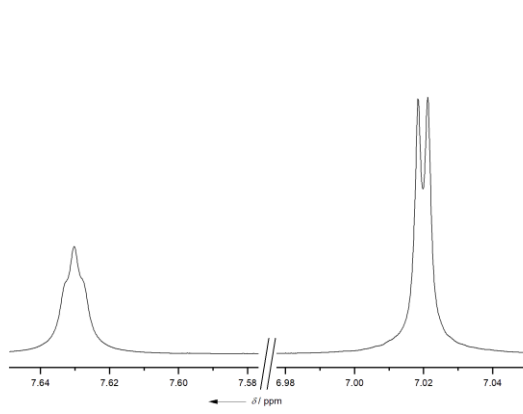
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



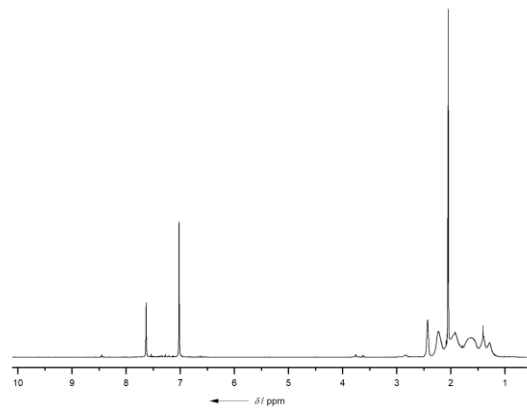
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_6 -Aceton



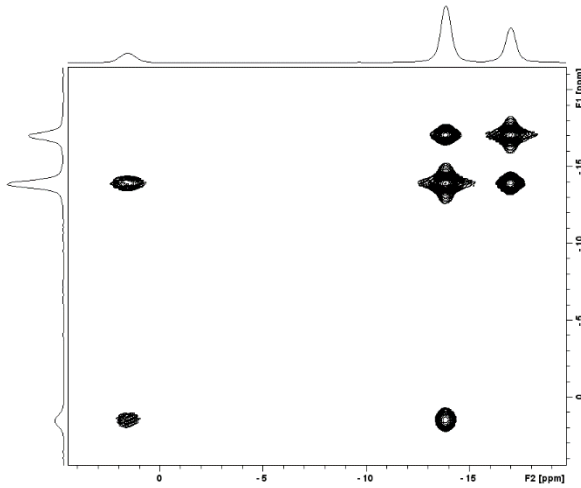
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR – Ausschnitt arom. Bereich



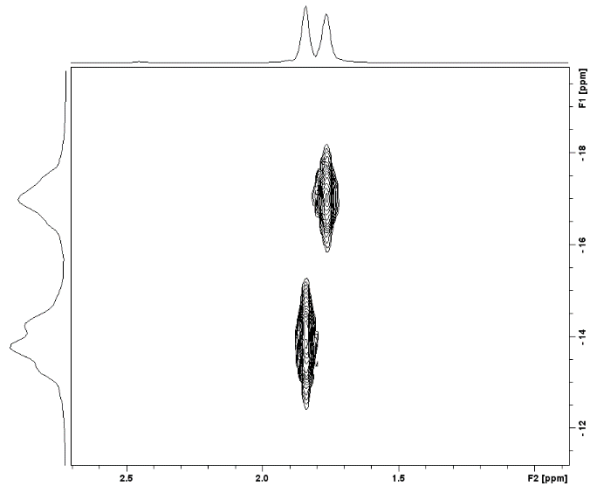
^1H -NMR in d_6 -Aceton



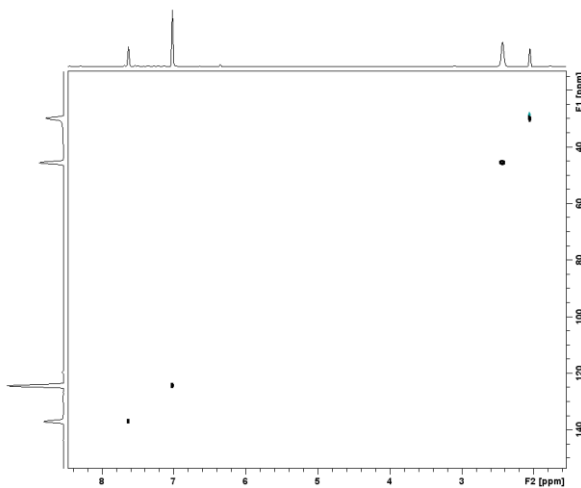
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_6 -Aceton



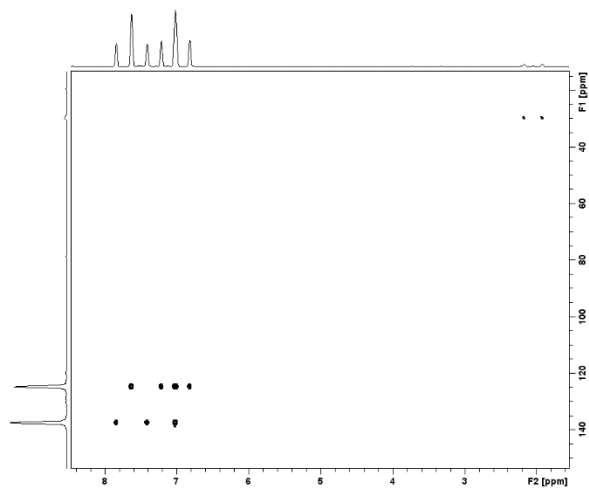
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_6 -Aceton

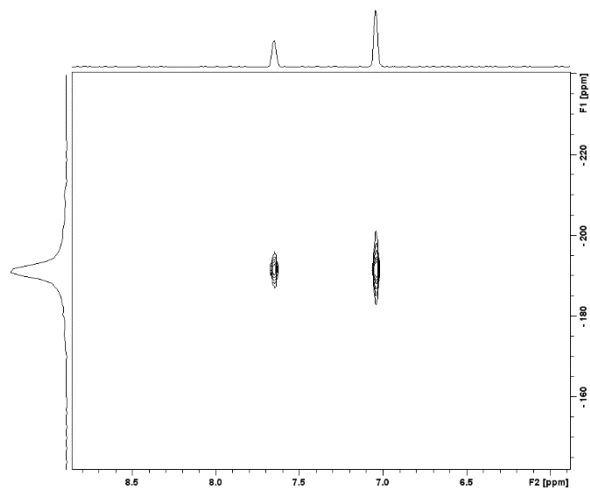
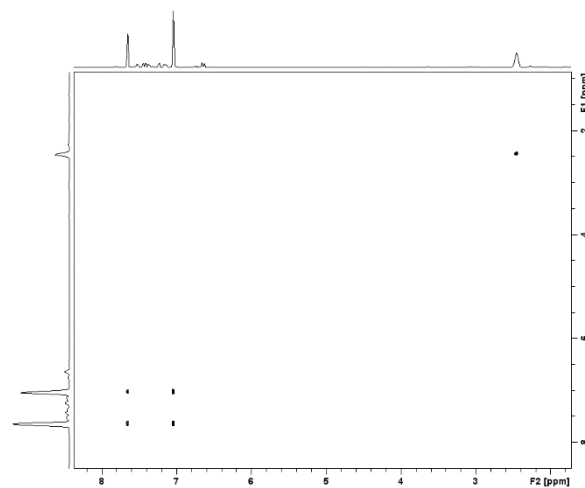
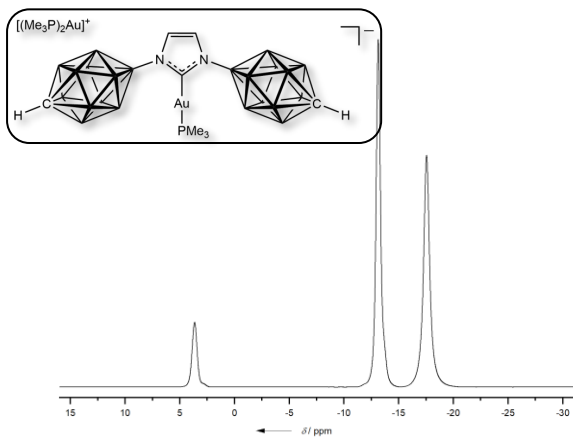
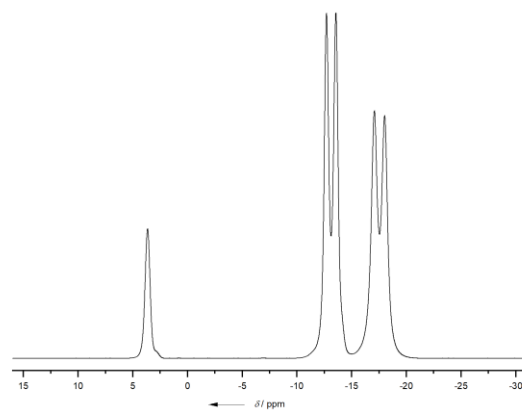
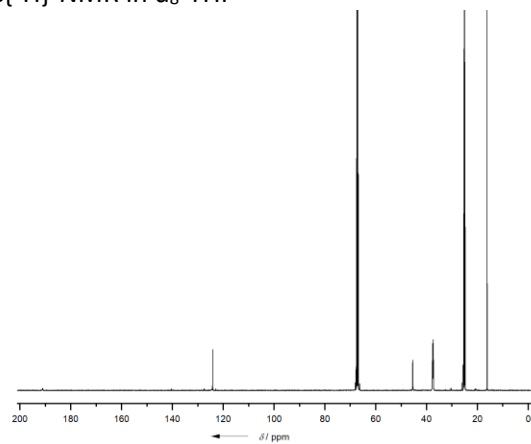
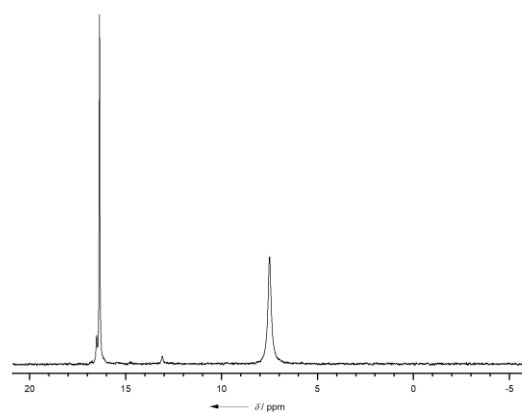


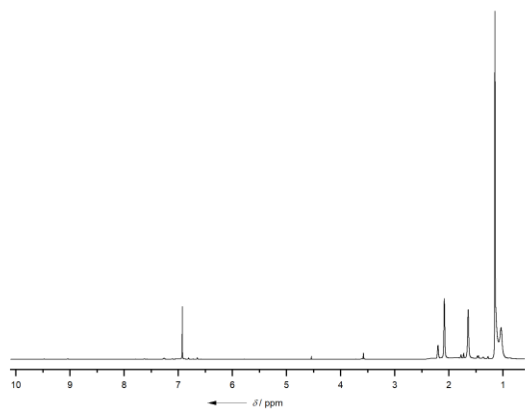
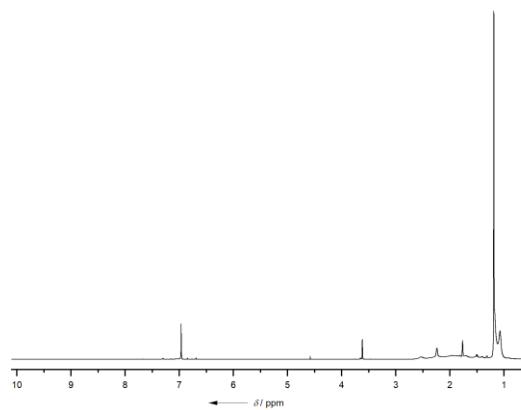
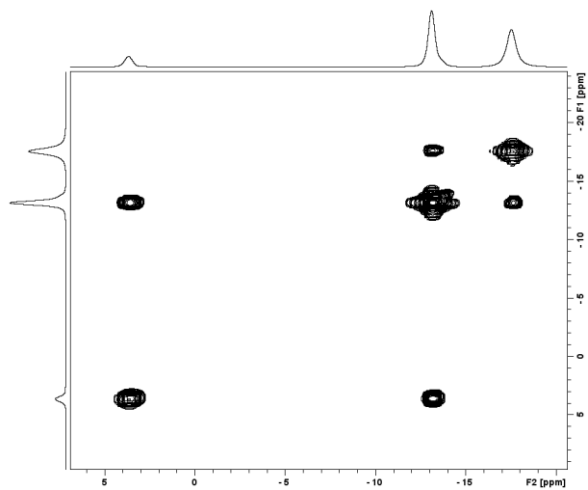
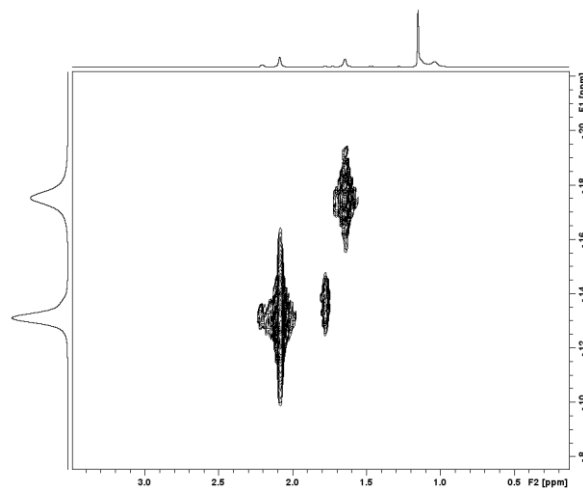
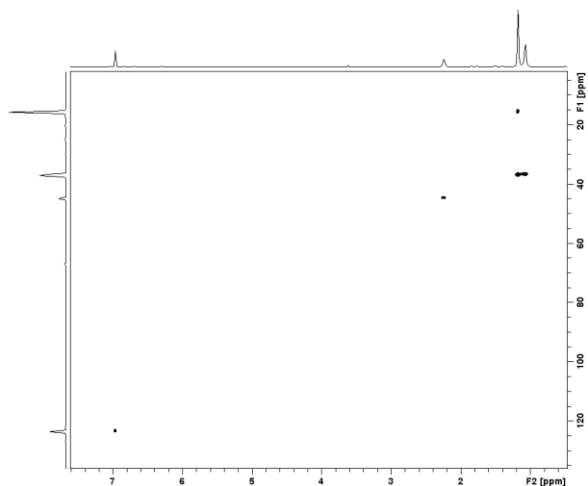
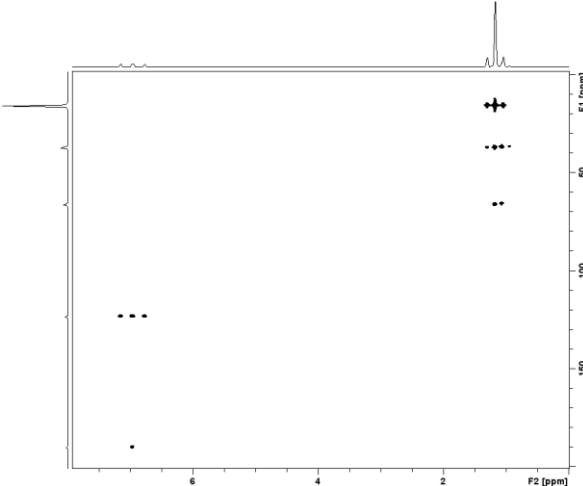
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_6 -Aceton



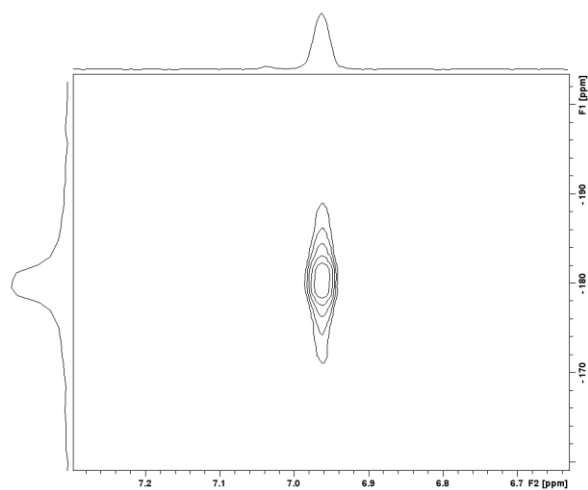
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton



$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_6 -Aceton ^1H - ^1H -COSY in d_6 -Aceton[[$(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Au}$][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)-2-(Me_3PAu)imidazol]] $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -THF ^{11}B -NMR in d_8 -THF $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in d_8 -THF ^{31}P -NMR in d_8 -THF

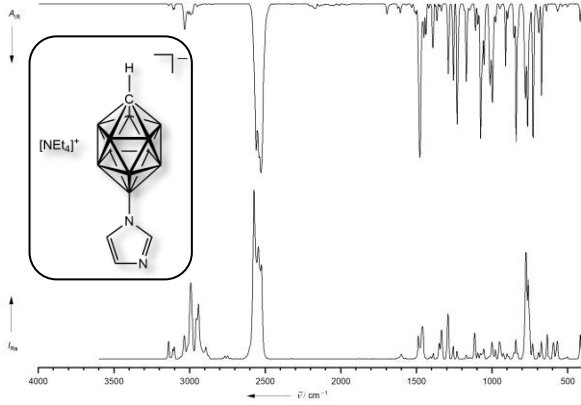
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR in d_8 -THF ^1H -NMR in d_8 -THF $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY in d_8 -THF $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -HMQC in d_8 -THF $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HSQC in d_8 -THF $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HMBC in d_8 -THF

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}\text{-HMBC in } d_8\text{-THF}$

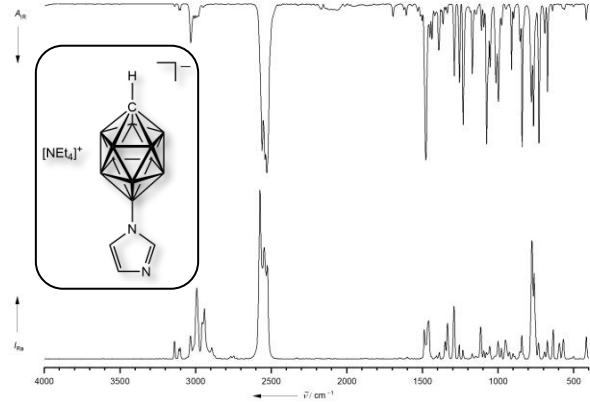


9.9 IR/Raman-Spektren von $[\text{NR}_4]/\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$

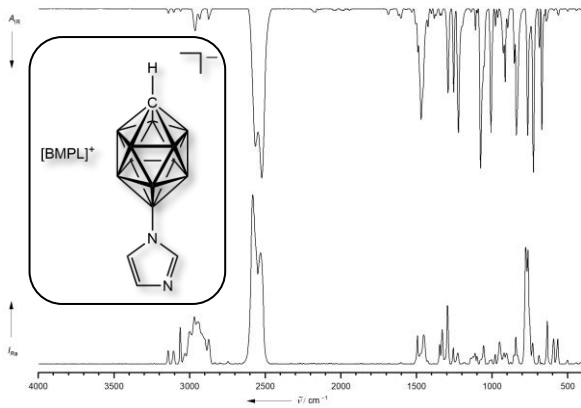
$[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$
mit $[\text{NEt}_4][7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$



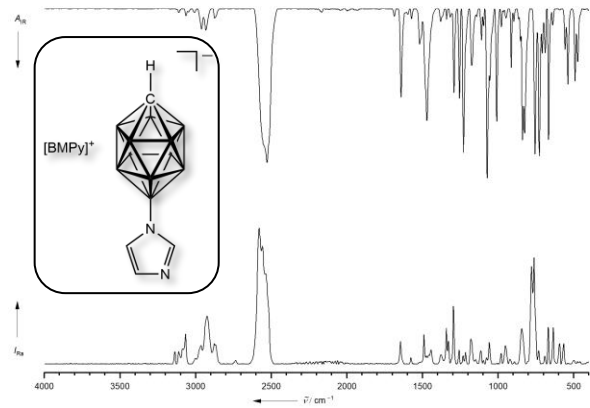
$[\text{NEt}_4][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$
isomerenrein über Kreuzkupplung



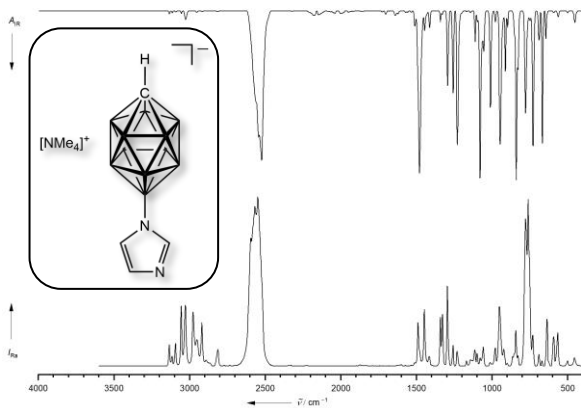
$[\text{BMPL}][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$
mit $[\text{BMPL}][7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$



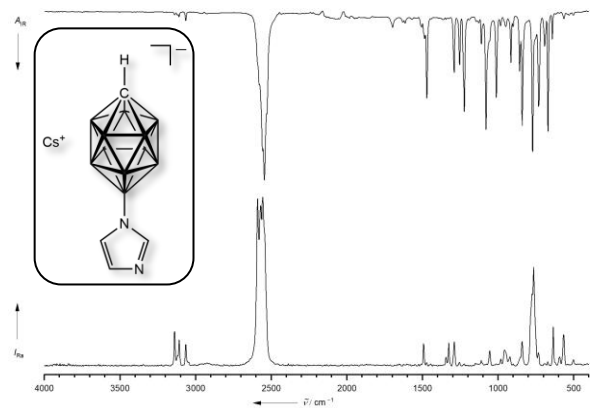
$[\text{BMPy}][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$
mit $[\text{BMPy}][7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$

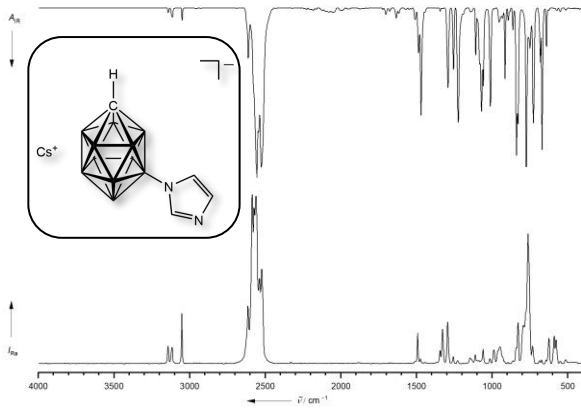
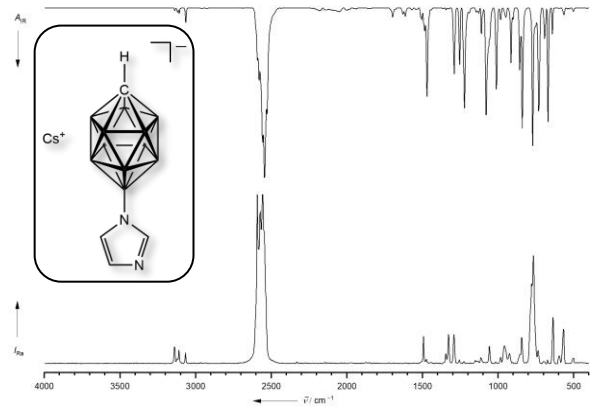


$[\text{NMe}_4][12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$
mit $[\text{NMe}_4][7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$

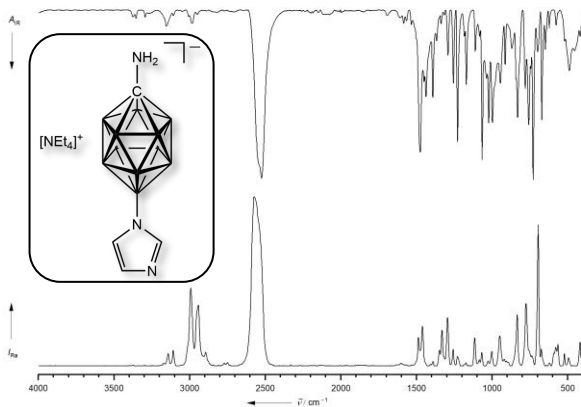
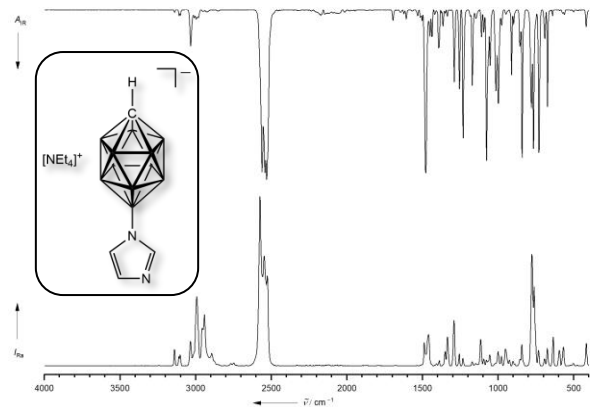
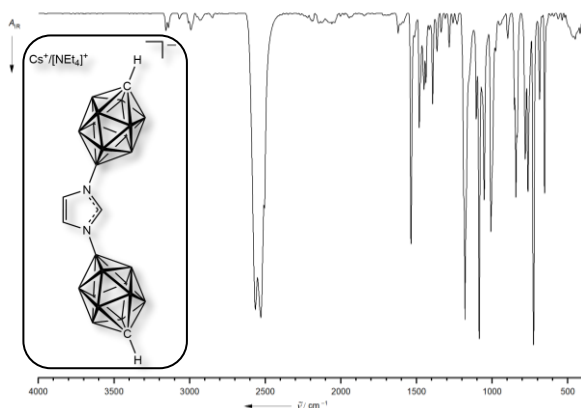
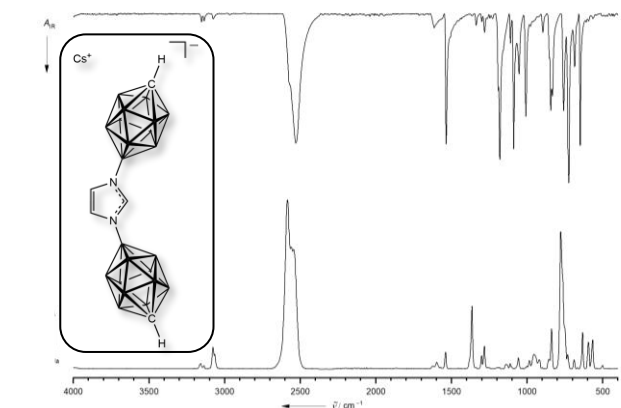


$\text{Cs}[12\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$
mit $\text{Cs}[7\text{-Imidazolyl-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$



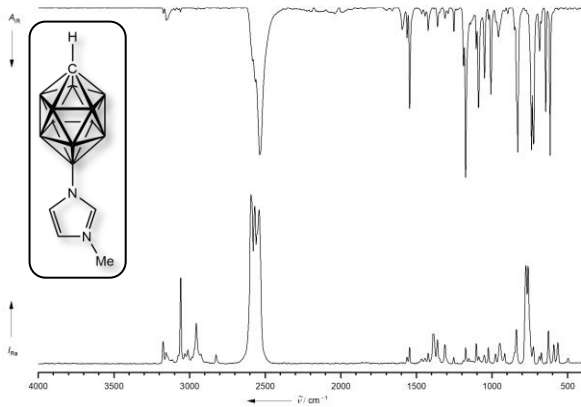
Cs[7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]*isomerenrein***Cs[12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]***isomerenrein*

9.10 IR/Raman-Spektren von weiteren imidazolyl-funktionalisierten Borclustern

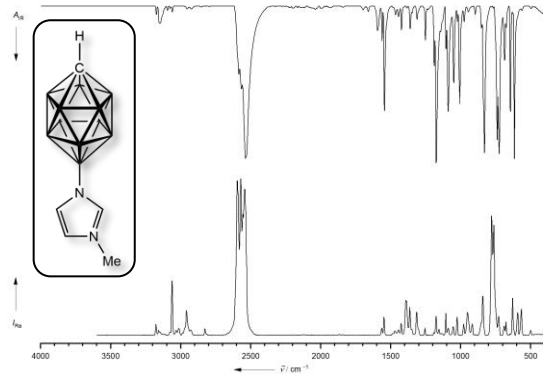
[NEt₄][1-H₂N-12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]mit NEt₄[1-H₂N-7-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]**[NEt₄][12-Imidazolyl-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]***isomerenrein über TMS-Route***[NEt₄][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol] – Isolierung als Salzgemisch****Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazol]**

9.11 IR/Raman-Spektren von methylimidazolyl-funktionalisierten Borclustern

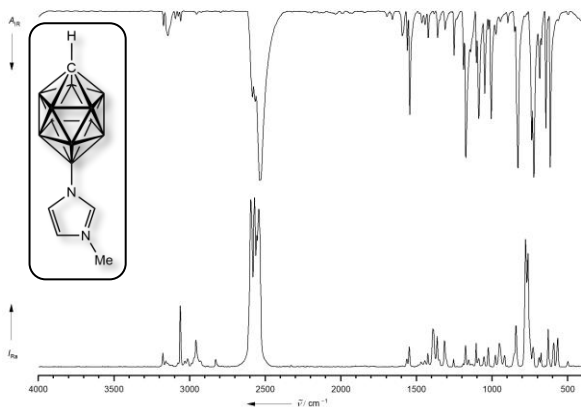
12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
mit 7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



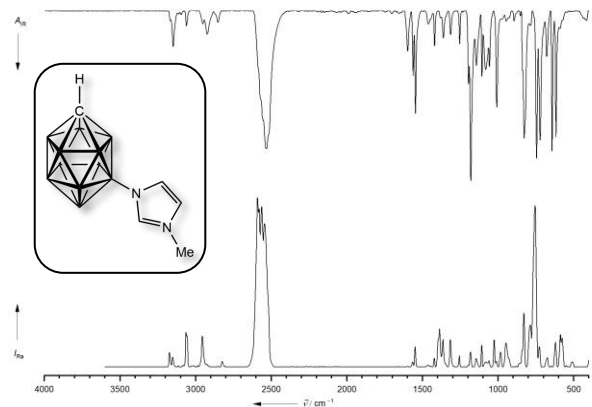
12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
isomerenrein über 12-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



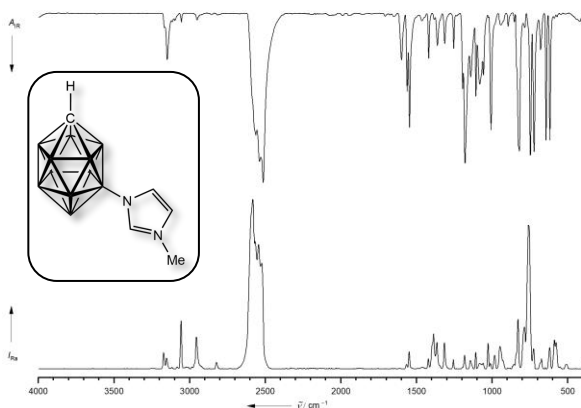
12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
isomerenrein via Säulenchromatographie



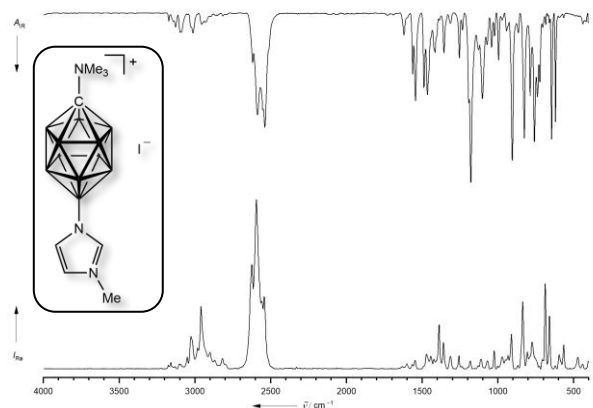
7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
isomerenrein über 7-PhI-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
isomerenrein via Säulenchromatographie

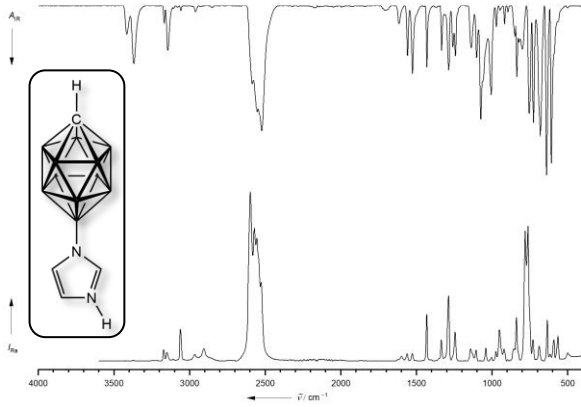


[1-Me₃N-12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]⁺

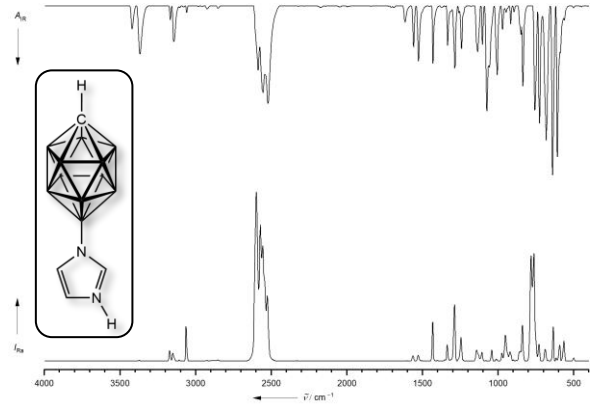


9.12 IR/Raman-Spektren von X-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

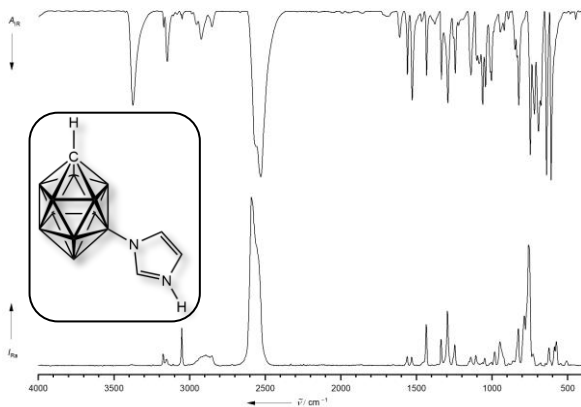
12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
mit 7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



12-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

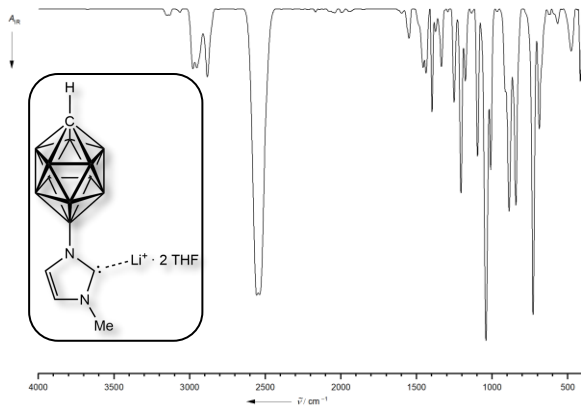


7-(3-H-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
isomerenrein

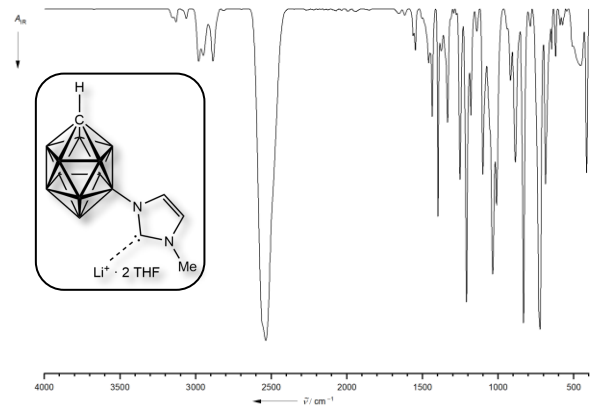


9.13 IR -Spektren von Carbenverbindungen

Li[12-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] \cdot 2THF

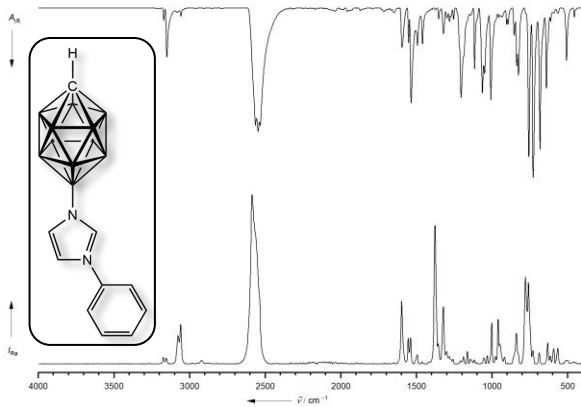


Li[7-(3-Methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁] \cdot 2THF

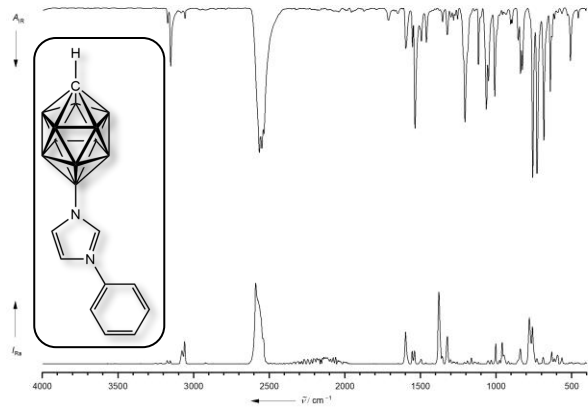


9.14 IR-/Raman-Spektren von 12-(3-Aryl/Alkyl-Imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁

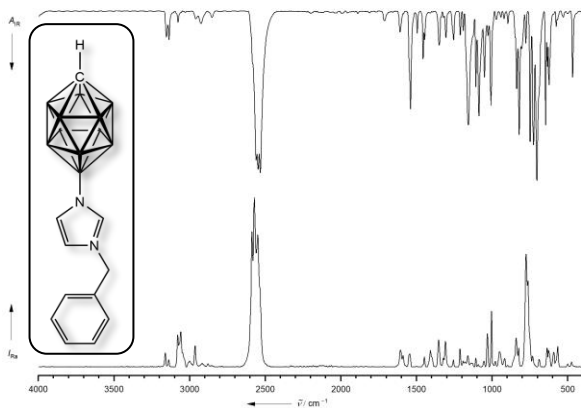
12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
mit 7-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



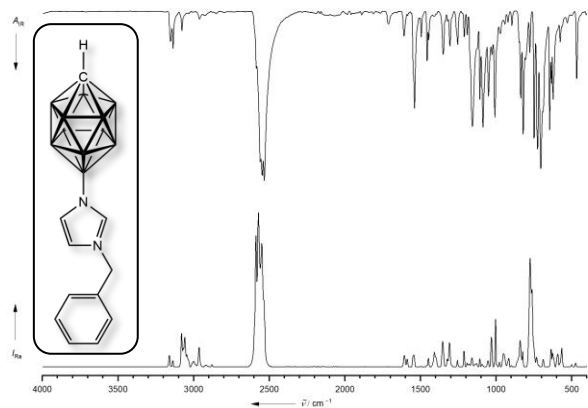
12-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
isomenrein



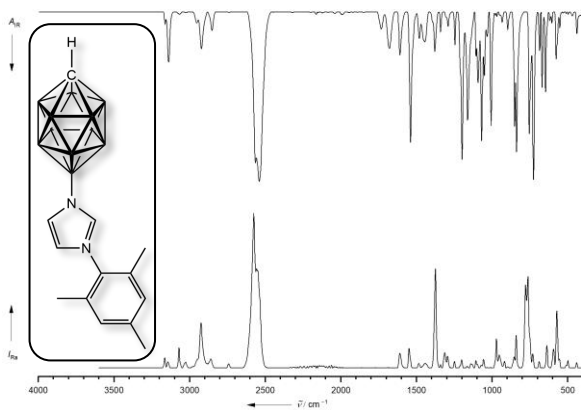
12-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
mit 7-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



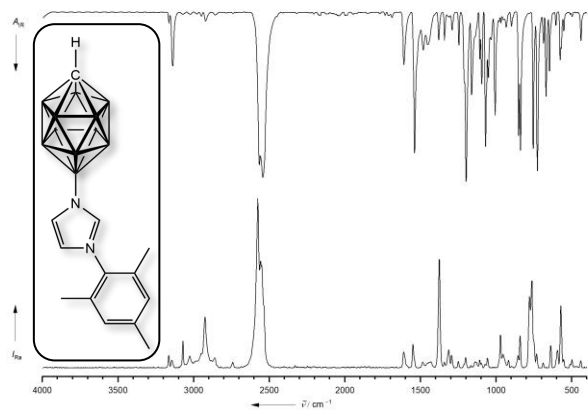
12-(3-Benzylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
isomenrein

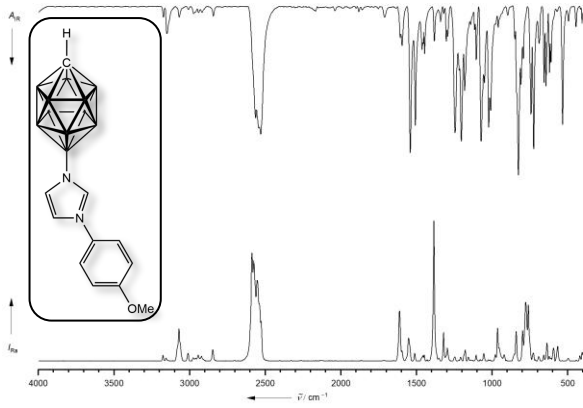
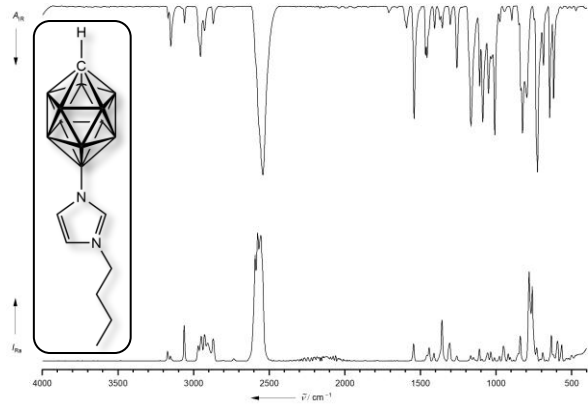
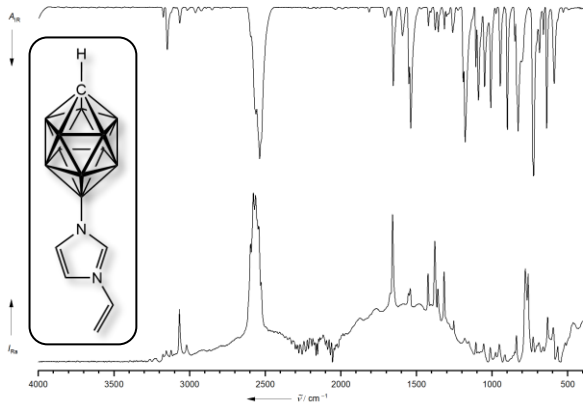
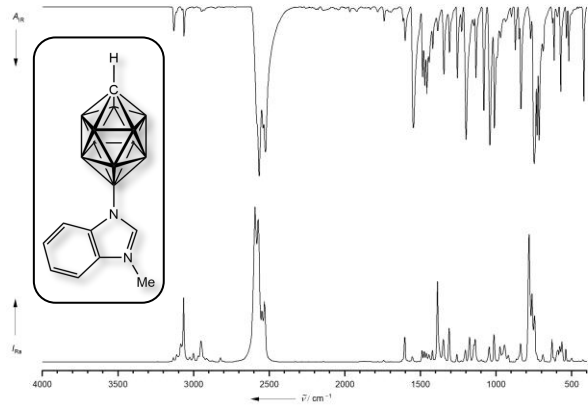
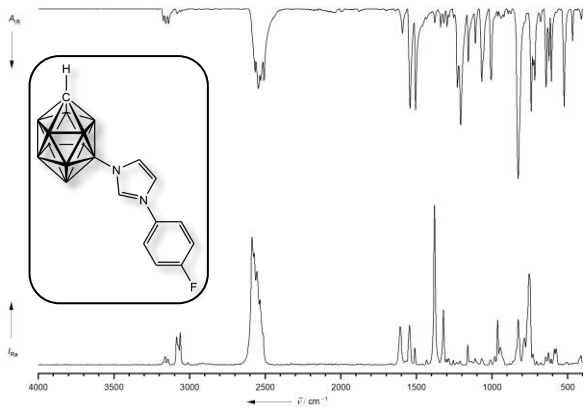
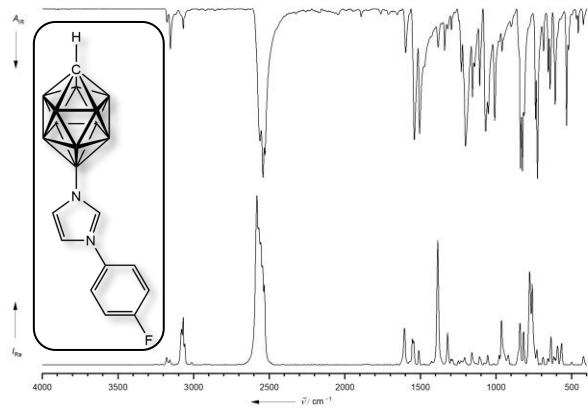


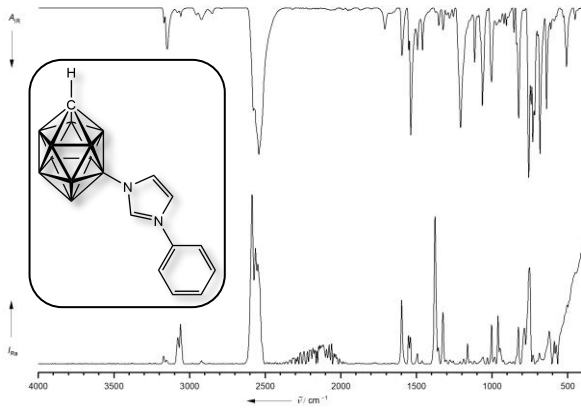
12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
mit 7-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁



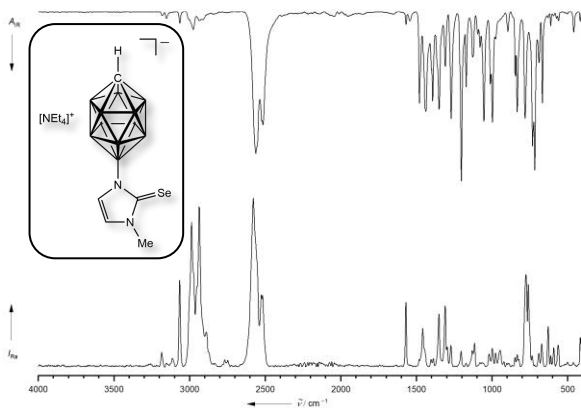
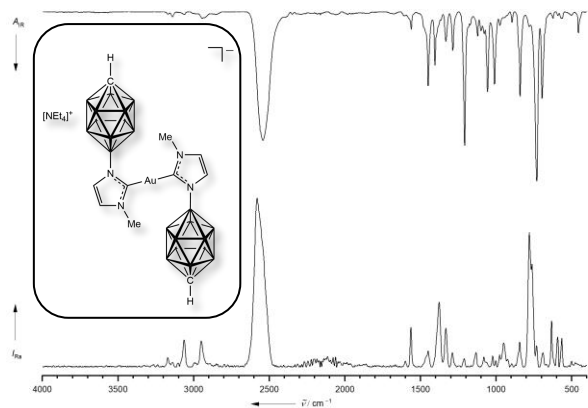
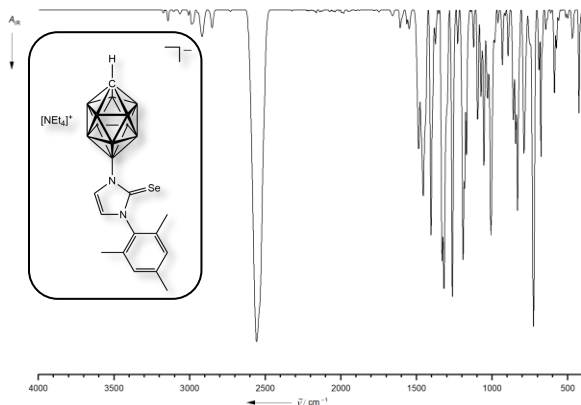
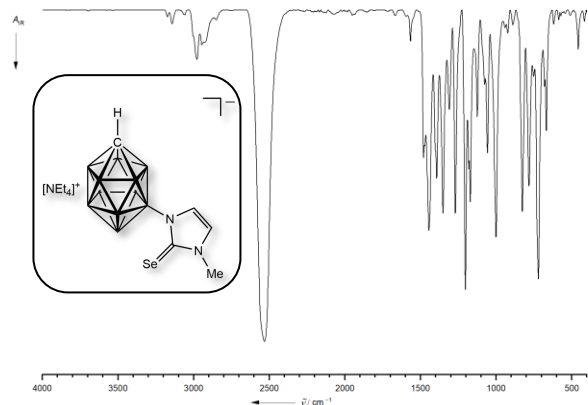
12-(3-Mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁
isomenrein

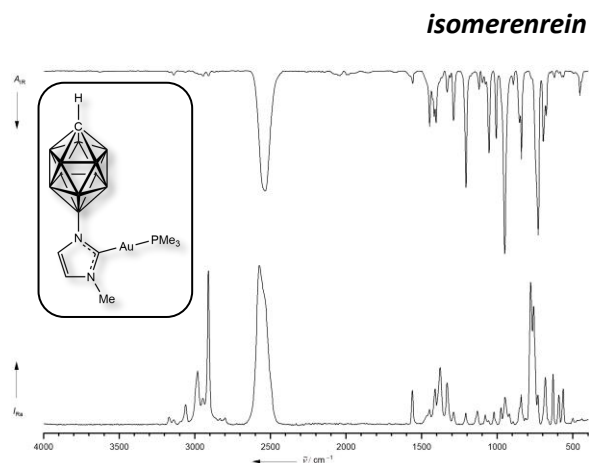
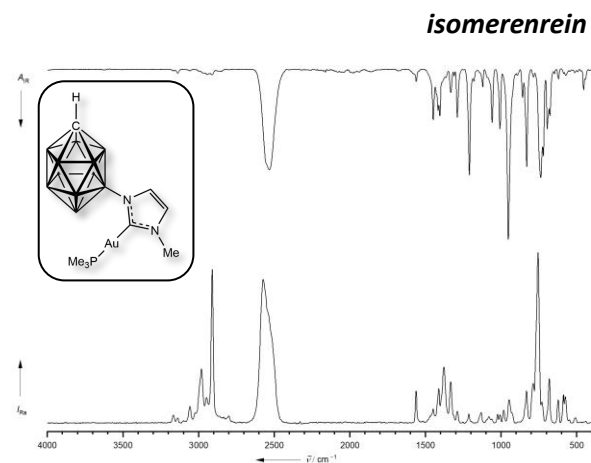
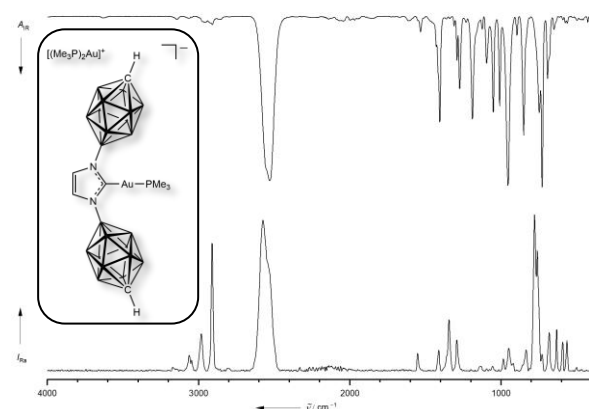


12-(3-(*p*-Methoxyphenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁*isomerenrein***12-(3-Butylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁***isomerenrein***12-(3-Vinylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁***isomerenrein***12-(3-Methylbenzimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁***isomerenrein***7-(3-(*p*-Fluorophenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁***isomerenrein***12-(3-(*p*-Fluorophenyl)imidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁***isomerenrein*

7-(3-Phenylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁*isomerenrein*

9.15 IR/Raman-Spektren von carboranyl-substituierten Carbenkomplexen mit Selen und Gold (I)

[NEt₄][12-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁][NEt₄][Bis(1-(*carba-closo*-dodecaboran-12-yl)-3-methylimidazol-2-yl)Au(I)][NEt₄][12-(2-Seleno-3-mesitylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁][NEt₄][7-(2-Seleno-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁]*isomerenrein*

12-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁7-(2-(Me₃PAu)-3-methylimidazolyl)-*closo*-1-CB₁₁H₁₁[(Me₃P)₂Au][1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)-2-(Me₃PAu)imidazolol]

9.16 Weitere NMR-Daten im Zusammenhang mit Derivaten von methyliertem Cs[1,3-Bis(carba-*closo*-dodecaboran-12-yl)imidazolol]

Tab. 3.2.4.8: Ausgewählte experimentelle und berechnete^[a] chemische Verschiebungen von Me₃-C_{Cluster1}-C_{Cluster2}-1-C₂-NHC^{12B12B} (a), Me₃-C_{Cluster1}-C_{Cluster2}-1-C₅-NHC^{12B12B} (b), Me₄-C_{Cluster1}-C_{Cluster2}-1-C₂-C₅-NHC^{12B12B} (c).^[b,c]

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$						$\delta^1\text{H}$					
	C _{im2}	C _{im4}	C _{im5}	C _{Cluster1}	C _{Cluster2}	H-C _{im2}	H-C _{im4}	H-C _{im5}	Me-C _{im2}	Me-C _{im5}	Me-C _{Cluster1}	Me-C _{Cluster2}
a)	149.9	125.5	125.5	61.9	61.9	-	6.94	6.94	2.61	-	1.51	1.51
	146.9	128.4	128.4	67.1	67.1	-	7.18	7.18	2.58	-	1.45	1.45
b)	139.2	121.9	133.9	61.6	60.3	7.64	6.58	-	-	2.17	1.522	1.516
	145.2	127.6	140.5	67.0	65.8	8.03	6.58	-	-	2.19	1.449	1.438
c)	151.6	124.6	134.1	61.6	60.3	-	6.70	-	2.66	2.19	1.51	1.51
	159.0	128.6	140.1	68.8	67.1	-	7.02	-	2.63	2.20	1.47	1.45

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); berechnete chemische Verschiebungen kursiv. [b] chemische Verschiebungen in ppm. [c] gemessen in d₈-THF.

Danksagung

Als Erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Maik Finze für die Möglichkeit bedanken, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis mit einem höchst interessanten Thema anfertigen zu dürfen. Nicht zuletzt haben die Gespräche und Synthesevorschläge zu einem Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Vielen Dank für die Diskussion komplexer NMR-Spektren sowie hilfreichen Tipps bei der präparativen Umsetzung komplexer Fragestellungen.

Mein weiterer Dank geht an die hausinternen Mitarbeiter, die zahlreiche Messungen durchgeführt haben. Mein Dank geht hier zum einen an die Mitarbeiter der Elementaranalyse – Liselotte Michels und Sabine Timmroth, zum anderen an die Mitarbeiter der NMR-Abteilung – Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Laura Wolz, die stets bei geplanten und spontanen Messungen mit Rat und Tat zur Seite standen. Weiter bedanke ich mich bei Christoph Mahler (Massenspektrometrie) für die zahlreichen LIFDI- und ESI-Messungen (es waren insgesamt 354 Proben), die zum Teil als Reaktionskontrollen auch spontan durchgeführt worden sind, sowie bei sämtlichen Mitarbeitern des Hauses aus der Verwaltung, den Werkstätten und sonstigen Zuständigkeitsbereichen, die den täglichen Betrieb aufrechterhalten und so das präparative Arbeiten erst möglich machen. Ebenso bedanke ich mich bei Prof. Dr. Udo Radius für die Durchführung der HOMO- und LUMO-Berechnungen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Katharina Duda und Lisa A. Bischoff, die meinen Start der Doktorarbeit mit zahlreichen Tipps unterstützt haben. Vielen Dank für euer stets offenes Ohr und eure Hilfsbereitschaft innerhalb und außerhalb des Laborbetriebes. Ich danke außerdem meinen Praktikanten und Bacheloranden (Kristina Bauer, Julius Bolch, Jann B. M. Landgraf und Martina Wederhake) für ihre synthetische Arbeit und die gute und angenehme Zusammenarbeit. Mein weiterer Dank geht an Leon N. Schneider für seine immerwährende Unterstützung im allgemeinen Laborbetrieb sowie an Tobias Bischof und Tanja Knuplez für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Zudem bedanke ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen (Leon, Younes, Tobias, Steffen, Roland, Merlin, Jannik, Tanja, Sabine, Kristina, Jarno, Nils, Raphael, Laura, Fabi, Philipp, Tatjana, Katha, Lisa und Ludwig) für eine schöne und abwechslungsreiche Zeit im Arbeitskreis sowie für die Durchführung unterschiedlicher analytischer Messungen.

Mein Dank geht nicht zuletzt an meine Frau Petra, die mich in den vergangenen 2.5 Jahren während der Endphase meiner Promotion unterstützt und begleitet hat.

Abschließend bedanke ich mich bei allen Freunden und meiner Familie für all ihre Unterstützung in den vergangenen Jahren meines Studiums.