

Regioselektive elektrophile Substitution von Decaboran B₁₀H₁₄
Darstellung und Reaktionsverhalten von B₉Cl₉ und H₂B₉Cl₉

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Martin Hein
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Professor Dr. H. Binder
Mitberichter:	Professor Dr. Th. Schleid
Tag der mündlichen Prüfung:	07.10.2002

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Stuttgart
2002

Ich danke

- Herrn Professor Dr. H. Binder für die Überlassung des Themas, der Förderung und freundlichen Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit sowie für die zahlreichen Anregungen und Ratschläge
- Frau K. Török und Herrn P. Bergk für die Aufnahme zahlloser NMR-Spektren
- Herrn Dr. J. Opitz und Herrn F. Bender für die Aufnahme der Massenspektren
- Herrn Dr. R. K. Kremer (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) für die Durchführung der magnetischen Messungen
- Herrn M. Wanner für die Aufnahme der ESR-Spektren
- Herrn Dr. S. Greulich für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme
- Herrn Dr. G. Engelhardt und Herrn Dr. O. Groeger für die Aufnahme der MAS-¹¹B-NMR-Festkörperspektren
- den Glasbläsern und den mechanischen Werkstätten des Institutes für ihre Hilfsbereitschaft
- allen Kolleginnen und Kollegen für die gute Zusammenarbeit und das ausgezeichnete Arbeitsklima

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	5
II. Theoretischer Teil	7
1. Struktur und Bindungsverhältnisse in Boranen	8
2. Die Wadeschen Regeln	14
3. Magnetische Eigenschaften von Molekülen	18
3.1. Die magnetische Suszeptibilität	18
3.2. Atomistische Deutung der magnetischen Suszeptibilität	19
3.3. Diamagnetismus und Paramagnetismus	20
4. <i>nido</i> - Decaboran(14), $B_{10}H_{14}$ (I)	22
4.1. Darstellung	22
4.2. Physikalische Eigenschaften	23
4.2.1. Kristallstruktur	23
4.2.2. ^{11}B -NMR-spektroskopische Charakterisierung von $B_{10}H_{14}$ (I)	24
4.3. Chemische Eigenschaften von $B_{10}H_{14}$ (I)	26
4.3.1. Deprotonierung und Hydridaddition	27
4.3.2. Elektronentransferreaktionen	29
4.3.3. Elektrophile Substitution	30
4.3.4. Nucleophile Substitution	31
4.3.5. Adduktbildung	32
4.3.6. Clusteraufbau, Clusterdegradation	35
4.3.7. Bildung von Heteroboranen	37

5. Regioselektive Chlorierung von <i>nido</i> - Decaboran (14) (I)	38
5.1. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,4-Trichlorodecaboran (14), 1,2,4-Cl₃B₁₀H₁₁ (II)	39
5.1.1. ¹¹ B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von (II)	43
5.1.2. Massenspektrometrische Charakterisierung von (II)	45
5.2. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14), 1,2,3,4-Cl₄B₁₀H₁₀ (III)	47
5.2.1. ¹¹ B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von (III)	48
5.3. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,3,4,5-Pentachlorodecaboran (14), 1,2,3,4,5-Cl₅B₁₀H₉ (IV)	51
5.3.1. ¹¹ B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von (IV)	52
5.4. Diskussion der ¹¹B-NMR-Daten der Tetrahalogenide 1,2,3,4-X₄B₁₀H₁₀ (X = Cl, Br, I)	55
6. (2n+2) – <i>closo</i> – Nonahydrnonaborat (2-) [B₉H₉]²⁻ und seine Derivate	58
7. Perhalogenierte (2n) – <i>closo</i> – B₉X₉ - Cluster (X = Cl, Br, I)	62
7.1. Darstellung von (2n) – <i>closo</i> - Nonachlorononaboran (9), B₉Cl₉ (V)	64
7.1.1. ¹¹ B-NMR-spektroskopisch Charakterisierung von (V)	64
7.1.2. MAS- ¹¹ B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von (V)	70
7.1.3. Massenspektrometrische Charakterisierung von (V)	73
7.1.4. Cyclovoltammetrische Charakterisierung von (V)	76
7.2. Darstellung des Radikalanions (2n+1) – <i>closo</i> – Nonachloronona- borat (1-) [B₉Cl₉]^{·-} (VI)	81
7.2.1. ESR-spektroskopische Charakterisierung von (VI)	83
7.2.2. Magnetisches Verhalten von [Cp ₂ Fe(III)][B ₉ Cl ₉] (VII)	87
7.2.3. Magnetisches Verhalten von [Cp ₂ Co(III)][B ₉ Cl ₉] (VIII)	99
7.3. Darstellung von (2n+2) - <i>closo</i> - Nonachlorononaborat (2-) [B₉Cl₉]²⁻ (IX)	105
7.3.1. ¹¹ B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von (IX)	106

7.4. Darstellung von $(2n+1)$ – <i>closo</i> – Monohydranonachloronona-	108
boran, $[\text{HB}_9\text{Cl}_9]^-$ (X)	
7.4.1. ESR-spektroskopische Charakterisierung von (X)	109
7.5. Darstellung von $(2n+2)$ – <i>closo</i> - Dihydranonachlorononaboran ,	111
$\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (XI)	
7.5.1. ^{11}B -NMR-spektroskopische Charakterisierung von (XI)	112
7.5.2. ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung von (XI)	114
7.5.3. Massenspektrometrische Charakterisierung von (XI)	118
III. Zusammenfassung	121
IV. Summary	128
V. Experimenteller Teil	135
1. Allgemeine Arbeitsbedingungen	135
1.1. <i>nido</i> - Decaboran (14) (I)	135
1.2. Autoklaven	135
1.3. Glasdruckrohre	136
2. Charakterisierungsmethoden	136
2.1. Kernresonanzspektroskopie	136
2.2. Massenspektrometrie	137
2.3. Schmelzpunktsbestimmungen	137
2.4. Magnetische Messungen	137
2.5. Elektronenspinresonanzspektroskopie	137
2.6. Cyclovoltammetrische Messungen	138
2.7. MAS- ^{11}B -NMR-Spektroskopie	138

3. Präparative Vorschriften	139
3.1. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,4-Trichlorodecaboran (10) (II)	139
3.1.1. Methode a	139
3.1.2. Methode b	140
3.1.3. Methode c	141
3.1.4. Methode d	142
3.1.5. Methode e	142
3.1.6. Methode f	143
3.2. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14) (III)	144
3.3. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,3,4,5-Pentachlorodecaboran (14) (IV)	144
3.4. Darstellung von (2n) – <i>closo</i> - Nonachlorononaboran (9) (V)	145
3.4.1. Methode a	145
3.4.2. Methode b	146
3.5. Darstellung von Iodwasserstoff	147
3.6. Darstellung von [ⁿBu₄N]₂[B₉Cl₉] (XIII)	148
3.7. Darstellung von [Ph₄P]₂[B₉Cl₉] (XIV)	149
3.8. Darstellung von [Ph₄P][B₉Cl₉]⁻ (XV)	150
3.8.1. Methode a	150
3.8.2. Methode b	150
3.9. Darstellung von H₂B₉Cl₉ (XI)	151
3.10. Darstellung von [Cp₂Co(III)][B₉Cl₉] (VIII)	152
3.11. Darstellung von [Cp₂Fe(III)][B₉Cl₉] (VII)	152
VI. Anhang	154
1. Abkürzungen	154
2. Formelverzeichnis	155
VII. Literaturverzeichnis	156

I. Einleitung

Seit Beginn der grundlegenden Arbeiten von A. Stock im Jahre 1909 über die Borwasserstoffe haben diese wie keine andere Verbindungsklasse das chemische Denken des 20. Jahrhunderts in der anorganischen Chemie nachhaltig geprägt.^[1,2]

Die für die Handhabung dieser Substanzen entwickelten Arbeitstechniken waren Voraussetzungen für die heute routinemäßige Handhabung flüchtiger, reaktionsfreudiger und luftempfindlicher Stoffe, so dass über die Boranchemie hinaus der Einstieg in neue, eigenständige Forschungsbereiche ermöglicht wurde.^[3]

Die Bedeutung der Borane hat drei Gründe: Zum einen das Entstehen einer äußerst umfangreichen Chemie, die zwar Parallelen zur organischen und metallorganischen Chemie aufweist, sich jedoch klar von diesen unterscheidet; zum anderen die völlig unerwartete Strukturvielfalt und schließlich die Notwendigkeit zum Überdenken der chemischen Bindungstheorie, woraus sich die Grundlagen für die Theorie der Mehrzentrenbindung ergaben.

Die Anwendungen dieser neuen Bindungstheorien liefert für *nido* – Decaboran (14) (**I**) unterschiedliche Elektronendichten der einzelnen Gerüstatome. Daraus erklärt sich die elektrophile Substitution zunächst an den Boratomen (2,4) und dann an den Atomen (1,3), da an diesen Positionen die höchste Elektronendichte vorliegt, während andererseits die Boratome (5-10) partiell positiviert vorliegen, was nichtelektrophile Reaktionen ermöglicht.^[4]

Im Rahmen dieser Dissertation sollen neue Synthesewege zur gezielten regioselektiven Chlorierung von *nido* – Decaboran (14) (**I**) vorgestellt werden, wobei durch Halogenierung unter Friedel-Crafts-Bedingungen bis zu fünffach substituiertes B₁₀H₁₄ (**I**) dargestellt werden konnte. Diese Verbindungen wurden sowohl massenspektrometrisch wie auch ¹¹B-NMR-spektroskopisch charakterisiert, wobei sich zeigte, dass die Geometrie des B₁₀ -Körpers durch die elektrophile Substitution kaum beeinflusst wird, was durch eine Mesomeriestabilisierung des Borgerüsts erklärt werden kann, da es möglich ist, für (**I**) insgesamt 24 Valenzgrenzstrukturen zu formulieren.

Traditionell wird die Klasse der perhalogenierten Borancluster in zwei Substanzklassen aufgeteilt. Erstere bezieht sich auf die Bortrihalogenide und ihre Derivate, während die zweite Klasse Boratome der formalen Wertigkeit kleiner drei enthält.

Zur letzteren Klasse gehört die Gruppe der perhalogenierten Borane B_nX_n ($X = Cl, Br, I$ mit $n = 6, 8, 9, 10$), die nicht den Wadeschen Regeln entsprechen.

Die Verbindung B_9Cl_9 (**V**) sowie Derivate davon sind weitere Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit.

Die Darstellung der perhalogenierten Borancluster war bisher nur über die pyrolytische Disproportionierung der entsprechenden Diborantetrahalogenide einerseits und durch oxidative Halogenierung von *closo*-Dianionen wie etwa $[B_9H_9]^{2-}$ andererseits möglich.^[5-7]

Das bislang schwer zugängliche (**V**) konnte im Rahmen dieser Dissertation leicht über eine Clusterdegradation bei höheren Temperaturen aus *nido*-Decaboran (14) (**I**) in Gegenwart eines Lewisäurekatalysators mit sehr guten Ausbeuten dargestellt werden.

Die Verbindungen B_9X_9 ($X = Cl, Br, I$) stellen starke Oxidationsmittel dar. So konnte durch eine sukzessive Reduktion mit $[Ph_4P]I$ oder $[^nBu_4N]I$ das Subhalogenid B_9Cl_9 sowohl zum Monoanion $[B_9Cl_9]^-$ (**VI**) als auch zum Dianion $[B_9Cl_9]^{2-}$ (**IX**) reduziert werden.

Das Redoxverhalten dieser Verbindungen konnte elektrochemisch und ESR-spektroskopisch untersucht werden; das Radikalanion $[B_9Cl_9]^-$ (**VI**) wurde zusätzlich in Form seiner Metallociniumsalze der Zusammensetzung $[Cp_2M][B_9Cl_9]$ mit $M = Co, Fe$ dargestellt, so dass hier entsprechende Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt werden konnten.

Durch Umsetzung von wasserfreiem Iodwasserstoff mit (**V**) erhält man über die neutrale Radikalzwischenstufe $(2n+1)-[HB_9Cl_9]$ (**X**) den *closo*- B_9 -Körper $(2n+2)-H_2B_9Cl_9$ (**XI**), wobei es sich hierbei um eines der ersten neutralen *closo*-Borane mit $(2n+2)$ -Gerüstelektronen handelt.

Die isolierte Verbindung $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ liegt in Form einer farblosen hygroskopischen Substanz vor, die ^1H -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch, ^{11}B -NMR-spektroskopisch sowie cyclovoltammetrisch charakterisiert wurde. Röntgenstrukturuntersuchungen an den genannten *closo*- B_9 -Clustern konnten mangels geeigneter Einkristalle bisher nicht durchgeführt werden.

II. Theoretischer Teil

Obwohl die Begründung der Boranchemie durch A. Stock schon lange zurückliegt, war für die ungewöhnlichen Zusammensetzungen der Borhydride keine Klassifizierungsgrundlage auszumachen, bevor ihre Strukturen bekannt wurden.

Das B_6 -Oktaeder in einigen kristallinen Boriden und das B_{12} -Oktaeder im Borcarbid waren bekannt, aber niemand erkannte, dass eine systematische Beschreibung der Boran-Strukturen auf Fragmenten dieser Polyeder basieren könnte. Erst zwischen 1940 und 1941 wurden IR-spektroskopische und thermodynamische Hinweise auf verbrückte Strukturen erhalten,^[8] wonach Longuet-Higgins 1943 erstmals die BHB – Dreizentren–H-Brückenbindung postulierte.^[9]

Schon die ersten aufgeklärten Molekülstrukturen der Borane boten eine ausreichende Basis zur Entwicklung der neuen Theorie der chemischen Bindung.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll deshalb ein kurzer Überblick über die Elektronenmangelverbindungen gegeben werden.

1. Struktur und Bindungsverhältnisse in Boranen

Röntgenkristallographische und andere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Strukturen der Borane den Kohlenwasserstoff - Strukturen nicht ähnlich sind.

In allen Boranen besteht das Problem des Elektronenmangels, d.h. es sind nicht genügend Elektronen vorhanden, um zwischen benachbarten Atompaaaren konventionelle Zweielektronen - Bindungen ($2e-2z$ -Bindungen) zu erlauben. Um derartige Strukturen zu beschreiben, müssen verschiedene Arten von Mehrzentrenbindungen angewendet werden.

Diboran B_2H_6 ist der einfachste Vertreter einer Elektronenmangelverbindung; man benötigt zwei $2e-3z$ -Bindungen, um die B-H-B-Brücken zu erklären. Die terminalen B-H-Bindungen können als normale $2e-2z$ -Bindungen betrachtet werden, wobei jedes Boratom zwei Elektronen und zwei angenähert sp^3 - hybridisierte Orbitale zur Bildung von $2e-2z$ -Bindungen zu den zwei Wasserstoffatomen benützt. Jedes B-Atom pro BH_2 - Gruppe verfügt somit noch über zwei Hybridorbitale sowie ein Elektron für weitere Bindungen, wobei die Ebene der zwei verbleibenden Bahnfunktionen senkrecht auf der BH_2 - Ebene steht. Nähern sich zwei BH_2 - Gruppen zwei Wasserstoffatomen in der Ebene der vier leeren Orbitale, so bilden sich zwei B-H-B - $2e-3z$ -Bindungen, in denen insgesamt vier Elektronen untergebracht werden können (Abb. 1).

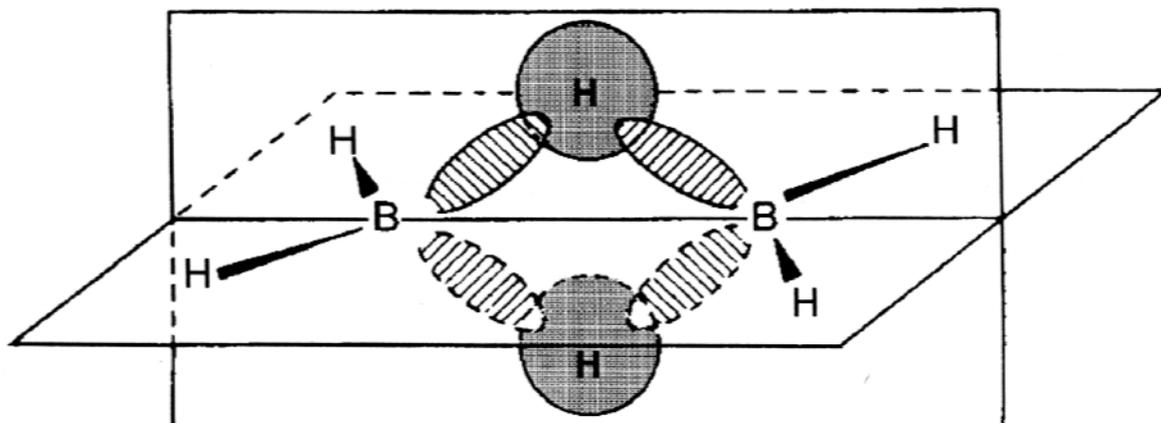


Abb. 1: Bindungsverhältnisse in Diboran, B_2H_6

Betrachtet man das Boratom als annähernd sp^3 - hybridisiert, so können gemäß Abbildung 2 je zwei sp^3 - (B) - Orbitale und ein $1s$ (H) - Orbital zu einem bindenden, einem nichtbindenden und einem antibindenden Molekülorbital kombiniert werden:

$$\psi^a = 0,5 \phi_{H(1)} + 0,5 \phi_{H(2)} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_B \quad (1.1.)$$

$$\psi^n = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{B(1)} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{B(2)} \quad (1.2.)$$

$$\psi^b = 0,5 \phi_{H(1)} + 0,5 \phi_{H(2)} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_B \quad (1.3.)$$

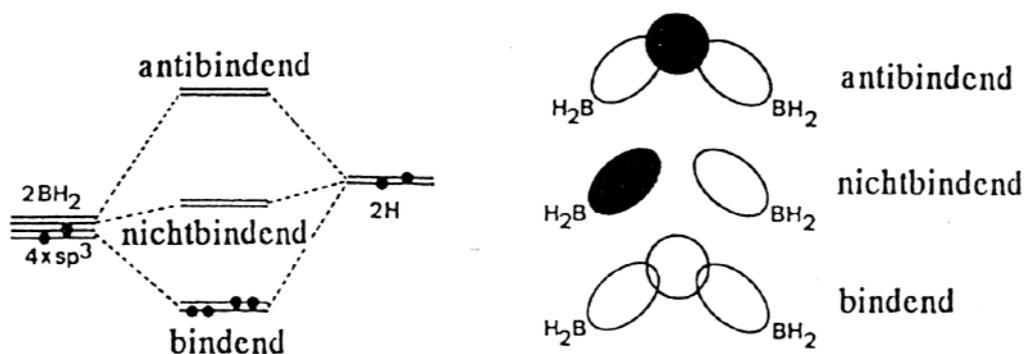


Abb. 2: Qualitatives Energieniveaudiagramm für eine BHB-Brückenbindung (links) sowie der Darstellung der dazugehörigen Atomorbitalüberlappung (rechts)

Durch die formale Aufteilung jeweils zweier Elektronen auf zwei BHB - Bindungen ergibt sich ein Bindungsgrad $b = (2-0)/4 = 0.5$, was die relativ langen verbrückenden B-H-B - Abstände in Bindungen von 133 pm im Vergleich zu den endständigen B-H - Bindungen von 119 pm experimentell bestätigen. Diese Beschreibung trägt dem Vorliegen von nur 12 Bindungselektronen Rechnung und gibt eine Erklärung für die Bindungsverhältnisse in Diboran.^[11]

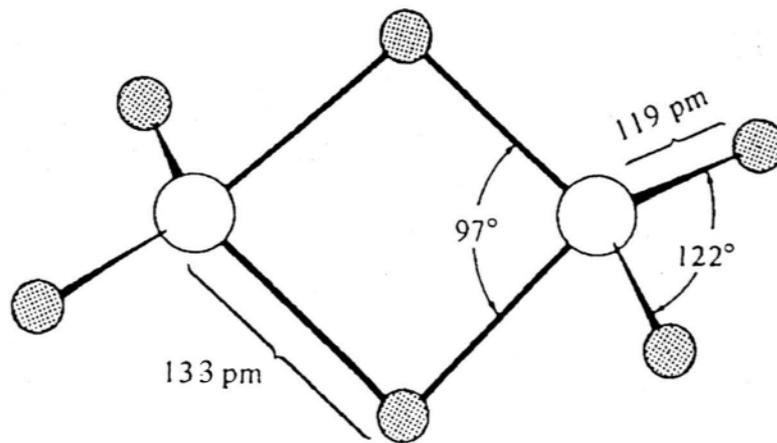


Abb. 3: Molekülstruktur von Diboran, B_2H_6

In den höheren Boranen treten außer der terminalen B-H - Bindung und der Zweielektronen-Dreizentren - Bindung zwei weitere Bindungsarten auf.

Zum einen die Zweielektronen-Zweizentren - Bindung zwischen zwei Boratomen, wie etwa bei den Borsubhalogeniden $X_2B - BX_2$, zum anderen die Zweielektronen-Dreizentren - Bindung zwischen drei Boratomen, die auch als geschlossene Dreizentren - Bindung bezeichnet wird. Diese entsteht durch Überlappung von drei Boratomorbitalen, die an den Ecken eines Dreiecks liegen. Es handelt sich bei den Borhybridorbitalen um sp^3 - Hybridorbitale.

Deren Linearkombination liefert drei Molekülorbitale, deren energieniedrigstes mit zwei Elektronen besetzt ist.^[10]

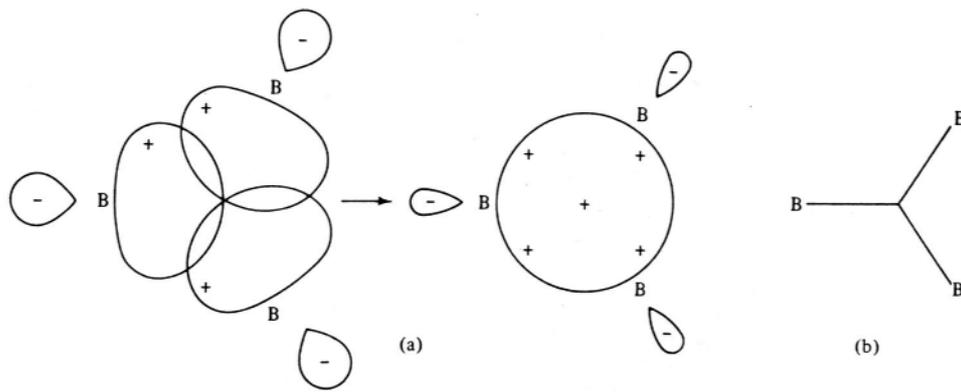


Abb. 4: geschlossene Zweielektronen-Dreizentren – BBB - Bindung
(a: Bildung aus drei Boratomorbitalen; b: vereinfachte Darstellung)

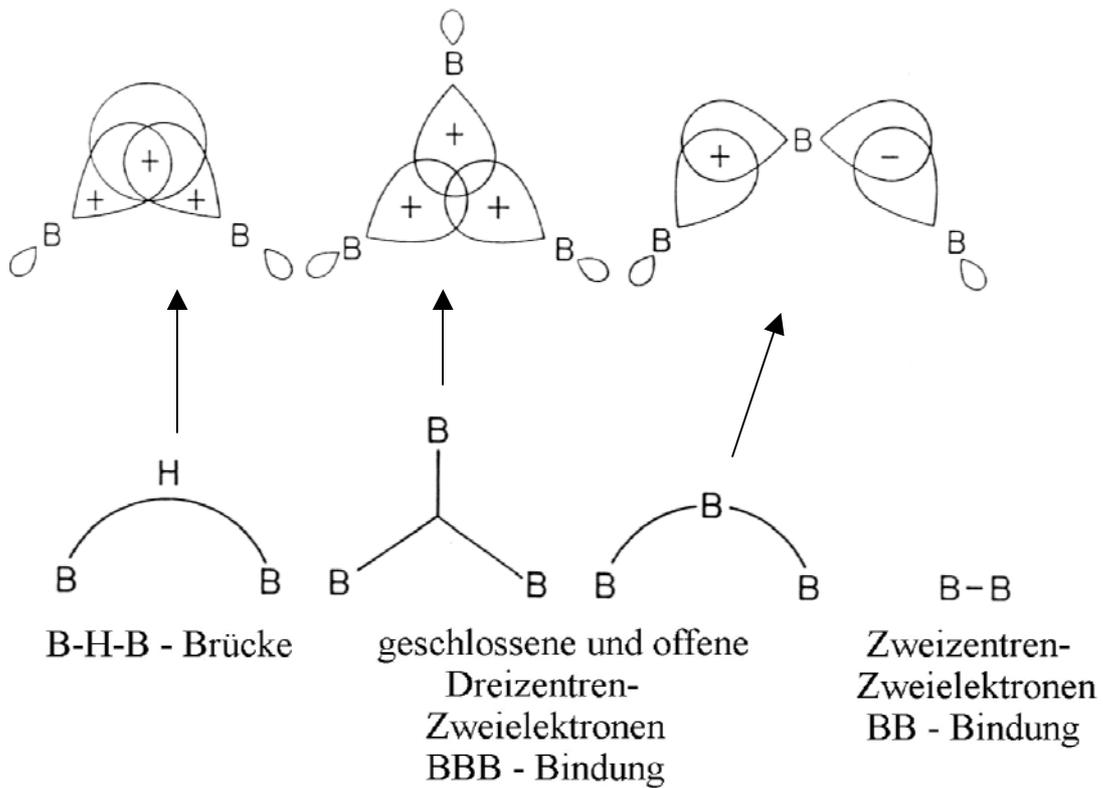


Abb. 4 b: Die vier möglichen Strukturbindungselemente der Borane

Mit dieser Bindungsbeschreibung entwickelte Lipscomb eine Topologie der Borhydride.^[12]

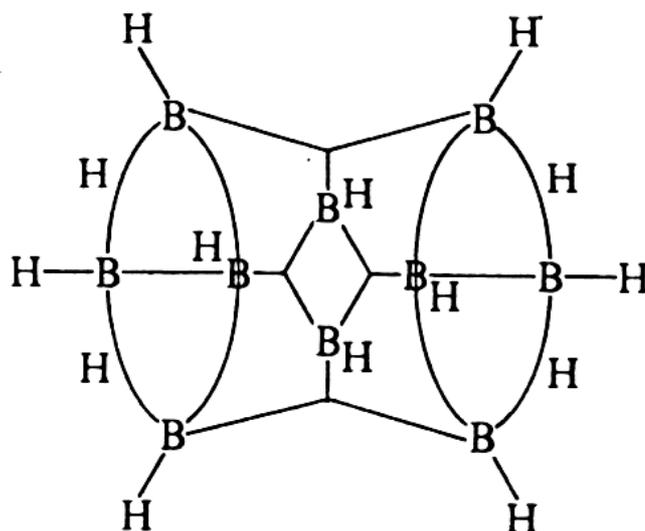


Abb. 5: Topologische Valenzstrichformel von $B_{10}H_{14}$ (I)

Dieses topologische Schema liefert nicht immer die beste Beschreibung der Bindung in Boranen, da in Fällen sehr hoher Symmetrie die Anzahl der möglichen Grenzformeln mit der Zahl der Boratome rasch zunimmt.

Die styx – Notation liefert etwa für *nido* – Decaboran (14) (I) bereits 24 und für $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ sogar 70 Grenzformeln, womit die starke Delokalisation der Molekülorbitale offensichtlich wird.

Da jedes Boratom 3 Valenzelektronen besitzt und jede $B-H_t$ - Bindung ($t = \text{terminal}$) ein Elektron von einem B-Atom und eines von einem H-Atom benötigt, folgt, dass jede $B-H_t$ - Gruppe die verbleibenden 2 Elektronen eines B-Atoms zur Bindung des Clusters zur Verfügung stellen kann; entsprechend kann jede BH_2 - Gruppe ein Elektron zur Clusterbindung beitragen. Die gesamte Bindung wird so durch eine vierstellige Codenummer – der styx – Zahl – angegeben.

Für ein Boranmolekül der Zusammensetzung B_pH_{p+q} gilt:

$$s + x = q \quad (1.4.)$$

$$s + t = p \quad (1.5.)$$

$$p = t + y + q/2 \quad (1.6.)$$

hierbei entspricht: s = Anzahl der BHB - Bindungen

t = Anzahl der BBB - Dreizentrenbindung

y = Anzahl der BB - Zweizentrenbindungen

x = Anzahl der BH_2 - Gruppen

Bei der Aufstellung dieser topologischen Strukturen sind drei Regeln zu beachten:

- 1) Von jedem Boratom müssen vier Bindungen ausgehen (Oktettregel).
- 2) Zwei Boratome dürfen nicht gleichzeitig über eine B-B - Zweizentren - und eine B-B - Dreizentrenbindung verknüpft sein. Entsprechendes gilt für die Kombination von offener und geschlossener BBB - Dreizentrenbindung, wobei jedoch Kombinationen zweier geschlossener BBB - Dreizentrenbindungen bzw. zweier BHB - Dreizentrenbindungen oder einer geschlossenen BBB - Dreizentrenbindung mit einer BHB - Dreizentrenbindung möglich ist.
- 3) Offene BBB - Dreizentrenbindungen dürfen sich nicht überschneiden.

2. Die Wadeschen Regeln

Anfang der siebziger Jahre stellte K. Wade einen Zusammenhang zwischen der Zahl der Elektronen, der Formel und der Molekülgestalt her.^[13]

Diese allgemein als Wadeschen Regeln bezeichneten Beziehungen gelten für Deltaeder (Dreieckspolyeder) und können auf zwei Arten angewendet werden: bei Boranen und Hydridboranen ermöglichen sie es, die allgemeine Gestalt des Moleküls bzw. des Anions ausgehend von seiner Formel vorherzusagen.

Des Weiteren können sie auch auf Verbindungen, die nicht nur Bor enthalten, wie etwa Carborane und andere p – Block - Cluster angewendet werden.

Die Strukturen einer Reihe von Boranen können als Bruchstücke des B_{12} - Ikosaeders angesehen werden, wobei die freien Valenzen an den Bruchkanten durch zusätzliche Wasserstoffatome abgesättigt sind.^[6]

So entspricht Decaboran (14) (**I**) etwa einem $B_{12}H_{12}$ - Gerüst, dem die Boratome 1 und 6 mit ihren entsprechenden Wasserstoffatomen entfernt worden sind, wobei die freien Valenzen mit Wasserstoff zu BHB - Brücken abgesättigt wurden.

Das Ikosaeder stellt nur die obere Grenze einer Reihe von Deltaedern der Zusammensetzung $[B_nH_n]^{2-}$ dar. Die Strukturen der niederen Borane ($n = 5-12$) leiten sich von diesem ab.

Durch Besetzen sämtlicher n-Ecken eines n-eckigen Deltaeders erhält man eine Atomanordnung, die als *closo* – Struktur [*clausus* (lat.) = geschlossen] bezeichnet wird. Für diese *closo* – Reihe erhält man (n+1) Bindungselektronenpaare im Gerüst, die allgemeine Formel lautet $[B_nH_n]^{2-}$.

Werden (n-1) - Ecken eines n – eckigen Polyeders mit Boratomen besetzt, so resultiert eine offenere Anordnung, die als *nido* – Struktur [*nidus* (lat.) = Nest] bezeichnet wird. Für die Gerüstbindungen werden (n+2) Elektronenpaare benötigt, die allgemeine Formel lautet B_nH_{n+4} .

Um eine *arachno*-Struktur [arachnion (griech.) = Spinnennetz] zu erzeugen, müssen (n-2) - Ecken eines n - eckigen Polyeders durch Boratome besetzt werden, es werden (n+3) Elektronenpaare für die Gerüstbindungen benötigt, die allgemeine Formel lautet B_nH_{n+6} .

Durch die Besetzung von (n-3) - Ecken eines n - eckigen Polyeders werden (n+4) Elektronenpaare für die Gerüstbindungen benötigt, diese am weitesten geöffnete Anordnung wird als *hypho*-Struktur [hyphasma (griech.) = Gewebe] bezeichnet, es resultiert die allgemeine Formel B_nH_{n+8} .

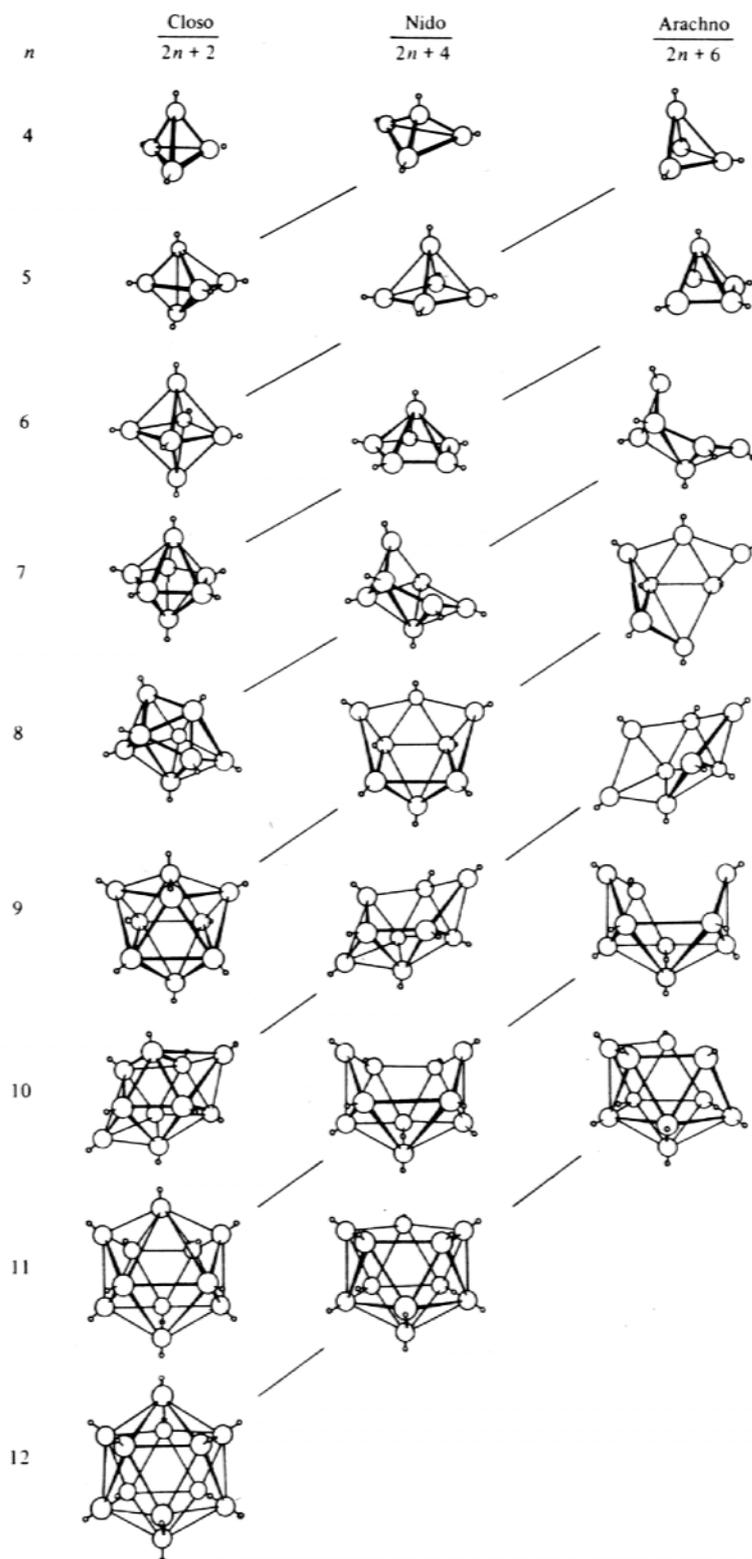
Die Strukturbeziehungen zwischen den ersten drei Reihen sind in Abbildung 9 dargestellt, wobei die diagonalen Verbindungslinien die Umwandlung zwischen *closo* -, *nido* - und *arachno* - Clustern durch Entfernung von Borecken von links unten nach rechts oben wiedergeben.^[14] In den waagrechten Reihen befinden sich die Strukturen, die zwar die gleiche Anzahl von Boratomen besitzen, sich jedoch in der Anzahl der Gerüstelektronen unterscheiden, was den Elektronenregeln für *closo* -, *nido* - und *arachno* - Clustern entspricht.

Vorhersage der Strukturen unter Anwendung der Wadeschen Regeln

- 1) Die Gesamtelektronenzahl des Clusters wird bestimmt, in dem jedes Boratom 3 und jedes Wasserstoffatom 1 Elektron beisteuert, wobei negative Ladungen addiert und positive Ladungen subtrahiert werden müssen.
- 2) Für jedes Boratom nimmt man eine terminale $2e - 2z - BH$ -Bindung an, so dass folglich für jede BH - Einheit 2 Elektronen wegfallen, die nicht mehr an der Clusterbildung beteiligt sind. Durch Subtraktion von $2n$ Elektronen (n entspricht der Anzahl der Bor - Atome) von der Gesamtelektronenzahl $n (B + H_t)$ ergibt sich die Anzahl der Gerüstelektronen.
- 3) Für n Boratome führen (n+1) Gerüstelektronenpaare zu einer auf einem n-eckigen Polyeder basierenden *closo* - Struktur. (n+2) Elektronenpaare ergeben eine *nido* - und (n+3) Elektronenpaare eine *arachno*- Struktur.

Die Wadeschen Regeln geben jedoch keinerlei Auskünfte über die Positionen der Wasserstoffatome, man kann jedoch aufgrund der Untersuchung existierender Strukturen Verallgemeinerungen machen:

- Wasserstoffatome überbrücken bevorzugt die Kanten offener Flächen in *nido* – und *arachno* - Polyedern.
- In *arachno* – Polyedern findet man meist zwei terminale Wasserstoffatome an einem Boratom, wobei ein Wasserstoffatom in die Richtung der fehlenden Ecke deutet.

Abb. 9: Struktureller Zusammenhang zwischen *closo*-, *nido*- und *arachno*- Boranen

3. Magnetische Eigenschaften von Molekülen

3.1. Die magnetische Suszeptibilität

Bringt man einen Körper in ein homogenes Magnetfeld der magnetischen Induktion B , so sind zwei Grenzfälle möglich:

- 1) der Körper verdichtet die Feldlinien in seinem Innern, man spricht von Paramagnetismus.
- 2) der Körper drängt die Feldlinien auseinander, man nennt dies Diamagnetismus.

Paramagnetische Stoffe werden im inhomogenen Magnetfeld zur Stelle höchster Induktion gezogen, während diamagnetische Stoffe aus dem Magnetfeld herausgedrängt werden. So tritt im Innern eines magnetischen Stoffes nicht mehr die ursprüngliche Induktion $B_{\text{außen}}$, sondern die magnetische Induktion B_{innen} auf.

Die Beziehung zwischen B_{innen} und $B_{\text{außen}}$ ist gegeben durch

$$B_{\text{innen}} = \mu_r \cdot B_{\text{außen}} \quad (3.1.)$$

wobei μ_r als relative magnetische Permeabilität eines Stoffes bezeichnet wird. Bei diamagnetischen Stoffen ist $B_{\text{innen}} < B_{\text{außen}}$, d. h. die Permeabilität ist stets kleiner, bei paramagnetischen Stoffen mit $B_{\text{innen}} > B_{\text{außen}}$ stets größer als 1, wobei im allgemeinen die dimensionslose Größe χ mit

$$B' = \chi \cdot B_{\text{außen}} \quad (3.2.)$$

angegeben wird.

(B' = Zunahme bzw. Abnahme der Feldlinien pro Flächenelement).

Diese Proportionalitätskonstante wird als magnetische Suszeptibilität bezeichnet und ist entsprechend bei paramagnetischen Stoffen > 0 , bei diamagnetischen Stoffen < 0 . Die Werte

können sowohl auf das Volumen eines Stoffes bezogen werden, man spricht von der Volumenssuszeptibilität χ_v , als auch auf die Masse, man erhält dann entsprechend die Massensuszeptibilität χ_g . Durch Multiplikation mit dem molaren Volumen bzw. mit der molaren Masse erhält man die sogenannte Molsuszeptibilität χ_m .

Die Suszeptibilität dia – und paramagnetischer Stoffe liegen bei Raumtemperatur im allgemeinen in folgenden Bereichen:

	diamagnetische Stoffe [cm^3/mol]	paramagnetische Stoffe [cm^3/mol]
χ_v	-10^{-5} bis -10^{-4}	$+10^{-5}$ bis $+10^{-3}$
χ_m	-10^{-4} bis -10^{-2}	$+10^{-4}$ bis $+10^{-1}$

3.2. Atomistische Deutung der magnetischen Suszeptibilität

Ein um den Atomkern umlaufendes Elektron bedingt ein magnetisches Feld und besitzt ein magnetisches Bahnmoment, sofern ihm ein Bahndrehimpuls zukommt, was für p-, d-, f-, nicht jedoch für s – Elektronen zutrifft. Weiterhin besitzt es aufgrund seines Eigendrehimpulses, dem sogenannten Spin, ein magnetisches Spinmoment.

Die Bahn – und Spindrehimpulse der einzelnen Elektronen koppeln in Atomen, Ionen und Molekülen nach quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten zu einem Gesamtdrehimpuls, welcher ein magnetisches Gesamtmoment des Atoms, Ions oder Moleküls bedingt. Diese magnetischen Momente werden in sogenannten Bohrschen Magnetonen μ_B gemessen, die definiert sind als

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \quad (3.3.)$$

mit e = Elementarladung

m_e = Elektronenmasse

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad [h = \text{Plancksches Wirkungsquantum}]$$

Das Bohrsche Magneton stellt das kleinste elektronische Elementarquantum des Magnetismus dar und ist identisch mit dem magnetischen Moment des Stromes, den ein auf einer Kreisbahn mit dem Bohrschen Radius r_B umlaufendes Elektron mit dem Bahndrehimpuls $\hbar = m_e v_e r_B$ verursacht.

Da die entsprechenden magnetischen Spinmomente der Protonen bzw. der Neutronen, die sogenannten Kernmagnetone, sehr klein sind, tragen diese Momente praktisch nichts zu den beobachtbaren Formen des Magnetismus bei. Somit sind für die magnetischen Eigenschaften der Materie, angegeben durch die Suszeptibilitäten, ausschließlich die Elektronen verantwortlich.

3.3. Diamagnetismus und Paramagnetismus

Atome, Ionen und Moleküle diamagnetischer Stoffe besitzen abgeschlossene Elektronenschalen, so dass sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen gegenseitig aufheben, d.h. es tritt nach außen hin kein magnetisches Gesamtmoment in Erscheinung.

Der Diamagnetismus kommt dadurch zustande, dass beim Einbringen einer diamagnetischen Probe in ein äußeres Magnetfeld Zusatzströme induziert werden, deren Magnetfeld entsprechend der Lenzschen Regel dem angelegten äußeren Feld entgegengesetzt ist. Da andere magnetische Momente bei abgeschlossenen Elektronenschalen nicht auftreten, heben sich die Feldlinien im Körperinnern auf und es ergibt sich eine Abnahme der Feldlinienzahl, wobei diese diamagnetische Suszeptibilität temperaturunabhängig ist. Solche diamagnetischen Stoffe sind, mit Ausnahme der Supraleiter, durch eine lineare, reversible Magnetisierungskurve $M = \chi \cdot H$ charakterisiert.

Über dem diamagnetischen Effekt, der in allen Stoffen auftreten muss, können sich bei Molekülen mit ungeraden Elektronenzahlen die magnetischen Einzelmomente der Elektronen nicht herausheben, es tritt ein nach außen wirkendes permanentes magnetisches Gesamtmoment auf. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden die anfangs regellos verteilten Molekularmagnete in der Art ausgerichtet, dass die Anzahl der Feldlinien im Körperinnern zunimmt, der Stoff ist somit paramagnetisch. Da bei solchen Stoffen zwischen einem temperaturunabhängigen und temperaturabhängigen Paramagnetismus unterschieden

werden muss, kann differenziert werden in Bezug auf paramagnetische Metalle, die keine Spinordnung aufweisen und somit eine temperaturunabhängige positive Suszeptibilität, die sogenannte Pauli – Suszeptibilität, zeigen.

Bei paramagnetischen Salzen wie etwa Seltenerdmetalle oder Ionenkristalle der Nebengruppenmetalle ist die paramagnetische Suszeptibilität der absoluten Temperatur umgekehrt proportional und wird als Curie - Gesetz bezeichnet:

$$\chi_{\text{para}}(T) = \chi_o + \frac{C}{T} \quad (3.4.)$$

mit $\frac{C}{T}$ = temperaturabhängiger Anteil

χ_o = temperaturunabhängiger Anteil

Die Konstante C (Curie-Konstante) steht in direkter Beziehung zum magnetischen Moment μ_{mag} des Stoffes, so dass durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität eines Stoffes sein magnetisches Moment bestimmt werden kann.

Das magnetische Moment eines Atoms oder Ions im freien Feld lautet $\mu_{\text{mag}} = \gamma \hbar J = -g\mu_B J$, wobei der Gesamtdrehimpuls $\hbar J$ die Summe aus Bahndrehimpuls $\hbar L$ und Spin $\hbar S$ ist. Die Konstante γ ist gleich dem Verhältnis des magnetischen Momentes zum Drehimpuls und wird als magnetomechanisches Verhältnis oder auch als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet. Die Größe g , der sogenannte g – Faktor, wird definiert als $g\mu_B = -\gamma \hbar$ mit Werten von $g = 2$ für den Elektronenspin und $g = 1$ für die Bahnbewegung. So können in gyromagnetischen Messungen die Beiträge der Spin – und Bahnmomente der Magnetisierung ermittelt werden.

4. *nido* – Decaboran (14) (I), B₁₀H₁₄

B₁₀H₁₄ (I) wurde Mitte der fünfziger Jahre in den USA als potentieller hochenergetischer Raketentreibstoff im Tonnenmaßstab hergestellt und ist das heute bestuntersuchtete Glied aller polyedrischen Borane.

Da (I) in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle als Ausgangsmaterial für Reaktionen und Synthesen darstellt, soll es aus diesem Grund genauer vorgestellt werden.

4.1. Darstellung

Bereits im Jahre 1913 wurde eine inzwischen klassische Methode zur Darstellung von (I) durch A. Stock, K. Friederici und O. Preiss beschrieben.^[1] Es handelte sich dabei um eine kontrollierte Pyrolyse von B₂H₆ in sogenannten ‚Heiß – Kalt‘ - Reaktoren bei Temperaturen von 160 – 200 °C in Gegenwart katalytischer Mengen einer Lewis - Base wie etwa Dimethylether.

Diese bis heute für Forschungszwecke geeignete Darstellungsmethode lässt sich durch Variation der Reaktionsparameter Druck, Zeit und Temperatur so verändern, dass die Ausbeute an den einzelnen Boranen optimiert werden kann. Das entstehende Stoffgemisch lässt sich problemlos durch fraktionierte Kondensation und Destillation auftrennen.

Neuere Methoden zur Darstellung von (I) beruhen im wesentlichen auf der Oxidation von [B₁₁H₁₄]⁻ zu (I), wobei als Oxidationsmittel KMnO₄ oder K₂Cr₂O₇ verwendet werden. Die Ausbeuten betragen etwa 40 %, das Anion [B₁₁H₁₄]⁻ lässt sich aus der Reaktion von NaBH₄ mit B₂H₆ oder B₅H₉ gewinnen.^[15, 16]

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von (I) beruht auf der Reaktion von B₂H₆ mit äquimolaren Mengen an M[B₅H₈] (M = Li, Na, K) in Ether mit Ausbeuten bei 25 % .^[17, 18, 19]

In unserer Arbeitsgruppe konnte (**I**) aus $\text{NR}_4\text{B}_3\text{H}_8$ im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart eines Lewissäurekatalysators mit 60 % Ausbeute erhalten werden.^[20] Das als Nebenprodukt entstehende B_5H_9 konnte leicht abkondensiert werden, (**I**) wurde anschließend durch Sublimation abgetrennt.

4.2. Physikalische Eigenschaften

$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) ist ein farbloser, kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $99,7\text{ °C}$, der bei 213 °C unzersetzt siedet. Die Substanz besitzt bei 25 °C eine Dichte von $0,94\text{ g/cm}^3$ und löst sich gut in gängigen Lösungsmitteln wie etwa Benzol, Toluol, Ethanol, Methylenchlorid, n – Hexan oder Kohlenstoffdisulfid.

Wie alle Borane ist (**I**) eine endotherme Verbindung mit $\Delta\text{H} = 47\text{ KJ/mol}$, es ist jedoch erstaunlich stabil, so ist es weder luft – noch hydrolyseempfindlich noch zersetzt es sich bei Thermolyse bis 150 °C .^[17, 12]

4.2.1. Kristallstruktur

Obwohl bis zur Mitte dieses Jahrhunderts schon eine große Anzahl von Boranen synthetisiert werden konnte, fehlte noch der Einblick in den strukturellen Aufbau der Borwasserstoffe.

Die eigentliche Strukturchemie der Borane begann im Jahre 1948 mit der röntgenographischen Kristallstrukturbestimmung des Decaboran(14) (**I**).^[22] Diese Struktur konnte 1969 durch eine Neutronenbeugungsstrukturanalyse von $^{10}\text{B}_{10}\text{D}_{14}$ wesentlich verfeinert werden, deshalb werden hier die genaueren Daten verwendet.^[23]

Das Molekül $^{10}\text{B}_{10}\text{D}_{14}$ mit der Zusammensetzung von 98,4 % ^{10}B und 80,1 % D wurde bei -160 °C vermessen; es zeigt eine C_{2v} Pseudosymmetrie und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}_{2/a}$ mit $a = 1423 \pm 2\text{ ppm}$, $b = 2026 \pm 2\text{ ppm}$, $c = 562 \pm 1\text{ ppm}$. Der ausgezeichnete Winkel β beträgt $90,10 \pm 0,1^\circ$, die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ist $Z = 8$.

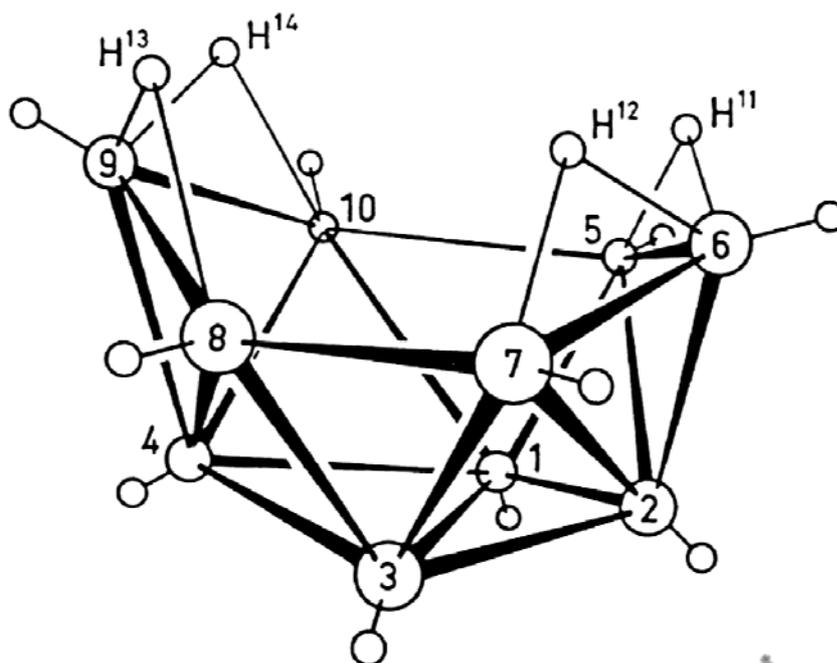


Abb. 10: Molekülstruktur von *nido*– Decaboran (14), B₁₀H₁₄ (**I**)

4.2.2. ¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von *nido*– Decaboran (14) (**I**)

¹H- und ¹¹B- NMR-spektroskopische Untersuchungen von (**I**) wurden erstmals 1955 von J. N. Schoolery veröffentlicht.^[24] Durch Derivatisierung von (**I**) gelang es R. Schaeffer 1958, die Spektren korrekt zu interpretieren.

Das 64,210 MHz-¹¹B-NMR-Spektrum für (**I**) zeigt durch die Symmetrie des B₁₀ – Clusters 4 Gruppen von magnetisch äquivalenten Boratomen, die jeweils in Dubletts mit den relativen Intensitäten 2 : 2 : 4 : 2 aufgespalten werden, was durch die Kopplung zwischen den Boratomen mit den terminalen H - Atomen verursacht wird.

Da es mit den damaligen Mitteln noch nicht möglich war, eine Kopplung mit den verbrückenden H - Atomen aufzulösen, konnte diese nur anhand einer geringfügigen Signalverbreiterung erkannt werden.

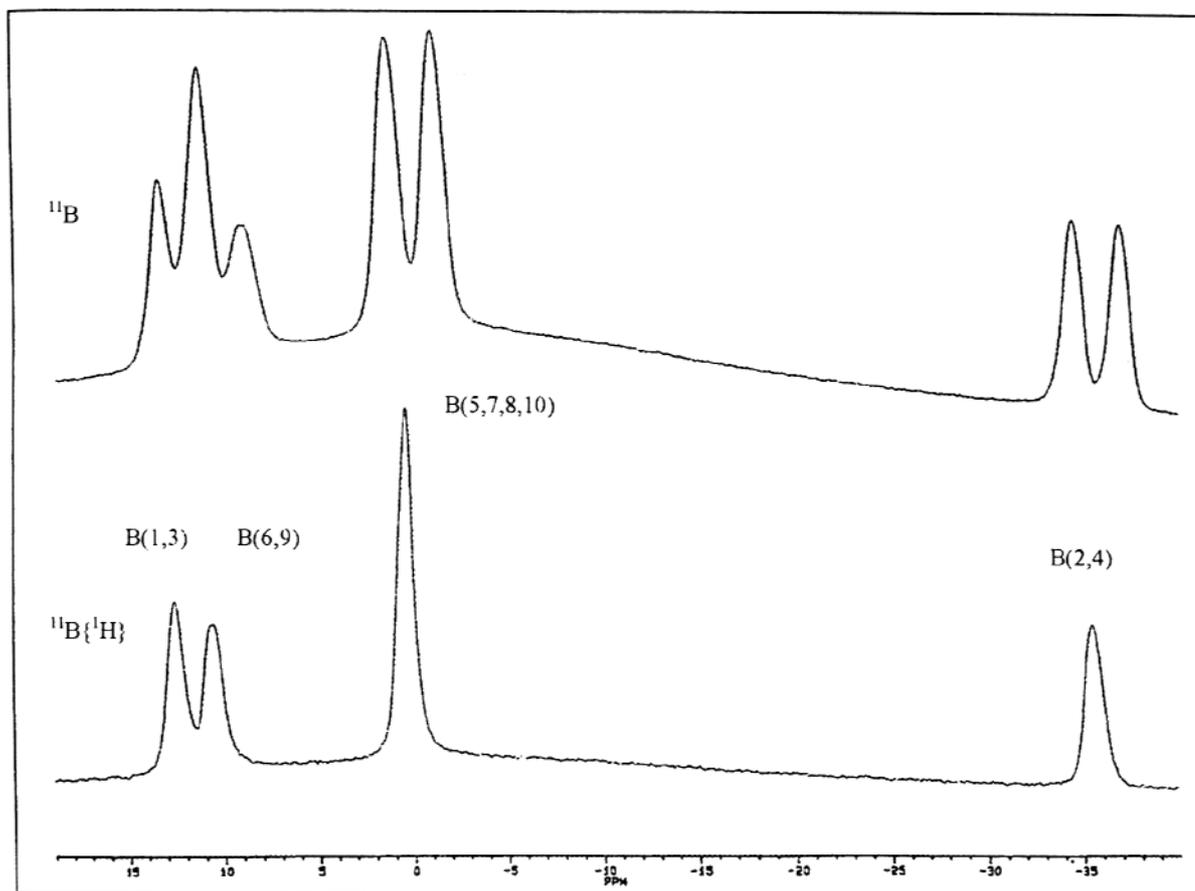


Abb. 11: 64,210 MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (I) in CD_2Cl_2

Tab. 4.2.: Chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstanten J und relative Intensitäten von B₁₀H₁₄ (**I**)

Atomposition	δ [ppm]	¹ J (BH) [Hz]	Relative Intensitäten
1, 3	+ 13,6	158	2
2, 4	- 35,7	160	2
5, 7, 8, 10	+ 0,2	158	4
6, 9	+ 10,4	158	2

4.3. Chemische Eigenschaften von *nido*– Decaboran (**14**) (**I**)

Da (**I**) das bestuntersuchtete aller polyedrischen Borane darstellt, ist seine Chemie derartig umfangreich, dass hier nur einige, jedoch charakteristische Reaktionstypen aufgeführt werden:

- 1) Deprotonierung und Hydridaddition
- 2) Elektronentransferreaktionen
- 3) Elektrophile Substitution
- 4) Nucleophile Substitution
- 5) Adduktbildung
- 6) Clusteraufbau, Clusterdegradation
- 7) Bildung von Heteroboranen

4.3.1. Deprotonierung und Hydridaddition

Decaboran(14) (**I**) stellt eine mittelstarke Säure mit einem pK_s – Wert = 2,70 dar und lässt sich unter Bildung des Anions $[B_{10}H_{13}]^-$ wie eine einbasige Säure titrieren: ^[26]



Die Struktur des resultierenden farblosen Anions $[B_{10}H_{13}]^-$ zeigt, dass die Deprotonierung an einer BHB – Brücke erfolgt, also ein Brückenwasserstoffatom für die saure Wirkung verantwortlich ist, wobei die Elektronenzahl des Clusters unverändert bleibt. Durch diese Abstraktion eines Brückenprotons ergibt sich eine signifikante Verkürzung des B(5)–B(6) – Abstandes (vergl. Abb. **10**) in $B_{10}H_{14}$ (**I**) von 179 ppm auf 165 ppm.

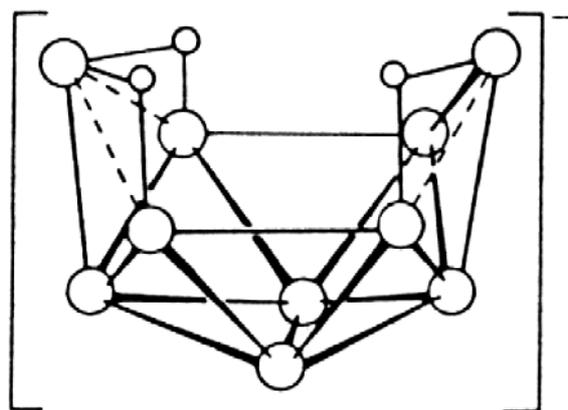


Abb. 12: Molekülstruktur des Clusteranions $[B_{10}H_{13}]^-$

[B₁₀H₁₃]⁻ ist in wässrig – alkalischen Lösungen instabil und geht unter Aufnahme eines Hydroxid – Ions und anschließendem Clusterabbau in [B₉H₁₄]⁻ über:



Unter drastischeren Bedingungen lässt sich durch NaH ein weiteres Brückenwasserstoffatom abspalten, wobei Na₂[B₁₀H₁₂] gebildet wird:

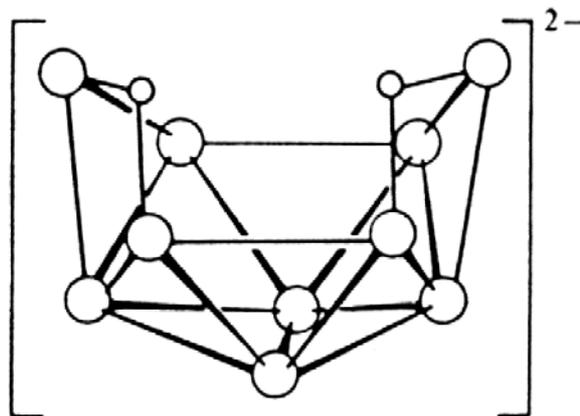


Abb. 13: Molekülstruktur des Clusterdianions [B₁₀H₁₂]²⁻

Abbildung 13 zeigt die Struktur des [B₁₀H₁₂]²⁻ - Dianions, welches für viele Metallionen als formal zweizähliger Ligand fungiert.

Die Brønsted – Acidität von **(I)** nimmt gegenüber B_4H_{10} bzw. B_5H_9 mit steigender Größe des Clusters zu:



Diese Abstufung kann über die erhöhte Ladungsdelokalisation in größeren Clustern erklärt werden; so lässt sich etwa **(I)** noch mit der relativ schwachen Base Trimethylamin deprotonieren, während für die Protonenabstraktion von Pentaboran (9) die stärkere Base Methyllithium benötigt wird.

4.3.2. Elektronentransferreaktionen

Die Addition von Elektronen an Decaboran (14) **(I)** lässt sich durch Einsatz starker Reduktionsmittel wie Natrium oder Kalium in Benzol, Ethern oder flüssigem Ammoniak erreichen:

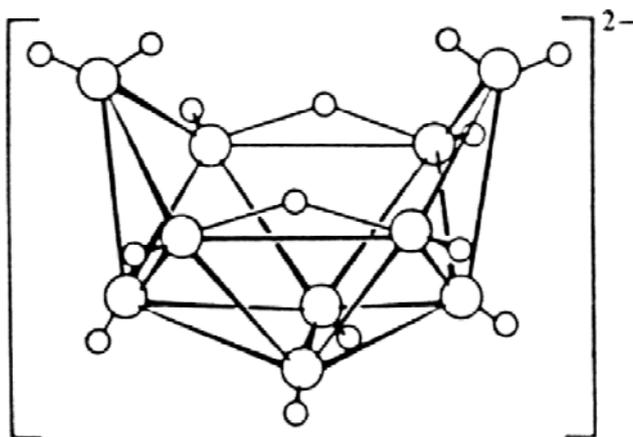
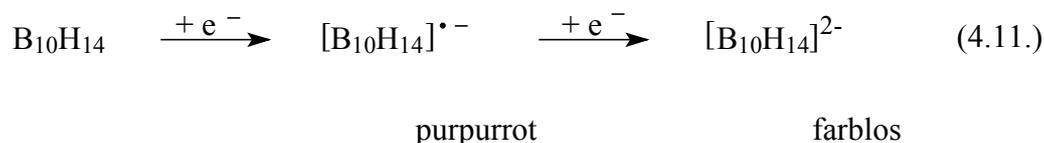


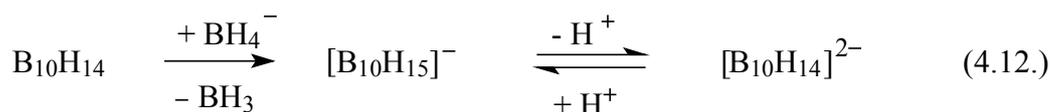
Abb. 14: Molekülstruktur des Clusterdianions $[B_{10}H_{14}]^{2-}$

Cyclovoltammetrische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei obiger Reaktion das purpurrote Radikalanion [B₁₀H₁₄]^{•-} als instabile, kurzlebige Zwischenstufe entsteht:



Dieses Tetradecahydrido – *arachno* – decaborat [B₁₀H₁₄]²⁻ lässt sich formal als ein Dihydridaddukt des in Substanz unbekanntes *closo* – Borans B₁₀H₁₂ beschreiben.

Auch durch Verwendung von BH₄⁻ in wässrig – alkoholischer Lösung lässt sich über die Zwischenstufe [B₁₀H₁₅]⁻ durch Protonenabstraktion das [B₁₀H₁₄]²⁻ darstellen.^[46]



Die Struktur nach Abb. 14 zeigt, dass die zusätzlichen zwei Elektronen den Elektronenmangel insofern ausgleichen, als zwei verbrückenden H-Atome in B-H_{terminal} – Gruppen umgewandelt werden.

4.3.3. Elektrophile Substitution

Theoretische Berechnungen von W. N. Lipscomb und R. Hoffmann 1962 lieferten die Elektronendichten der einzelnen Gerüstatome im B₁₀H₁₄ – Molekül (I).^[27]

Es konnte gezeigt werden, dass die Boratome B(2) und B(4) die höchste Negativpartialladung tragen, während an den Atomen (B)6 und (B)9 hingegen die geringste Elektronendichte vorliegt.

Tab. 4.3.: Ladungsverteilung in Decaboran (14) (I)

Ziffern der Boratome	6, 9	5, 7, 8, 10	1, 3	2, 4
Ladungsverteilung Q	+ 0,33	+ 0,12	- 0,04	- 0,10

(Angaben für Q in elektronischen Ladungseinheiten)

Diese Elektronenladungsverteilung innerhalb des $B_{10}H_{14}$ – Clusters gestattet es somit, die reaktiven Zentren bei elektrophilem oder nucleophilem Angriff vorherzusagen.

Aufgrund dieser Berechnungen muss erwartet werden, dass elektrophile Substitution bevorzugt an den Boratomen B(2) und B(4) , dann an den Atomen B(1) und B(3) ansetzt.^[28] Tatsächlich wird (I) bei elektrophilen Reaktionen mit Cl_2 und Br_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ vorwiegend an den Positionen 1, 2, 3 und 4 angegriffen.

Entsprechend erhielten R. L. Williams et. al. Anfang der sechziger Jahre bei Friedel – Crafts – Alkylierungen an (I) mit Methylhalogeniden in Gegenwart von Aluminiumtrihalogeniden ein Gemisch aus bis zu vierfach methylierten Decaboranen mit fast ausschließlicher Substitution an den Positionen B (1 – 4).^[29 – 32]

4.3.4. Nucleophile Substitution

Die B-Atome (5, 7, 8, 10) sowie B (6, 9) gehen entsprechend obiger Elektronendichteverteilung leicht Reaktionen mit Nucleophilen ein.

Die von J. Plesák entwickelte nichtelektrophile Reaktion von $(R_2S)_2B_{10}H_{12}$ mit wasserfreiem HX ($X = Cl, Br, I$) führt erwartungsgemäß zum 6-X- $B_{10}H_{13}$ unter Abspaltung von SR_2 , jedoch entsteht in geringen Anteilen auch das in 5-Position substituierte Produkt.^[33]

Durch Reaktion von [B₁₀H₁₀]²⁻ - Salzen mit Supersäuren wie etwa Trifluormethansulfonsäure entsteht nach mehrfacher Protonierung das intermediäre Clusterkation [B₁₀H₁₃]⁺, das als starkes Elektrophil das positive Zentrum für einen nucleophilen Angriff darstellt:



Mittels dieser Reaktion erhält man in CH₂Cl₂ das isomerenfreie, nur an Position B (6) monosubstituierte Produkt.^[34]

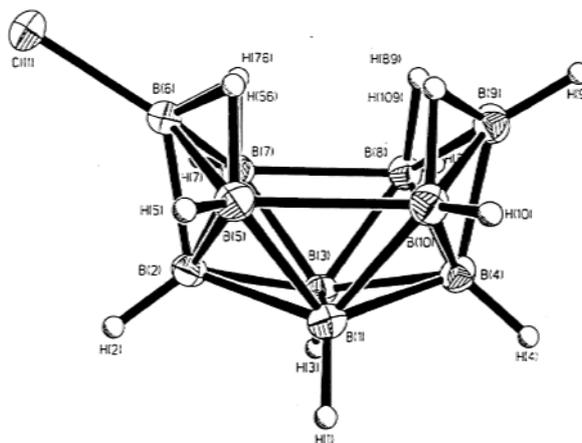


Abb. 15: Molekülstruktur von 6-C10B₁₀H₁₃^[34]

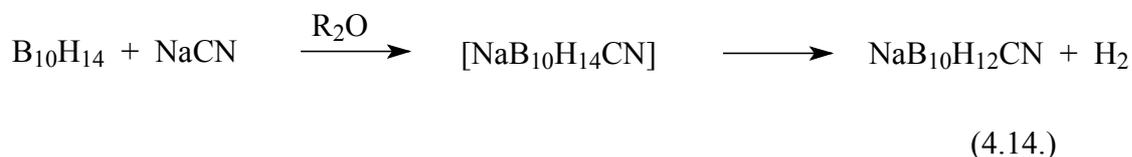
4.3.5. Adduktbildung

Ein weitläufiger Zweig der Boranchemie beschäftigt sich mit einer großen Anzahl von neutralen bzw. anionischen Verbindungen, die durch Austausch von Hydridionen H⁻ gegen andere Liganden L erhalten werden können.

Auf Decaboran (14) (I) bezogen, ergeben sich folgende Derivate:

Ausgangsion	[B ₁₀ H ₁₃] ⁻	[B ₁₀ H ₁₄] ²⁻	[B ₁₀ H ₁₄] ²⁻	[B ₁₀ H ₁₀] ²⁻	[B ₁₀ H ₁₀] ²⁻
Derivat	LB ₁₀ H ₁₂	[LB ₁₀ H ₁₃] ⁻	L ₂ B ₁₀ H ₁₂	[LB ₁₀ H ₉] ⁻	L ₂ B ₁₀ H ₈

Die Liganden L können sowohl anorganischer, neutral organischer oder anionischer Natur sein.^[36] So reagiert etwa $B_{10}H_{14}$ mit NaCN in etherischer Lösung zu $NaB_{10}H_{14}CN$ bei anschließender Abgabe von H_2 :



Durch Reaktion von zwei Molekülen eines Liganden mit (I) ergibt sich eine große Anzahl von Bor - Cluster - Ligand - Addukten in quantitativer Ausbeute nach:



Dieser Reaktionstyp wurde schon 1957 von R. Schaeffer beschrieben, der aus einer Lösung von (I) in CH_3CN die Verbindung $(MeCN)_2B_{10}H_{12}$ erhalten konnte.^[37]

Der Mechanismus dieser Reaktion konnte allerdings erst 1962 durch I. Dunstan und J. V. Griffiths aufgeklärt werden und läuft über eine intermediäre Bildung des Adduktes als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt ab:

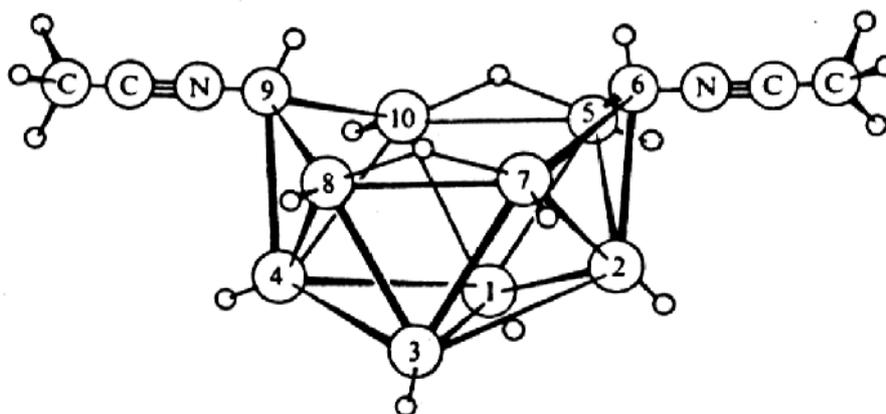


Abb. 16: Molekülstruktur von $6,9-(CH_3CN)_2B_{10}H_{12}$

Ein alternativer Darstellungsweg für B₁₀H₁₂L₂ – Derivate ist der irreversible Austausch gegen nucleophilere Liganden mit stärkerer Bindung an den Grundcluster:

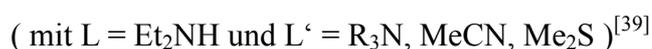
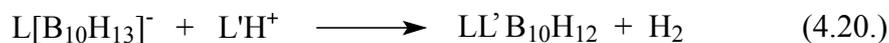


Es ergibt sich eine Stabilitätsreihenfolge, die den entsprechenden Lewisbasenstärken analog ist:



Verantwortlich für die starke Bindung von etwa Pyridin an das B₁₀H₁₂ – Fragment ist die Möglichkeit der Rückbindung der delokalisierten Elektronen des B₁₀H₁₂ – Clusters mit den leeren π - Orbitalen des Pyridins.

Ein wichtiger Syntheseweg für unsymmetrische L₂B₁₀H₁₂ – Addukte ergibt sich aus der Protolyse von L [B₁₀H₁₃]⁻ nach



Auf Röntgenstrukturanalysen basierend ergab sich, dass durch Subtraktion eines Hydridions H⁻ durch einen Ligand mit freiem Elektronenpaar eine topologisch entsprechende Struktur erzeugt wird, somit ist der *arachno* – Cluster B₁₀H₁₂L₂ isoelektronisch und strukturell eng mit dem [B₁₀H₁₄]²⁻ - Dianion verwandt, welches formal als Addukt des hypothetischen *closo* – B₁₀H₁₂ mit 2 zusätzlichen Hydridionen betrachtet werden kann.

4.3.6. Clusteraufbau, Clusterdegradation

$B_{10}H_{14}$ (**I**) geht viele Clusteradditionsreaktionen ein, bei denen Bor oder andere Atome in einen erweiterten Cluster eingebaut werden.

So führt etwa die Reaktion von (**I**) mit $LiBH_4$ unter Wasserstoffeliminierung zunächst zum *nido*- $[B_{11}H_{14}]^-$ -Anion und anschließend zum *closo*- $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.^[93,94,95]



Bessere Ausbeuten werden erhalten bei der direkten Reaktion von (**I**) mit Aminoboranen ohne Lösungsmittel, aber bei erhöhten Temperaturen zwischen 90 – 100 °C.^[94,96]



Setzt man *arachno*-Decaborancluster wie etwa die Adduktverbindung $B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2$ mit CH_3OH bei Refluxtemperatur um, so erhält man unter Clusterabbau $B_9H_{13}CH_3CN$.^[37]

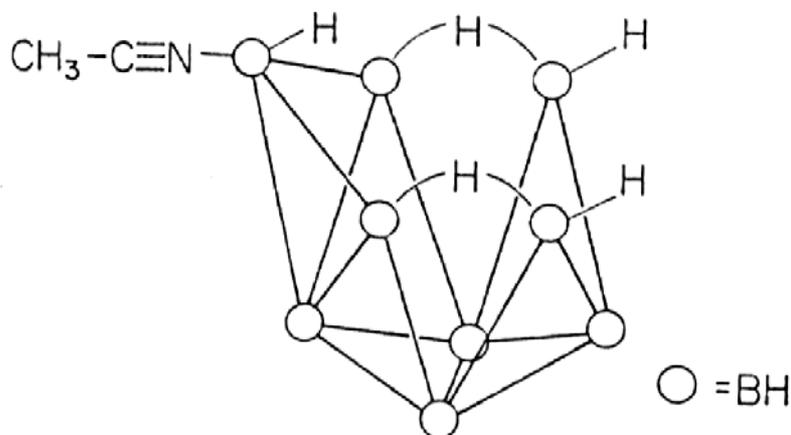
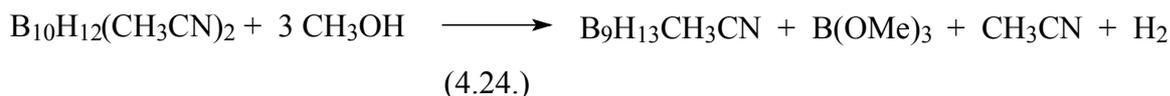


Abb. 17 a: Molekülstruktur von $B_9H_{13}CH_3CN$

Beachtenswert ist, dass das gebildete Addukt topologisch äquivalent zum bisher nicht bekannten [B₉H₁₄]⁻ - Anion ist, welches durch Protonenaufnahme zum neutralen B₉H₁₅ mit der topologischen Bezifferung 6330 übergeht.^[43, 44]

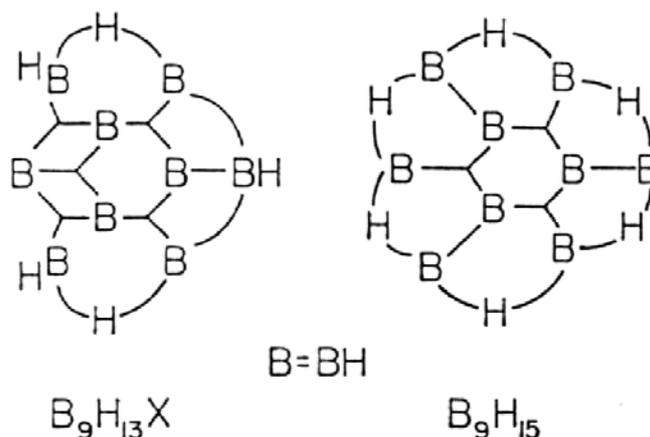


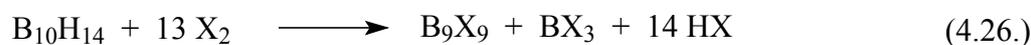
Abb. 17 b: topologische Molekülstrukturen der Cluster B₉H₁₃X (links) und B₉H₁₅ (rechts)

Durch kontrollierte Solvolyse von (I) in Gegenwart nichtionischer Liganden werden Derivate des Typs LB₉H₁₃ gebildet, die sich isoelektronisch zum [B₉H₁₄]⁻ verhalten.^[97,98]

Weiterhin kann durch Hydrolyse von LB₁₀H₁₃⁻ (L = EtNH₂, Et₂NH, Et₃N, Ph₃P) unter Degradation des Borgerüsts an Position B(6) in quantitativer Ausbeute LB₉H₁₃ erhalten werden nach:



Des weiteren wurde in unserer Arbeitsgruppe gefunden, dass bei der Perhalogenierung von (I) eine Clusterdegradation zum entsprechenden (2n) - *closo* - B₉X₉ (X = Cl, Br, I) erfolgt.^[34, 92] Diese Reaktion wird ausführlicher in Abschnitt 7.1. beschrieben:



4.3.7. Bildung von Heteroboranen

Unter Heteroboranen versteht man Borane, in welchen Boratome bzw. verbrückende Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt sind.

So lässt sich etwa die BH^- - Gruppe durch die isoelektronische CH^- - Gruppe substituieren und man erhält ein Carbaboran unter Clusteraddition:



Es entsteht das 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboran, das beim Erhitzen zum 1,7-Dicarba-*closo*-dodecaboran bzw. zum 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran isomerisiert.

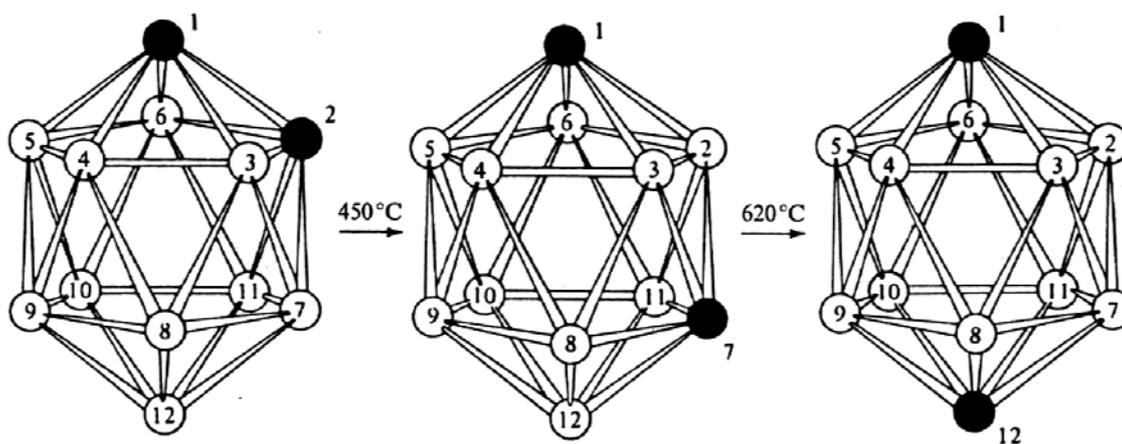
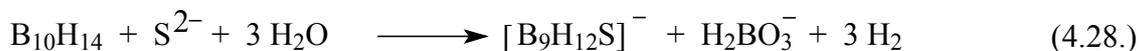


Abb. 18: Struktur der drei Isomeren von Dicarba-*closo*-dodecaboran sowie den entsprechenden Isomerisierungstemperaturen

Weiterhin lassen sich die B-Atome der Borane auch durch andere Heteroatome ersetzen wie etwa in folgender Synthese:



Durch entsprechende Umsetzungen mit Metallhalogeniden erhält man die Metallborane, jedoch wird diese Chemie bei vorliegender Arbeit nicht behandelt.

5. Regioselektive Chlorierung von Decaboran (14) (I)

Bereits 1974 konnten entsprechend der berechneten Ladungsverteilung in *nido*-Decaboran (14) (I) durch elektrophile Substitution mit Cl₂ und Br₂ in Gegenwart von AlCl₃ als Katalysator eine Mischung aus 1- und 2-fach substituierten Verbindungen erhalten werden.^[47] Höher halogenierte Derivate wurden nicht beschrieben.

Wegen ihrer relativ hohen Schmelzpunkte ließen sich die Isomere durch mehrfache fraktionierte Kristallisation in Hexan, Gas-Flüssigkeits-Chromatographie und Sublimation im Hochvakuum rein isolieren.

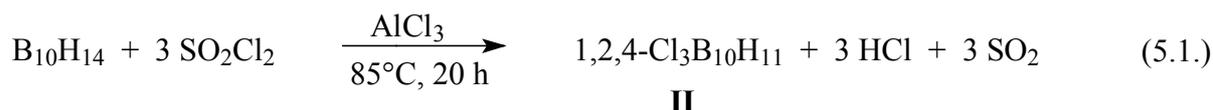
Da elektrophile Reaktionen zwischen (I) und elementarem Chlor unter Verwendung von Friedel – Crafts - Katalysatoren im wesentlichen zu Produktgemischen führten, sind diese Umsetzungen für selektive Halogenierungen am B₁₀H₁₄ - Cluster nicht geeignet. Verwendet man dagegen das besser handhabbare Sulfurylchlorid als Chlorierungsmittel, so lassen sich bei entsprechenden Reaktionsbedingungen regioselektiv Mehrfachchlorierungen am *nido*-Cluster durchführen.

So gelang es Söylemez erstmals, (I) stufenweise zu höher halogenierten Polyhalogendecaboranen (14) umzusetzen.^[20]

Als Lewis-Säure-Katalysator kommt bei Mehrfachchlorierung am Decaboran - Cluster nur AlCl_3 in Frage, da bei Verwendung anderer AlX_3 - Salze Halogenaustauschreaktionen zu beobachten sind. Der Einsatz anderer Metallhalogenide, die sich nach beendeter Reaktion leichter entfernen lassen (z.B. SbCl_5 , SnCl_4 , ZnCl_2), liefern keine Halogenierung, da die entsprechenden Lewis - Aciditäten zu gering sind, um höhere elektrophile Substitution an **(I)** zu erhalten.

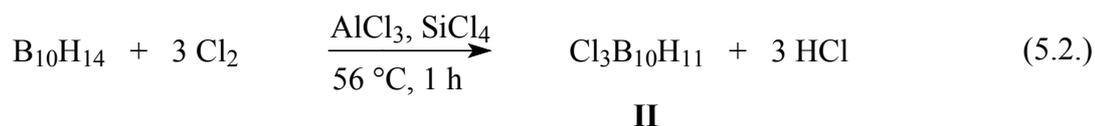
5.1. Darstellung von *nido* - 1,2,4-Trichlorodecaboran (**14**), 1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**)

Zur Darstellung von *nido* - 1,2,4-Trichlorodecaboran (**14**) (**II**) wird **(I)** in überschüssigem Sulfurylchlorid, das gleichzeitig als Lösungsmittel dient, 20 Stunden unter Rückfluss in Gegenwart von sublimiertem AlCl_3 als Lewissäure bei 85°C erhitzt:



Nach Abdestillieren des überschüssigen Sulfurylchlorids im Vakuum wird das Reaktionsprodukt in Dichlormethan digeriert, das AlCl_3 kann aufgrund seiner geringen Löslichkeit in CH_2Cl_2 hierbei abgetrennt werden. **(II)** fällt nach dem Abdampfen des Lösungsmittel als farbloses, ^{11}B -NMR-spektroskopisch reines Produkt mit einer Ausbeute von 80 % an.

Eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit kann erreicht werden, wenn **(I)** in Gegenwart von AlCl_3 (1: 5) in einer Tetrachlorsilanlösung unter Einleiten von elementarem Chlor bei 56°C umgesetzt wird:



Nach Entfernen des SiCl_4 im Vakuum und Aufnahme des Rohproduktes in CH_2Cl_2 kann **(II)** entsprechend obiger Aufbereitung als reines farbloses Produkt erhalten werden.

Die Schwierigkeiten, die sich beim Umgang mit SiCl₄/Cl₂ bei höheren Temperaturen entsprechend der Reaktionsgleichung 5.2. ergeben, lassen sich umgehen, indem man (I) mit überschüssigem AlCl₃ (1 : 4) in Tetrachlorsilan löst und auf -35 °C abkühlt. Die Lösung wird 2 Stunden mit Chlorgas gesättigt, auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abzug des überschüssigen SiCl₄ und Abtrennen des AlCl₃ mittels Dichlormethan kann (II) nach Abdampfen des Lösungsmittels als reines mikrokristallines Produkt in guter Ausbeute erhalten werden.

Die relativ aufwendige Abtrennung des Lewisäurekatalysators AlCl₃ aus dem Produktgemisch lässt sich umgehen, indem man das Aluminiumhalogenid durch die mesoporöse Aluminiumsilicatphase MCM 41 (M = Mobil's Composition of Matter) ersetzt. Dieser amorphe Feststoff verfügt über deutlich größere Poren als vergleichbare zeolithische Materialien der allgemeinen Formel Me_z[(AlO₂)_x(SiO₂)_y] · n H₂O

mit z = Ladung des Kations Me

n = Wassergehalt der Formeleinheit^[51, 52]

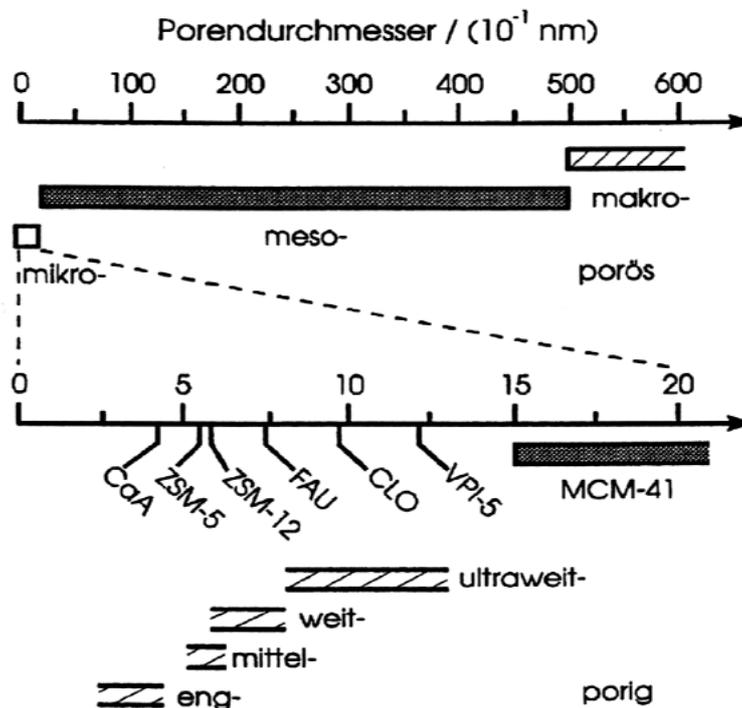
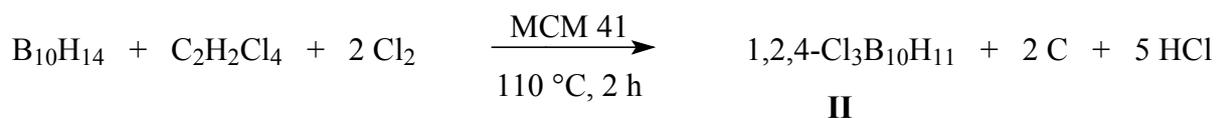


Abb. 19: Porendurchmesser makro-, meso- und mikroporöser Feststoffe

Das amorphe mesoporöse Aluminosilikat MCM 41 verfügt über eine hohe Dichte an stark sauren Zentren und erweist sich bei der elektrophilen Chlorierung von (I) als aktiver saurer

Katalysator, wobei seine Reaktivität mit steigender Temperatur zunimmt, was sich in deutlichen Ausbeutesteigerungen zeigt. Aufgrund der deshalb nötigen hohen Reaktionstemperaturen muss als Lösungsmittel das hochsiedende 1,1,2,2-Tetrachlorethan verwendet werden.

Zur Darstellung von (II) erhitzt man eine Suspension von $B_{10}H_{14}$ (I) und MCM 41 in Tetrachlorethan unter Rückfluss auf 110 °C und leitet in dieses Gemisch 2 Stunden Chlorgas ein.



Nach Abkühlung zieht man bei 50 °C im Vakuum das gesamte 1,1,2,2- $C_2H_2Cl_4$ ab und nimmt das schmutzig - weiße Reaktionsprodukt in CH_2Cl_2 auf, anschließend wird der unlösliche Rückstand, der vorwiegend aus MCM 41 besteht, über einer Fritte abgetrennt und mehrmals mit Dichlormethan nachgewaschen. Nach vollständigem Abdampfen des Lösungsmittels kann das dreifach substituierte $B_{10}H_{14}$ - Derivat in einer guten Ausbeute von 77,8 % als spektroskopisch reines Produkt erhalten werden.

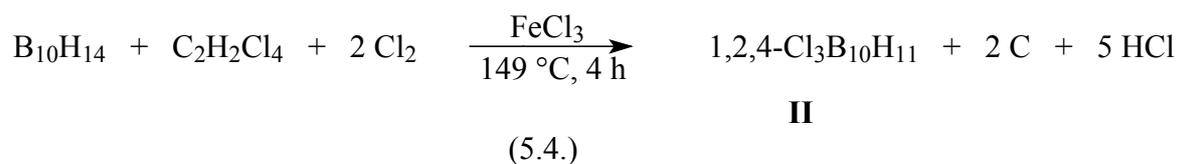
Das bei obiger Reaktion verwendete Alumosilicat MCM 41 lässt sich leicht synthetisieren, indem zunächst ein aus Silicium- und Aluminium - Quellen dargestelltes Hydrogel in Anwesenheit eines Templates zur Reaktion gebracht wird.

Bei den Templaten handelt es sich um geometrisch definierte grenzflächenaktive Benetzungsmoleküle wie etwa ionische Tenside des Typs $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+$ mit $n = 14, 16$, die dann bei höheren pH - Werten mit den vorliegenden Alumosilicatanionen des Synthesegels wechselwirken. Um die gewünschten aktiven Zentren im mesoporösen Katalysator zu erzeugen, werden die Silicatatome in isomorpher Substitution gegen Aluminiumatome ausgetauscht.^[53, 54]

Diese amorphen Alumosilicatphasen haben neben ihrer Verwendung als saure Feststoffkatalysatoren große Bedeutung als Adsorbentien sowie als Ionenaustauscher erlangt.^[48] Aufgrund ihrer Temperaturbeständigkeit und der über einen weiten Bereich

einstellbaren Acidität werden sie in zunehmendem Maße in heterogen katalysierten Synthesen eingesetzt.^[49, 50]

Ersetzt man den Katalysator AlCl₃ durch sublimiertes Eisen-III-chlorid, so erhält man durch Umsetzung von **(I)** mit elementarem Chlor in 1,1,2,2-Tetrachlorethan unter verschärften Reaktionsbedingungen ebenfalls 1,2,4-Trichlorodecaboran (14) **(II)**, jedoch mit deutlich geringerer Ausbeute (56 %) bezogen auf die vorigen Reaktionsführungen:



Nach vierstündigem Sättigen des Reaktionsgemisches mit Chlorgas wird die Lösung weitere 24 Stunden bei 149 °C refluxt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, bei 50 °C im Vakuum von überschüssigen C₂H₂Cl₄ befreit und mehrmals mit warmem CCl₄ ausgewaschen. Dieser Reinigungsschritt muss jedoch mindestens dreimal wiederholt werden, da das im Rückstand vorliegende paramagnetische FeCl₃ eine Charakterisierung durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie verhindert.

Nach vollständiger Entfernung des Eisen-III-chlorids und Abdestillation des Lösungsmittels bleibt **(II)** als farbloses reines Produkt zurück.

Trichlorodecaboran (14) **(II)** löst sich gut in gängigen halogenierten Kohlenwasserstoffen wie etwa CHCl₃, CH₂Cl₂, C₂H₂Cl₄, ist jedoch in aliphatischen Lösungsmitteln unlöslich. In THF tritt innerhalb weniger Stunden Zersetzung unter Etherspaltung ein, wobei durch die zunehmende Viskosität der Lösung eine ¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht mehr durchführbar ist.

5.1.1. ^{11}B -NMR-spektroskopische Charakterisierung von *nido*-1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (14) (II)

(II) zeigt im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum 6 Linien, von denen im ^{11}B -NMR-Spektrum 4 Linien als Dubletts erscheinen.

2 Linien erweisen sich als Singulets, diese stammen von chlorierten Boratomen und sind aufgrund der stärkeren Entschirmung der Boratome durch die Chloratome gegenüber Wasserstoff nach tieferem Feld verschoben.

Die unsubstituierten Boratome werden von der Halogenierung kaum beeinflusst und erfahren somit im Vergleich zu (I) nur eine geringe Tieffeldverschiebung.

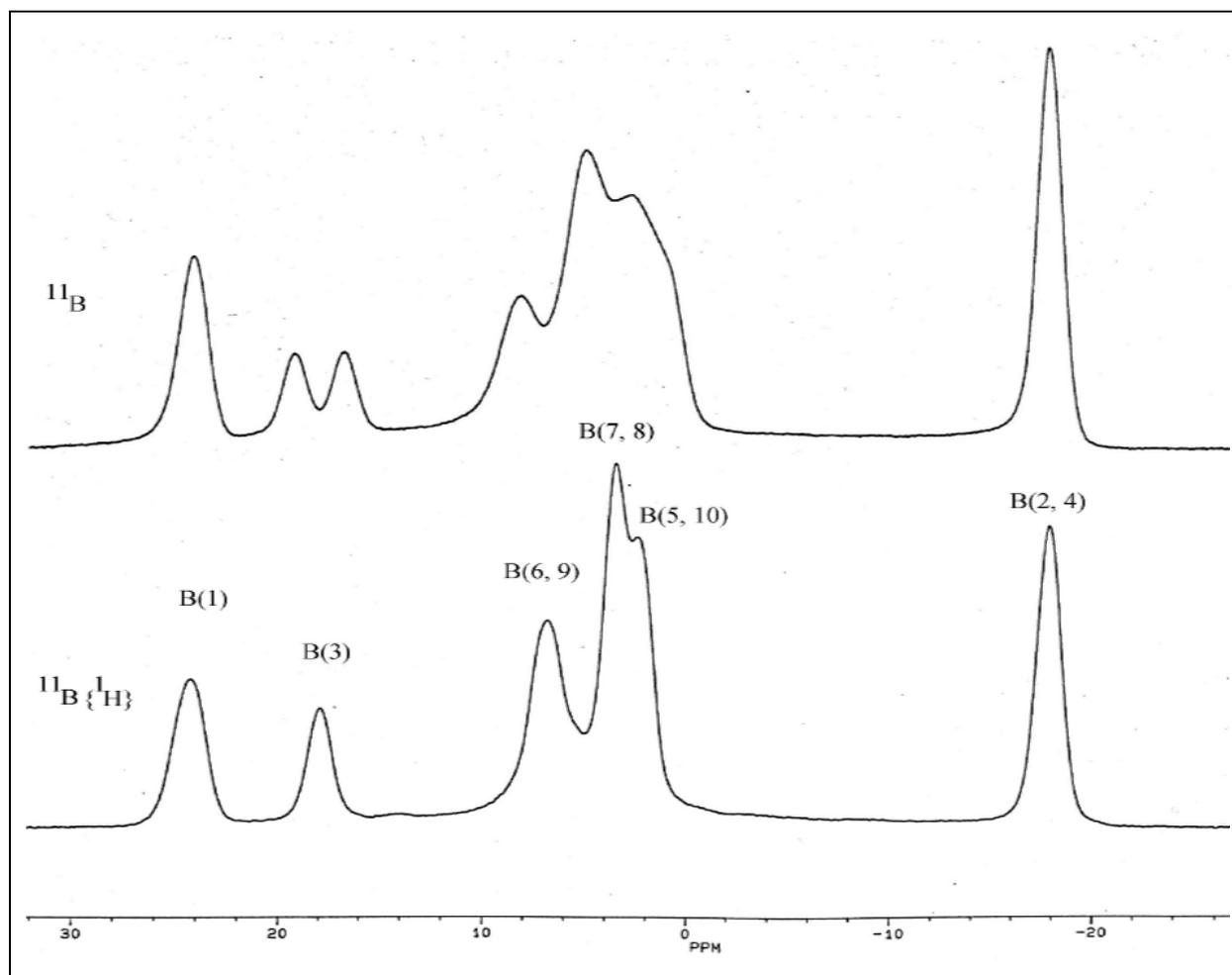


Abb. 20: 64,210 MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum von 1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ in CD_2Cl_2

Das ¹¹B-NMR-Spektrum ist von erster Ordnung bezüglich der Kopplung zwischen Bor- und Wasserstoffatomen, die relativen Signalintensitäten betragen

$$\text{B(1) : B(3) : B(6, 9) : B(7, 8) : B(5, 10) : B(2, 4)}$$

$$1 : 1 : 2 : 2 : 2 : 2$$

Die drei chlorierten Boratome B(1) sowie B(2,4) sind gegenüber unsubstituiertem Decaboran (14) (I) um 8,7 ppm bzw. 15,2 ppm deutlich tieffeldverschoben. Bei dem Signal um 17,9 ppm handelt es sich um das Boratom B(3), die Dubletts bei 6,9 ppm, 8,7 ppm sowie bei 2,3 ppm entsprechen den Signalen von B(6, 9), B(7, 8) und B(5, 10).

Tab. 5.1.1.: Chemische Verschiebungen von *nido*- 1,2,4 Trichlorodecaboran (14) (II) und *nido*- Decaboran (14) (I)

B ₁₀ H ₁₄ (I)	δ [ppm]	Cl ₃ B ₁₀ H ₁₁ (II)	δ [ppm]
B(2, 4)	- 33,1	B(2, 4)	- 17,9
B(5, 10)	+ 3,5	B(5, 10)	+ 2,3
B(7, 8)	+ 3,5	B(7, 8)	+ 3,5
B(6, 9)	+ 12,8	B(6, 9)	+ 6,9
B(3)	+ 15,3	B(3)	+ 17,9
B(1)	+ 15,3	B(1)	+ 24,0

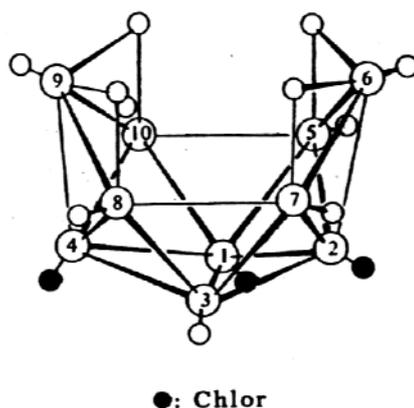


Abb. 21: Molekülstruktur von *nido*-1,2,4-Trichlorodecaboran (14) (**II**), abgeleitet aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum

5.1.2. Massenspektrometrische Charakterisierung von *nido*-1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**)

Die massenspektrometrische Untersuchung von (**II**) liefert das in Abb. 22 gezeigte Spektrum. Die Temperatur der Probe beträgt 370 K, die Ionisierungsspannung 70 eV.

Die intensivste Signalgruppe mit dem relativen Intensitätsverhältnis von 100 % liegt bei $m/e = 225,1$ und kann im Einklang mit der Molmasse von (**II**) dem Molekülion $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}^+$ zugeordnet werden.

Die auffällig starke Verbreiterung der Molekülionserie in Richtung kleinerer m/e - Werte, die im berechneten Isotopenmuster nicht auftritt, lässt sich durch Wasserstoffabspaltung aus dem Molekülion M^+ problemlos erklären. Durch Überlagerung der Isotopenmuster kann bei gleichzeitiger unterschiedlicher Bewertung der Intensitäten die beobachtete Signalgruppe ausnahmslos hergeleitet werden.

Die Serie um $m/e = 186$, die dem Ion $\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2^+$ entspricht, resultiert aus der Abstraktion von HCl und H_2 aus M^+ , die Gruppe um $m/e = 172$ kann dem Fragment $\text{B}_9\text{H}_4\text{Cl}_2^+$ zugeordnet werden, das sich durch Abgabe einer BH_3 -Gruppe aus $\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2^+$ bildet.

Weiterer Zerfall unter Bildung von BH-Fragmenten und Wasserstoffabspaltung führt zu der Serie um $m/e = 138$, die dem Ion B₉H₅Cl⁺ entspricht.

Diese ausgeprägte Zerfallsreihe führt unter weiterer Abspaltung von HCl/BH –Fragmenten über B₈H₂Cl⁺ bei $m/e = 124$ über B₇HCl⁺ bei $m/e = 112$, B₅HCl⁺, B₄Cl⁺, B₃Cl⁺, B₂Cl⁺ bis zum Chlorwasserstoff bei $m/e = 36$.

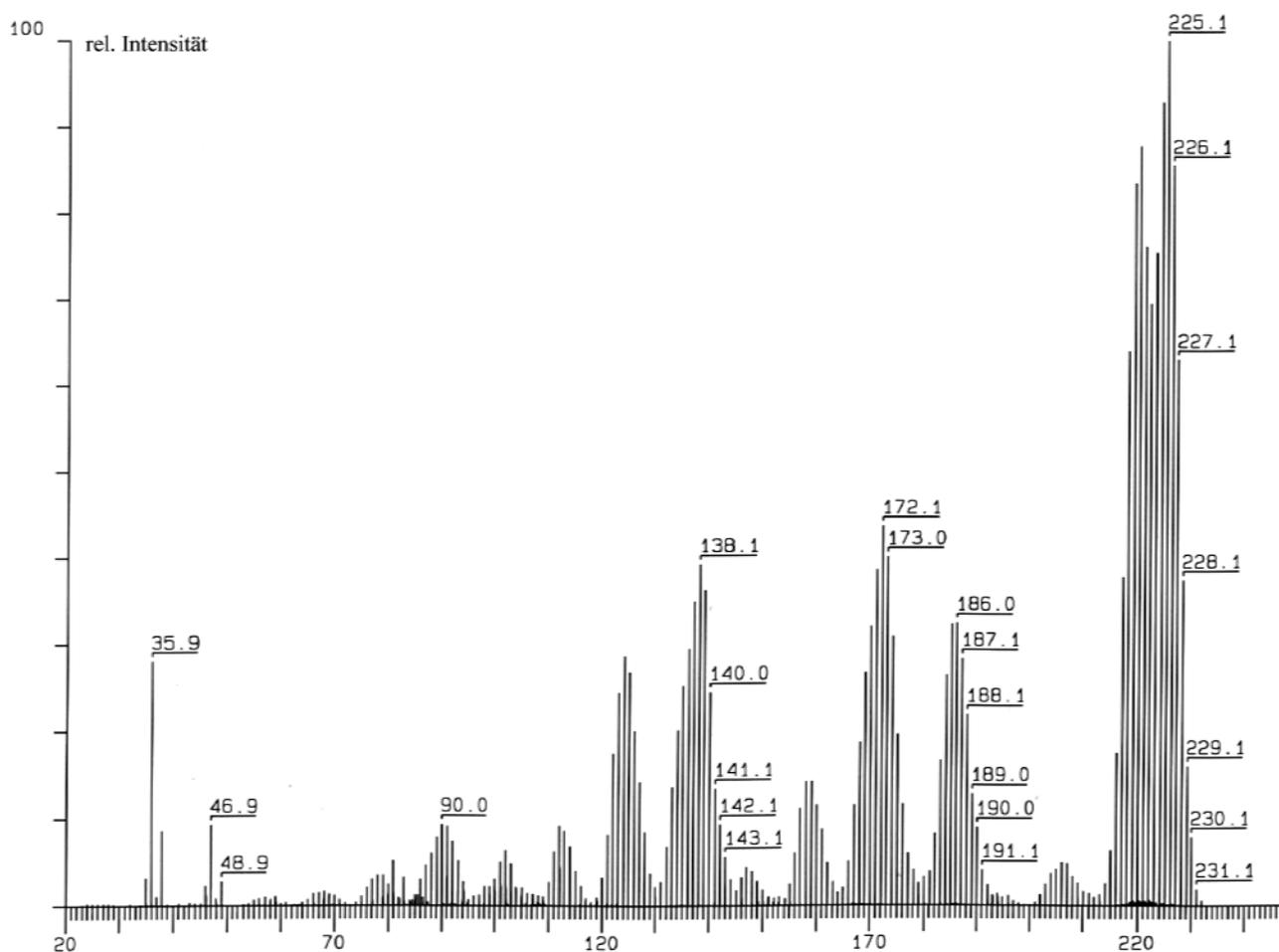


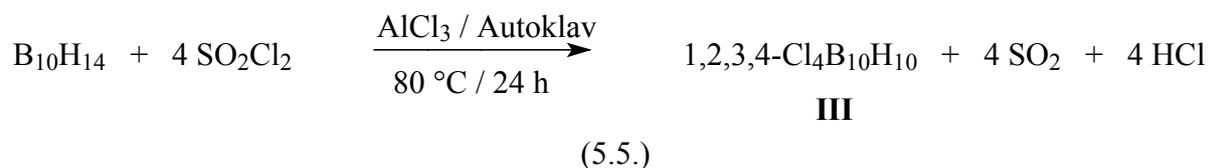
Abb. 22: Massenspektrum von 1,2,4-Cl₃B₁₀H₁₁ (II)

Tab. 5.1.2.: Zerfallsreihe von *nido*-1,2,4-Trichlorodecaboran (14) (II)

Fragment	m/z-Verhältnis	rel. Intensität
$B_{10}H_{11}Cl_3^+$	225,1	100 %
$B_{10}H_7Cl_2^+$	186,0	35 %
$B_9H_4Cl_2^+$	172,1	46 %
$B_8H_3Cl_2^+$	160,1	14 %
$B_9H_5Cl^+$	138,1	42 %
$B_8H_2Cl^+$	124,1	29 %
B_7HCl^+	112,1	9 %
B_5HCl^+	90,0	9 %
B_4Cl^+	79,0	4 %
B_3Cl^+	68,0	3 %
B_2Cl^+	57,0	2 %
HCl	36,0	28 %

5.2. Darstellung von *nido*-1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14) (III)

Wird $B_{10}H_{14}$ (I) in überschüssigem Sulfurylchlorid mit einer äquivalenten Mengen an $AlCl_3$ im Autoklaven bei einer Temperatur von 80 °C umgesetzt, so bildet sich bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden $Cl_4B_{10}H_{10}$ (III).



Nach Entfernen des SO₂Cl₂ wird **(III)** mittels CH₂Cl₂ von Aluminiumchlorid abgetrennt, welches weitestgehend im Rückstand zurückbleibt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird **(III)** in einer Ausbeute von 78 % der Theorie erhalten. ¹¹B-NMR-spektroskopisch erkennt man noch wenig Nebenprodukt.

Die Reaktionstemperatur muss sehr genau auf 89 °C gehalten werden, da zu geringe Temperaturen maximal zum dreifach substituierten *nido* - Trichlordecaboran (14) **(II)** führen, während Temperaturen über 95 °C beim vorliegenden Eduktgemisch zum B₁₀ - Clusterabbau führen, wobei neben BCl₃ und HCl im ¹¹B-NMR-Spektrum zusätzlich perhalogenierte Cluster wie B₉Cl₉ **(V)** bzw. B₈Cl₈ in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden können.

(III) löst sich gut in Halogenalkanen wie etwa CH₂Cl₂, CHCl₃, C₂H₂Cl₄, während die Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol deutlich geringer ist, in aliphatischen Lösungsmitteln ist **(III)** nahezu unlöslich. Ähnlich wie das dreifach substituierte **(II)** Cl₃B₁₀H₁₁ tritt auch bei **(III)** in THF innerhalb kurzer Zeit Zersetzung unter Etherspaltung ein, so dass Ether als Lösungsmittel für mehrfach chlorierte B₁₀H₁₄ - Derivate generell nicht zu verwenden sind.

5.2.1. ¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von *nido* - 1,2,3,4 – Tetrachlorodecaboran (14) **(III)**

(III) zeigt im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum 3 Linien, wobei eine Schulter bei + 14 ppm auf das Vorhandensein eines weiteren Signals hindeutet. Somit handelt es sich tatsächlich um 4 Linien, das Molekül besitzt also wie *nido* - Decaboran (14) **(I)** eine C_{2v} - Symmetrie.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum ist bezüglich der Kopplung zwischen Bor – und Wasserstoff - Atomen erster Ordnung, die relativen Signalintensitäten betragen:



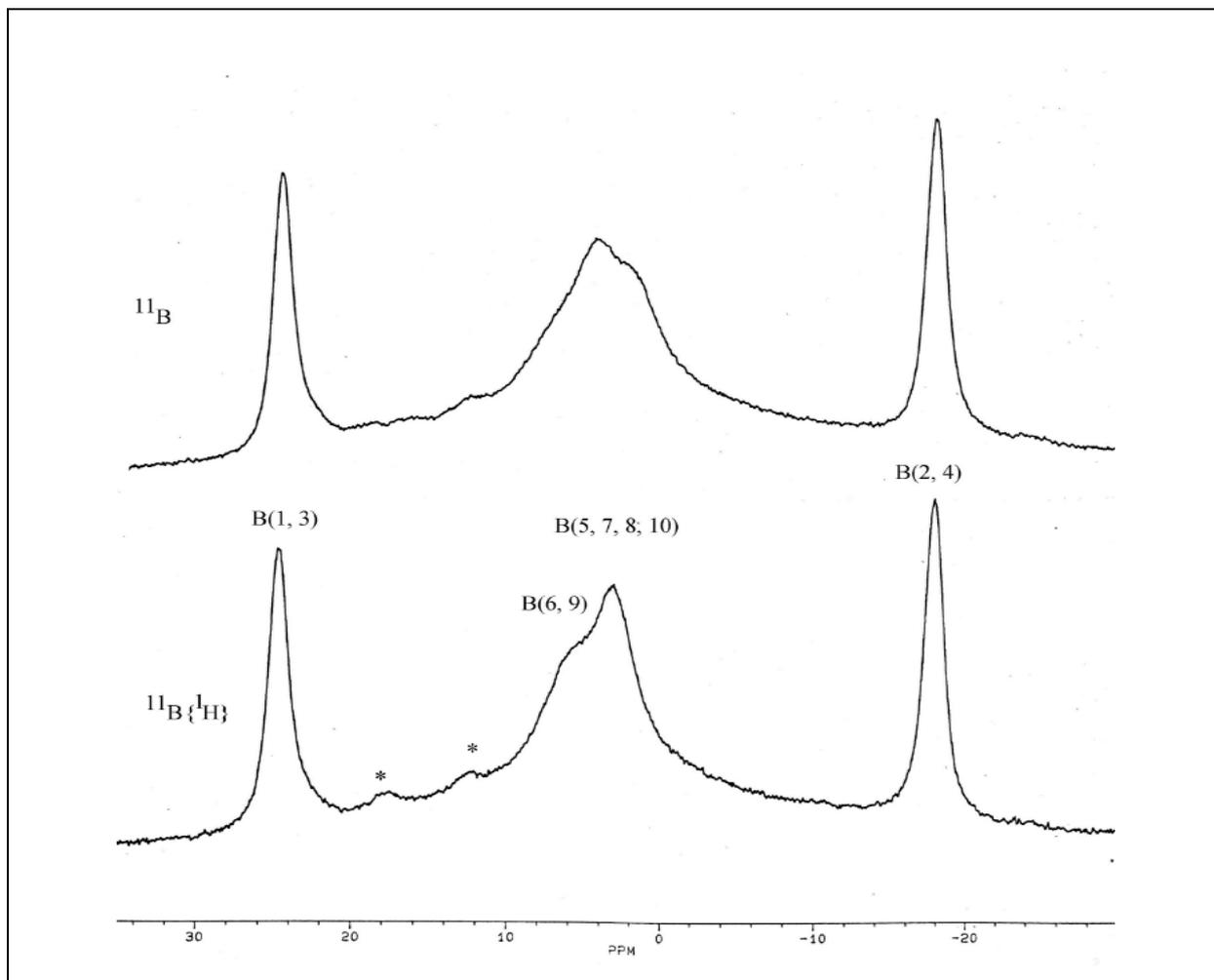


Abb. 23 a: 64,210 MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum von 1,2,3,4- $\text{Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**III**) in CD_2Cl_2
(* Nebenprodukte)

Das Singulett bei 24,7 ppm von B(1,3) ist gegenüber B(1,3) des unsubstituierten $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) um 9,4 ppm nach Tieffeld verschoben.

Diese Verschiebung beruht auf der Substitution zweier H-Atome durch Cl-Atome, die durch ihre vergleichsweise höhere Elektronegativität gegenüber Wasserstoff die Atome B(1,3) magnetisch stärker abschirmen; entsprechendes gilt für die Atome B(2,4).

Einen gegenläufigen Effekt beobachtet man für die Atome B(6,9), deren chemische Verschiebung nach höherer Feldstärke zu liegen kommt.

Diese Substituenteneffekte auf die Boratome B(6,9) in **(III)** sind das Ergebnis einer dreidimensionalen Cluster-Elektronendelokalisation, so dass B(2) und B(6) bzw. B(4) und B(9), die direkte Clusternachbaratome sind, davon beeinflusst werden.

Die weiteren Atome B(5,7,8,10) werden durch die Halogenierung an B(1,3) sowie B(2,4) kaum beeinflusst, so dass diese Signale nahezu unverändert bleiben. An diesen Positionen erfahren die Boratome nur eine geringfügige elektronische Entschirmung, da die Substituenteneffekte, ausgehend von B(2) und B(4), sich jeweils auf die paarweise äquivalenten Atome B(5,7) bzw. B(8,10) verteilen, was die relativ kleine Verschiebung der betreffenden Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum erklärt.

Tab. 5.2.: Chemische Verschiebungen von *nido*-1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14) **(III)** und *nido*-B₁₀H₁₄ (14) **(I)**

B ₁₀ H ₁₄ (I)	δ [ppm]	Cl ₄ B ₁₀ H ₁₀ (III)	δ [ppm]
B(2, 4)	- 33,1	B(2,4)	- 17,9
B(5, 7, 8, 10)	+ 3,5	B(5, 7, 8, 10)	+ 3,1
B(6, 9)	+ 12,8	B(6, 9)	+ 6,1
B(1, 3)	+ 15,3	B(1, 3)	+ 24,7

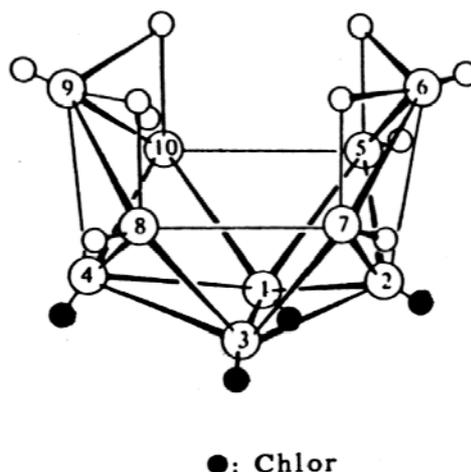


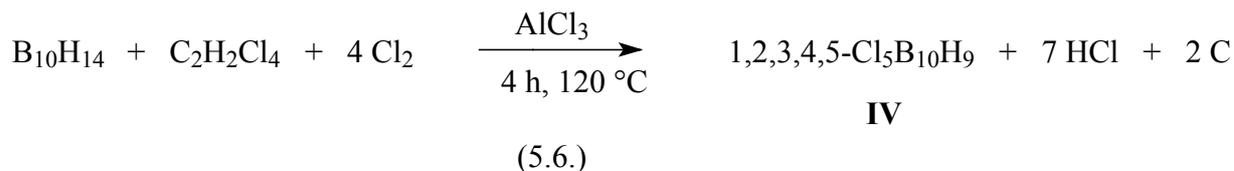
Abb. 23 b: Molekülstruktur von *nido*-1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14) (III), abgeleitet aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum

5.3. Darstellung von *nido*-1,2,3,4,5-Pentachlorodecaboran (14) (IV)

Nach der Ladungsverteilung im unsubstituiertem Decaboran (14) (I) lassen sich die Positionen an B(1,2,3,4) noch relativ leicht elektrophil substituieren. Um jedoch einen höheren Substitutionsgrad zu erreichen, muss Reaktion an B(5,7,8,10) erfolgen, die sich aber wegen ihrer positiven Teilladung bedeutend schlechter elektrophil angreifen lassen.

Auch wird nach elektrophiler Chlorierung an B(1,3) und B(2,4) die Reaktionsfähigkeit der Boratome B(1,2,3,4) durch den relativ hohen -I-Effekt der eingeführten Chlorsubstituenten gegenüber Elektrophilen noch weiter herabgesetzt, so dass eine über den Substitutionsgrad von vier hinausgehende Halogenierung drastische Reaktionsbedingungen erfordert.

Aus diesen Gründen wird an Stelle des schon bei 68 °C siedenden Halogenierungsmittels SO_2Cl_2 das hochsiedende 1,1,2,2-Tetrachlorethan eingesetzt. Man legt zunächst eine Lösung von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}/\text{AlCl}_3$ (1 : 3) vor und erhitzt vier Stunden auf dem Ölbad auf 120 °C, wobei das eingesetzte Lösungsmittel bei dieser Temperatur selbst als Chlorierungsmittel wirkt. Um jedoch Produktgemischbildung zu vermeiden, muss gleichzeitig elementares Chlorgas eingeleitet werden, um selektive Pentachlorierung an $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (I) zu erhalten.



Anschließend lässt man bei gleichbleibender Temperatur noch 20 Stunden nachreagieren, entfernt dann das überschüssige 1,1,2,2-C₂H₂Cl₄ im Vakuum bei 50 °C und extrahiert den verbleibenden braunen Rückstand mehrmals mit CH₂Cl₂. Nach Abzug über eine Fritte kann der Filtrationsrückstand verworfen werden, das Filtrat wird auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eingengt. Nach 2-stündiger Standzeit in der Kälte wird erneut abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt, man erhält so ein farbloses mikrokristallines Pulver in einer Ausbeute von 52 % der Theorie.

(IV) löst sich gut in CH₂Cl₂, CH₂Br₂, ist jedoch im Gegensatz zu 1,2,4-Cl₃B₁₀H₁₁ (II) und 1,2,3,4-Cl₄B₁₀H₁₀ (III) in CHCl₃ und CCl₄ kaum noch löslich. In aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln ist die Verbindung vollkommen unlöslich.

5.3.1. ¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von *nido*-1,2,3,4,5-Pentachloro-decaboran (14) (IV)

(IV) zeigt im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum 6 Linien, von denen sich im ¹¹B-NMR 3 Signale als Dubletts erweisen.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum ist von erster Ordnung bezüglich der Kopplung zwischen Bor- und H-Atomen, die relativen Signalintensitäten betragen

$$\text{B(1, 3) : B(5) : B(6, 9) : B(7, 10) : B(8) : B(2, 4)}$$

$$2 : 1 : 2 : 2 : 1 : 2$$

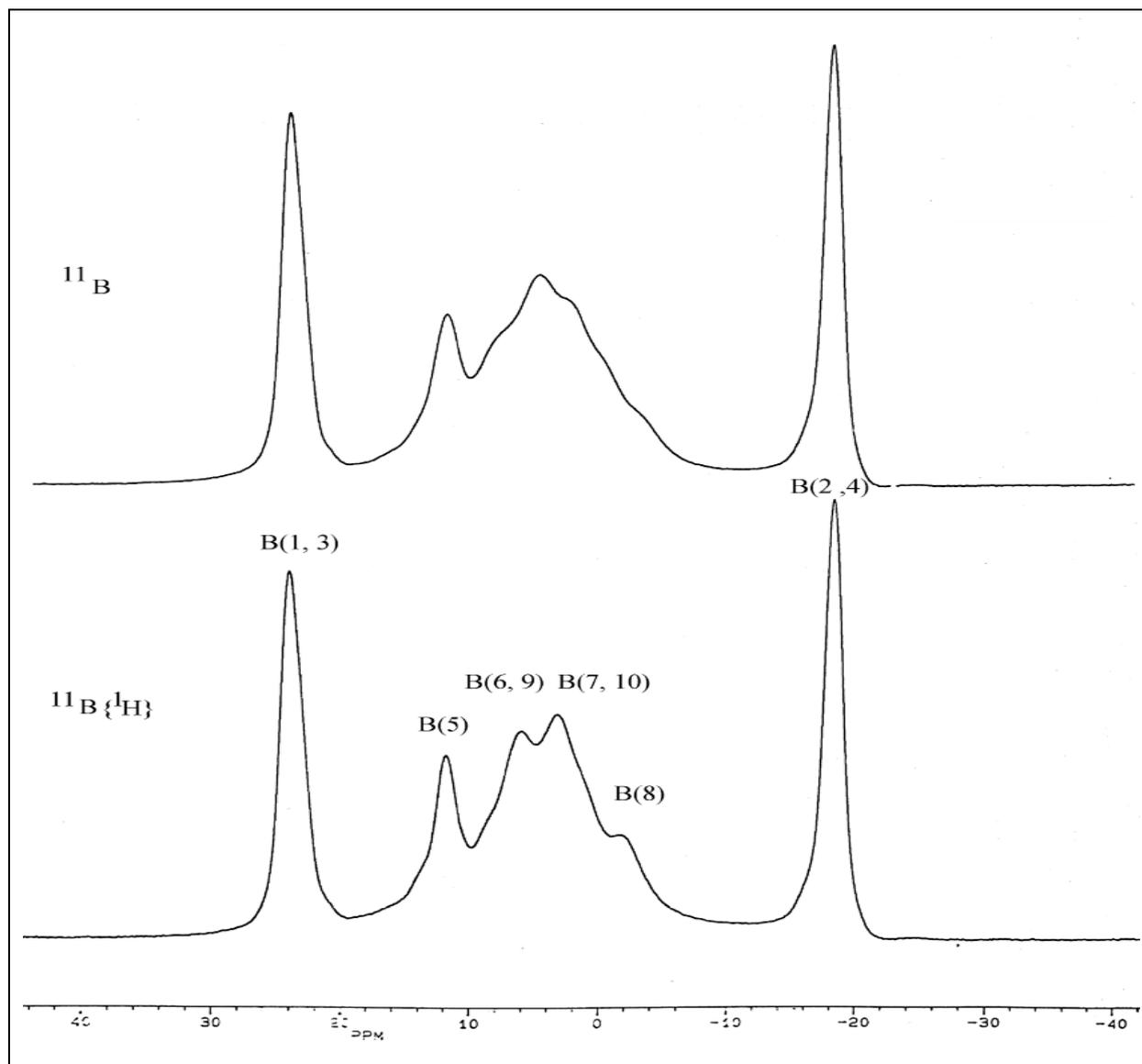


Abb. 24: 64,210 MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum von 1,2,3,4,5- $\text{Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ (**IV**) in CD_2Cl_2

Vergleicht man das ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ mit unsubstituiertem $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**), so ist eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale von B(1,3), B(2,4) und B(5) erkennbar.

Diese Verschiebung beruht wiederum auf der Substitution von Wasserstoffatomen durch Chloratome, welche durch die im Vergleich zu Wasserstoff höhere Elektronegativität die betreffenden Boratome magnetisch stärker abschirmen können.

Das Dublett bei 3,2 ppm, das von der Position B(7,10) stammt, liegt ungefähr auf gleicher Lage zum unsubstituierten *nido*-Decaboran (14) (**I**), wird also durch die Substitution wenig beeinflusst, während die Signale von B(7,10) und B(8) doch recht deutlich ihre Lage

gegenüber **(I)** ändern, da die C_{2v}-Symmetrie der Verbindung durch die 5-fache Chlorierung verloren geht.

Tab. 5.3.1.: Chemische Verschiebungen von *nido*-1,2,3,4,5-Pentachlorodecaboran (14) **(IV)** und *nido*-Decaboran (14) **(I)**

B ₁₀ H ₁₄ (I)	δ[ppm]	Cl ₅ B ₁₀ H ₉ (IV)	δ[ppm]
B(1, 3)	+ 15,3	B(1, 3)	+ 24,0
B(5)	+ 3,5	B(5)	+ 11,8
B(6, 9)	+ 12,8	B(6, 9)	+ 6,0
B(7, 10)	+ 3,5	B(7, 10)	+ 3,2
B(8)	+ 3,5	B(8)	- 1,8
B(2, 4)	- 33,1	B(2, 4)	- 18,3

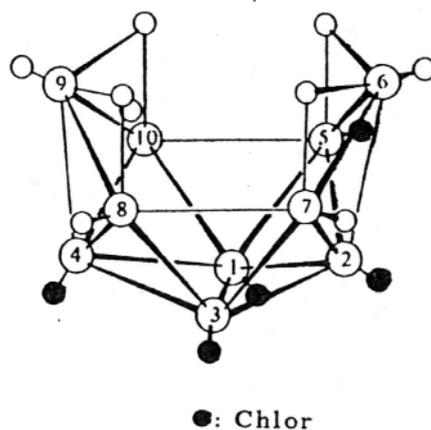


Abb. 25: Aus dem ¹¹B-NMR-Spektrum abgeleitete Molekülstruktur von 1,2,3,4,5-Pentachlorodecaboran (14) **(IV)**

5.4. Diskussion der ^{11}B -NMR-Daten der Tetrahalogenide $1,2,3,4\text{-X}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (X = Cl, Br, I)

Bei der elektrophilen regioselektiven Bromierung des *nido* - Decaboran (14) (**I**) ist im Gegensatz zur Chlorierung ein völlig anderes Reaktionsverhalten zu beobachten.

So gelang es Kellner, durch direkte Umsetzung von (**I**) mit elementarem Brom in Gegenwart des Friedel – Crafts - Katalysators AlBr_3 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur selektiv die Halogenderivate $2\text{-BrB}_{10}\text{H}_{13}$, $2,4\text{-Br}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, $1,2,3,4\text{-Br}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ und $1,2,3,4,5,8\text{-Br}_6\text{B}_{10}\text{H}_8$ darzustellen.^[45]

Jedoch schlugen bisher alle Versuche fehl, die zum $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**) bzw. $\text{Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ (**IV**) analogen Verbindungen $\text{Br}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ und $\text{Br}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ gezielt zu synthetisieren. Entsprechend konnten bisher die Verbindungen $\text{I}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ und $\text{I}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ nicht dargestellt werden. Lediglich das vierfach substituierte Iodderivat des $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) konnte durch direkte Umsetzung des Halogens bei höher Temperatur mit (**I**) im Autoklaven erhalten werden.^[34]

Tab. 5.4.: Experimentelle ^{11}B -NMR-Daten [ppm] von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) und den Tetrahalogenderivaten $1,2,3,4\text{-X}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (X = Cl, Br, I) im Vergleich

	Positionen B(1,3)	Positionen B(2,4)	Positionen B(6,9)	Positionen B(5,7,8,10)
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	+ 13,6	- 35,7	+ 10,4	+ 0,2
$\text{Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	+ 25,9	- 17,9	+ 6,1	+ 3,1
$\text{Br}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	+ 16,7	- 26,6	+ 5,8	+ 0,4
$\text{I}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	+ 10,7	- 36,5	+ 10,6	+ 3,2

Da durch Substitution terminaler Wasserstoffatome gegen 4 Halogenatome an den Positionen B(1,2,3,4) die C_{2v} -Symmetrie des *nido*-Clusters $B_{10}H_{14}$ (**I**) nicht verändert wird, lassen sich die beobachteten Änderungen in den ^{11}B -NMR-Verschiebungen vorwiegend auf den Einfluss der Elektronegativitäten der beteiligten Halogenatome zurückführen.

Mit fallender Elektronegativität der Halogensubstituenten nimmt der elektronenziehende Effekt ab { EN: (Cl = 2,8) > (Br = 2,7) > (I = 2,2) }, was zu einer Zunahme der Abschirmung der substituierten Boratome B(1,3) und B(2,4) führt.

Die chemischen Verschiebungen der Boratome B(5,7,8,10) erfahren wenig Änderung, während die weiter entfernt liegenden Boratome B(6,9) ebenfalls keinen ausgeprägten systematischen Gang aufweisen.

Die ähnliche Elektronegativität von H und I zeigt sich auch beim Vergleich zwischen $B_{10}H_{14}$ und 1,2,3,4-I₄ $B_{10}H_{10}$: die chemischen Verschiebungen sämtlicher Borpositionen sind nahezu gleich.

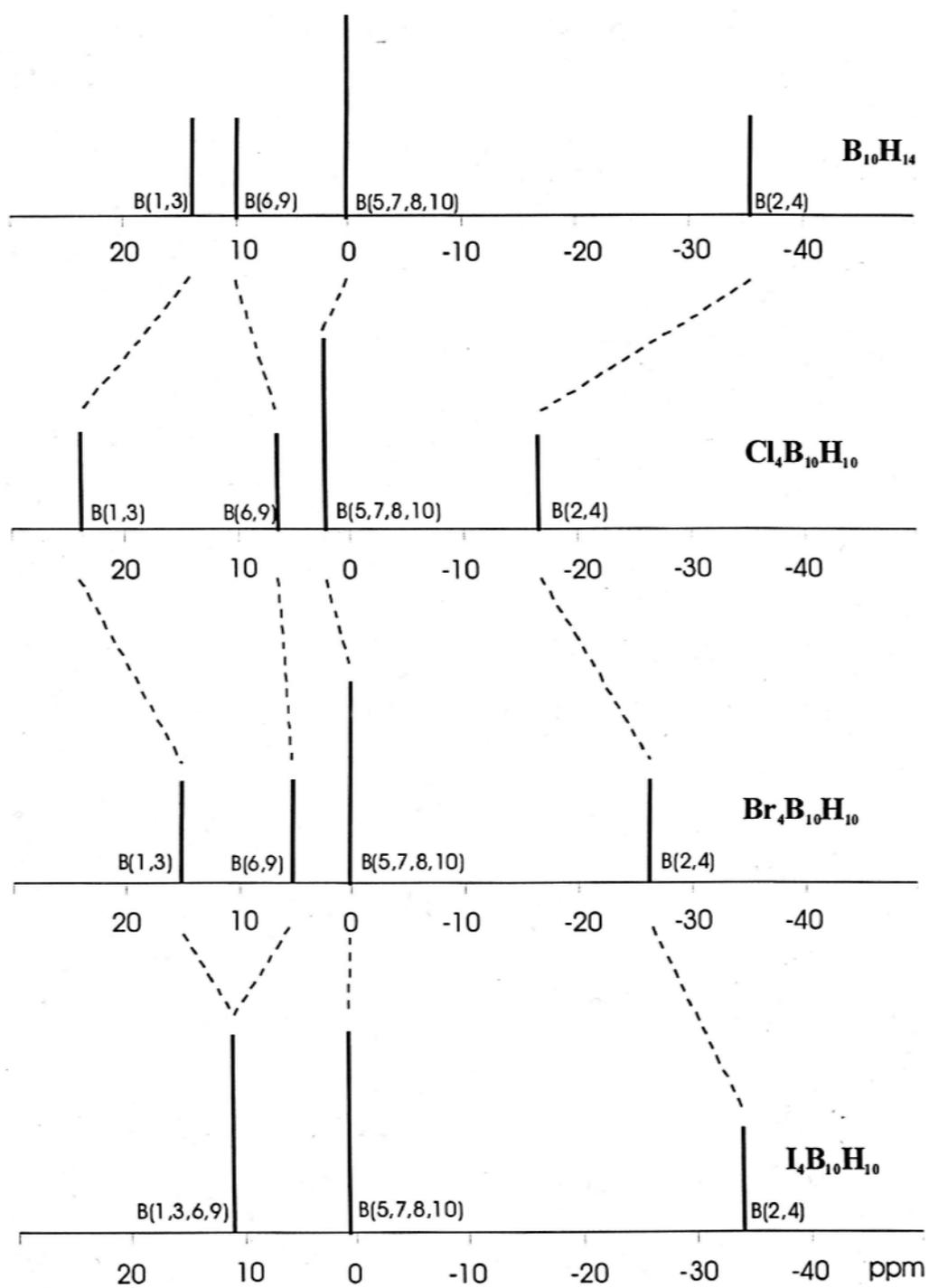


Abb. 26: Vergleich der ^{11}B -NMR-Werte der *nido*-Tetrahalodecaborane

6. $(2n+2)$ – *closo* - Nonahydrononaborat $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ und seine Derivate

Das Nonahydrononaborat (2-) - Anion $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ ist ein Vertreter einer Reihe von bisher 8 bekannten Nonaboranen, die vom wenig stabilen *closo* - $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ bis zum kurzlebigen, sehr flüchtigen, bis heute noch nicht isoliertem *nido* - B_9H_{13} reicht.

Weitere Stellvertreter dieser Serie sind das sehr reaktive *nido* - $[\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$, die vier *arachno* - Cluster $[\text{B}_9\text{H}_{13}]^{2-}$, $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$, *n*- B_9H_{15} und *i*- B_9H_{15} sowie letztlich das verknüpfte *conjuncto* - Boran B_9H_{17} , das sich aus einer Tetraboran- und einer Pentaboraneinheit $[1,2'-(\text{B}_4\text{H}_8)(\text{B}_5\text{H}_8)]$ zusammensetzt.

Das $(2n+2)$ – *closo* - $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ - Anion, das in seiner geringen thermodynamischen Stabilität nur noch mit $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ bzw. $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ vergleichbar ist, lässt sich in mäßiger Ausbeute durch Pyrolyse von $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ oder $\text{Rb}[\text{B}_3\text{H}_8]$, in höherer Ausbeute aus $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]$ darstellen.^[55]

Aus Röntgenkristalluntersuchungen ergibt sich für das Anion eine dreifach überkappte trigonale Struktur mit einer annähernden D_{3h} - Symmetrie, was durch ^{11}B -NMR-Spektren (zwei B-H - Dubletts mit relativen Intensitäten von 2 : 1) bestätigt wird.^[99,100,101]

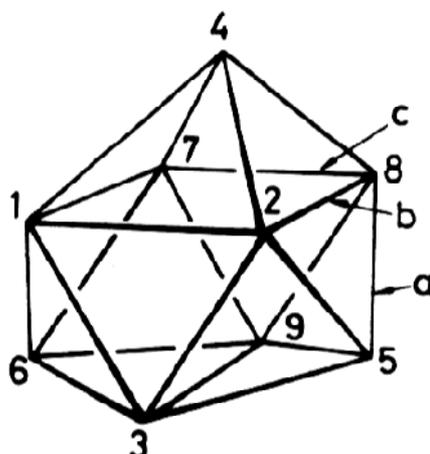


Abb. 27: D_{3h} - Symmetrie von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$

O' Neill und Wade konnten zeigen, dass die Grenzorbitale des $(2n+2) - closo - [B_9H_9]^{2-}$ Clusters sowie des $closo - B_9Cl_9$ - Subhalogenides nicht in jedem Falle entartet sind, was im Gegensatz zu anderen $closo$ - Boranen steht, deren HOMO's bzw. LUMO's entsprechend Tabelle 6.1. entartet sind.

Die Nichtentartung bei trigonal-prismatischen $closo$ - Nonaboranen mit n bzw. $n+2$ Gerüstelektronenpaaren erlaubt somit Elektronenkonfigurationen unter Vermeidung ungepaarter Elektronen. In diesen Fällen werden Elektronenanordnungen mit 9, 10 oder 11 Gerüstbindungselektronenpaaren erhalten entsprechend den Clustern B_9Cl_9 , $[B_9H_9]^{2-}$ sowie $[Bi_9]^{5+}$.^[56]

Tab. 6.1.: Höchstbesetzte und tiefste nichtbesetzte Molekülorbitale (HOMO und LUMO) in $closo$ - Boranen $[B_nH_n]^{2-}$

n	5	6	7	8	9	10	11	12
Symmetriegruppe	D _{3h}	O _h	D _{5h}	D _{2d}	D _{3h}	D _{4d}	C _{2v}	I _h
LUMO	e'	t _{2u}	e ₂ '	a ₂	a ₂ '	e ₃	/	g _g
HOMO	e''	t _{2g}	e ₂ '	b ₂	a ₂ '	e ₁	/	g _u

Entsprechend den styx - Regeln nach Lipscomb enthält das Borsubhalogenid B_9Cl_9 (V) neun Dreizentrenbindungen mit 18 Gerüstelektronen, während in $[B_9H_9]^{2-}$ 7 Dreizentren – und 3 Zweizentrenbindungen mit insgesamt 20 Gerüstelektronen vorhanden sind. Beim strukturanalogen $[Bi_9]^{5+}$ sind 5 Dreizentrenbindungen und 6 Zweizentrenbindungen mit 22 Gerüstelektronen zu berücksichtigen.^[57]

Im Falle der Borane sind diese Elektronen so angeordnet, dass jede Ecke des Polyeders durch eine B-B – Bindung mit einer Bindungsordnung von 1 verknüpft ist, ferner durch 2 B-B-B – Dreizentrenbindungen mit einer Bindungsordnung von 1/2 oder lediglich mit 1 B-B-B – Dreizentrenbindung, was einer Bindungsordnung von 1/3 entspricht.^[58]

Weitere Systeme mit dreifach überkappter trigonal prismatischer Struktur sind z. B. die Cluster $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$, $[\text{Ge}_9]^{2-}$ und $[\text{Sn}_9]^{3-}$, deren Daten im Vergleich zu B_9Cl_9 (V), $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ und $[\text{Bi}_9]^{5+}$ in Tabelle 6.2. angegeben sind.

Tab. 6.2.: Strukturdaten von B_9Cl_9 (V) und verwandten Clustern

Cluster	Anzahl der Gerüstelektronenpaare	Bindungslängen [pm]			Verhältnis c/b
		a	b	c	
B_9Cl_9	9	175	208	180	0,87
$[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$	10	171	184	191	1.04
$\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$	10	170	177	197	1,11
$[\text{Ge}_9]^{2-}$	10	256	295	267	0,91
$[\text{Sn}_9]^{3-}$	10,5	294	330	306	0,93
$[\text{Bi}_9]^{5+}$	11	309	374	324	0,87

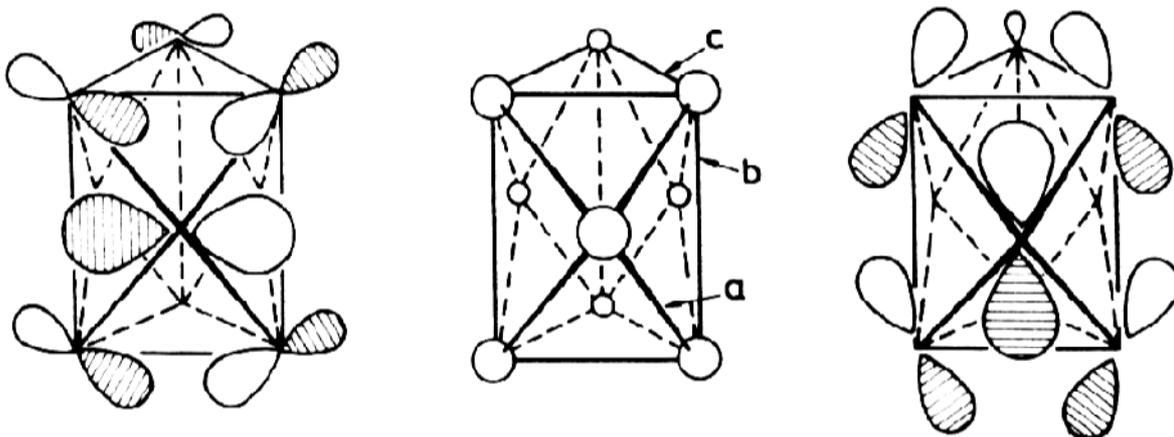


Abb. 28 : Dreifach überkappte trigonal-prismatische Struktur (D_{3h}) mit den Grenzorbitalen

von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ ^[59]

Im $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ ist das HOMO mit einem Elektronenpaar besetzt, während es im B_9Cl_9 (V) unbesetzt vorliegt. Das Grenzorbital besitzt an den Kanten a und b bindende Eigenschaften, in Bindungsrichtung c antibindende Eigenschaften.

Tab. 6.3.: Grenzorbitaldarstellung von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$

	Bindungstyp a	Bindungstyp b	Bindungstyp c
HOMO	bindend	bindend	antibindend
LUMO	antibindend	antibindend	bindend

Diese Grenzorbitalcharakteristik ist in Übereinstimmung mit den in Tabelle 6.2. dargestellten Werten; es ist deutlich erkennbar, dass die Bindungslängen $b + c$ in $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ gegenüber B_9Cl_9 (V) durch die Aufnahme zweier Elektronen deutlich verkürzt sind, dass also der Cluster eine Stauchung entlang der dreizähligen Achse erfährt.

Da bei den Clustern $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$ und $[\text{Ge}_9]^{2-}$ das LUMO unbesetzt, bei $[\text{Sn}_9]^{3-}$ einfach und bei $[\text{Bi}_9]^{5+}$ doppelt besetzt ist, sollte durch die bindende Wechselwirkung entlang der Kante c eine deutliche Bindungsverkürzung eintreten. Da jedoch bei Clustern mit Atomen unterschiedlicher Größen der Vergleich der Bindungslängen sehr schwierig ist, wird entsprechend Tabelle 6.2. das Verhältnis c/b betrachtet.

Es zeigt sich, dass im Vergleich dieses Wertes bezogen auf B_9Cl_9 (V) und $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ bei Zunahme des c/b – Verhältnisses das Prisma gestaucht, also kürzer und breiter wird.^[60]

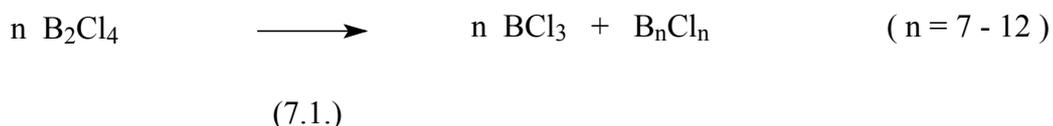
Bei den Metallclustern wird diese Relation erwartungsgemäß durch die Zunahme des antibindenden Charakters kleiner, der von dieser Tendenz abweichende Wert von [Ge₉]²⁻ ist zurückführbar auf die deutliche Verringerung der D_{3h} – Symmetrie im Kristall.

7. Perhalogenierte (2n) – *closo* - B₉X₉-Cluster

Einfache Borhalogenide wie etwa die Bortrihalogenide BX₃ oder Dibortetrachlorid B₂X₄ (X = F, Cl, Br, I) sind gängige Verbindungen, von denen einige als Lewisäuren in chemischen Synthesen weitreichende Bedeutung erlangt haben. Weit weniger bekannt sind die neutralen Borhalogencluster der allgemeinen Zusammensetzung B_nX_n, die sich den Einschränkungen der Gerüstelektronenzahl – Struktur - Korrelation nach Wade entziehen können.

Obwohl das *hypercloso* - Boran B₉Cl₉ (V) schon 1964 aus den Endprodukten der thermischen Zersetzung von Dibortetrachlorid massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte, dem 1971 die massenspektrometrische Charakterisierung des homologen B₉Br₉ folgte, war über die chemischen und strukturellen Eigenschaften dieser perhalogenierten Cluster B₉X₉ (X = Cl, Br) noch wenig bekannt.^[61, 62]

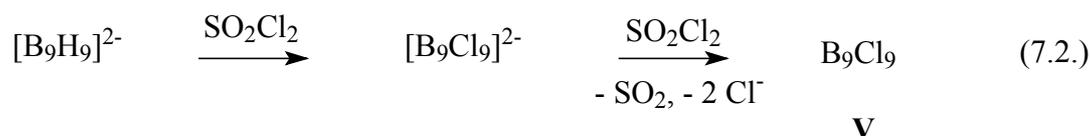
Erst 1970 erfolgte eine unvollständige Strukturaufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse von B₉Cl₉ (V). Die bisher zur Darstellung der (2n) - Borane verwendete Thermolyse von B₂X₄ (X = Cl, Br) lieferte für experimentelle und analytische Zwecke zu geringe Ausbeuten.^[5, 6, 7, 63, 64, 65]



Aufgrund der hohen apparativen und experimentellen Anforderungen zur Synthese der Tetrahalogendiborane wurden Versuche unternommen, die perhalogenierten B₉X₉ - Cluster alternativ auf anderem Wege in größeren Mengen darzustellen.

Eine gangbare Synthese mit Ausbeuten von 30 – 60% wurde 1979 von E. H. Wong und R. M. Kabbani entwickelt, die das *clos*o – Nonahydroxonaboran-Dianion $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ unter aprotischen Bedingungen perhalogenierten.

Dieser so erhaltene $[\text{B}_9\text{X}_9]^{2-}$ - Cluster konnte mit Sulfurylchlorid zum neutralen Nonachlornonaboran B_9Cl_9 (**V**) weiterreagieren, wobei das verwendete SO_2Cl_2 sowohl als Chlorierungsmittel wie auch als Oxidationsagens fungierte:^[64, 66]



Durch Verwendung von N-Bromsuccinimid bzw. elementarem Iod konnten, wiederum ausgehend vom $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$, auch die perhalogenierten Dianionen $[\text{B}_9\text{Br}_9]^{2-}$ und $[\text{B}_9\text{I}_9]^{2-}$ dargestellt werden, die sich anschließend mit guten Ausbeuten durch den Einsatz von Thalliumtrifluoracetat $\text{Tl}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ zu den neutralen (2n) – *clos*o - Boranen B_9Br_9 bzw. B_9I_9 oxidieren ließen.

Da jedoch das als Edukt verwendete (2n+2) – *clos*o - $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ nur durch gezielte Pyrolyse von $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]^{2-}$ oder $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ in mäßiger Ausbeute erhalten werden kann, stellte dieser Syntheseweg keine echte Alternative dar.

Durch partiellen Clusterabbau unter Einsatz von elementaren Halogenen gelang es unserer Arbeitsgruppe, ausgehend vom *nido* - Decaboran (14) (**I**), in sehr guten Ausbeuten größere Mengen der entsprechenden Nonahalogenonaborane darzustellen.^[34, 45]

Aufgrund dieser gezielte Clusterdegradation stehen nun die Möglichkeiten für eine weitreichende Chemie mit den jeweiligen (2n) – *clos*o - Perhalogenonaboranclustern B_9X_9 offen.

7.1. Darstellung von (2n) – *closo* - Nonachlornonaboran (9), B₉Cl₉ (V)

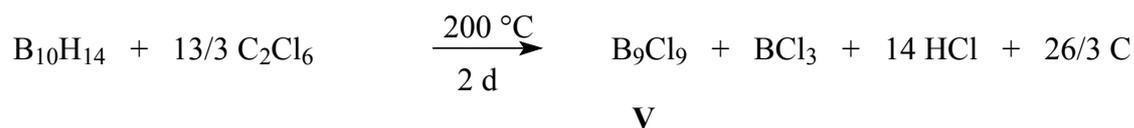
Seit den orientierenden Arbeiten von S. Söylemez war bekannt, dass Sulfurylchlorid in Verbindung mit der Lewisäure AlCl₃ geeignet ist, B₁₀H₁₄ (14) (I) unter entsprechenden Reaktionsbedingungen partiell zu chlorieren.^[20]

Dieser Weg führte jedoch maximal zum dreifach substituierten 1,2,4-Cl₃B₁₀H₁₁ (14) (II), doch gab es erste Hinweise, dass es unter drastischeren Bedingungen möglich sein sollte, unter Clusterabbau B₉Cl₉ (V) zu synthetisieren.

Weiterführende Versuche in Glasdruckrohren bei höheren Temperaturen führten zum gewünschten Produkt, allerdings nicht in den erwarteten Ausbeuten, da das bei der Reaktion gebildete SO₂ in geschlossenen Systemen unter diesen verschärften Bedingungen als starkes Oxidationsmittel wirkt. So erhält man unter Abspaltung von Chlorwasserstoff einen Totalabbau des B₁₀H₁₄ - Clusters, das Hauptprodukt der Reaktion stellt lediglich B₂O₃ dar.

Der Einsatz von elementarem Halogen in Autoklaven bei hohen Temperaturen führte sowohl bei der Bromierung wie auch bei der Iodierung erfolgreich zu den (2n) - Clustern B₉Br₉ bzw. B₉I₉.^[34,45] Da sich jedoch eine genaue Dosierung der Chlormenge bei Umsetzungen in Autoklaven in Gegenwart von AlCl₃ unter den gegebenen Bedingungen als unmöglich erwies, war diese Methodik zur Darstellung von (V) ungeeignet. So findet bei Chlorüberschuss ein vollständiger Abbau zum BCl₃ statt, während bei einem Unterschuss an Chlorgas nur die partiell chlorierten Decaborancluster dargestellt werden können.

Setzt man dagegen Hexachlorethan mit (I) im Glasdruckrohr bei 200 °C um, so erhält man (V) entsprechend folgender Reaktionsgleichung:^[45]



(7.3.)

Nach Abtrennung der flüchtigen Nebenprodukte lässt sich das Borsubhalogenid durch Sublimation im Vakuum leicht isolieren, allerdings sind die Ausbeuten der Reaktion mit maximal 39% der Theorie nicht zufriedenstellend,^[45] da der weitere Clusterabbau von (V) zu BCl₃ nur schwer zu kontrollieren ist.

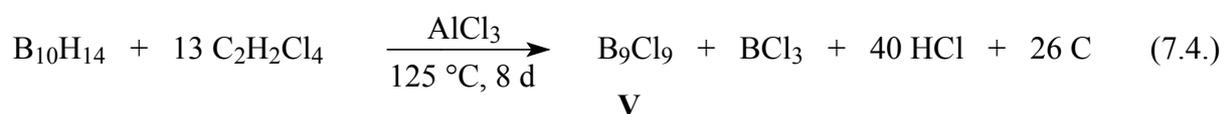
Auf der Suche nach einer Halogenierungsmethode, die (V) in höheren Ausbeuten liefert, stießen wir auf das System 1,1,2,2-C₂H₂Cl₄/ AlCl₃.

Erhitzt man ein Gemisch aus (I) und AlCl₃ (Verhältnis 1 : 2,5) in frisch destilliertem Tetrachlorethan als Halogenierungsmittel, so bildet sich bei einer Temperatur von 125 °C innerhalb 8 d (2n) – *cloro* - Nonachlornonaboran (V) in Ausbeuten von 56%.

Da bei dieser Methode im offenen System (Schutzgaskolben) unter Rückfluss gearbeitet wird, ist es im Gegensatz zu obiger Reaktion im Druckglasrohr möglich, bedeutend größere Ansätze zu fahren, da der bei der Umsetzung gemäß Gleichung 7.4. entstehende Chlorwasserstoff ständig entweichen kann.

Da bei einer Probenentnahme nach nur vierstündiger Reaktionszeit vorwiegend 1,2,4 Cl₃B₁₀H₁₁ (II) neben wenig (V) nachgewiesen werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass vorrangig eine partielle Substitution unter HCl - Abspaltung zu (II) erfolgt.

Da jedoch über den genannten Mechanismus der Umsetzung keine näheren Informationen vorliegen, wird eine entsprechende Reaktionsgleichung in Form einer formalen Bruttoumsatzgleichung vorgeschlagen:



Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches wird das überschüssige C₂H₂Cl₄ im Vakuum entfernt, der verbleibende schwarze Rückstand wird mehrmals mit CH₂Cl₂ extrahiert und über eine G4 - Fritte filtriert. Nach Abzug des Lösungsmittels kann das braune amorphe Pulver bei 140 °C und 1,5 Pa durch Sublimation in einen mit flüssigen Stickstoff gekühlten Kolben überführt werden, (V) scheidet sich in Form gelb-orangeroter Kristalle ab.

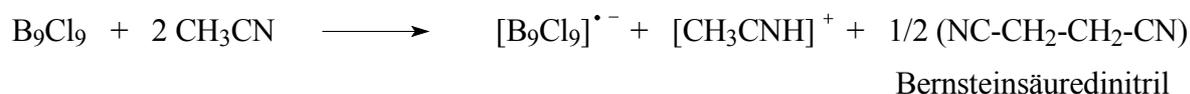
(V) ist verhältnismäßig luftstabil, Zersetzung tritt erst nach mehreren Stunden unter Abspaltung von HCl zu H₃BO₃ ein.

Die thermische Stabilität der Subhalogenide nimmt in der Reihenfolge



ab, was unter anderem daran erkennbar ist, dass ein großer Anteil der B₉Cl₉-Kristalle bei 350 °C noch kristallin vorliegt, während sich B₉I₉ bei gleicher Temperatur unter Abspaltung von Iod zersetzt.^[7, 34]

(V) löst sich gut in halogenierten Lösungsmitteln, schlecht in Aromaten und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Mit Donorlösungsmitteln wie THF, Diethylether und Acetonitril reagiert (V) spontan nach einer Redoxreaktion unter Bildung des Radikalkations [B₉Cl₉]^{•-} nach folgender Reaktionsgleichung:



(7.4.1.)

Die analoge Reaktion tritt ein bei B₉Br₉, B₉I₉ mit CH₃CN, THF, (C₂H₅)₂O etc., die entsprechenden Lösungen sind über mehrere Tage haltbar. Das gebildete Radikalkation ist gegenüber Disproportionierung stabil und neigt nicht zur Dimerisierung, was durch cyclovoltammetrische Untersuchungen belegt werden konnte.^[34]

7.1.1. ^{11}B -NMR-spektroskopische Charakterisierung von B_9Cl_9 (V)

(V) zeigt im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Linie, die auch im ^{11}B -NMR-Spektrum nicht aufspaltet, die chemische Verschiebung des Signals liegt bei $\delta = 60,2$ ppm.

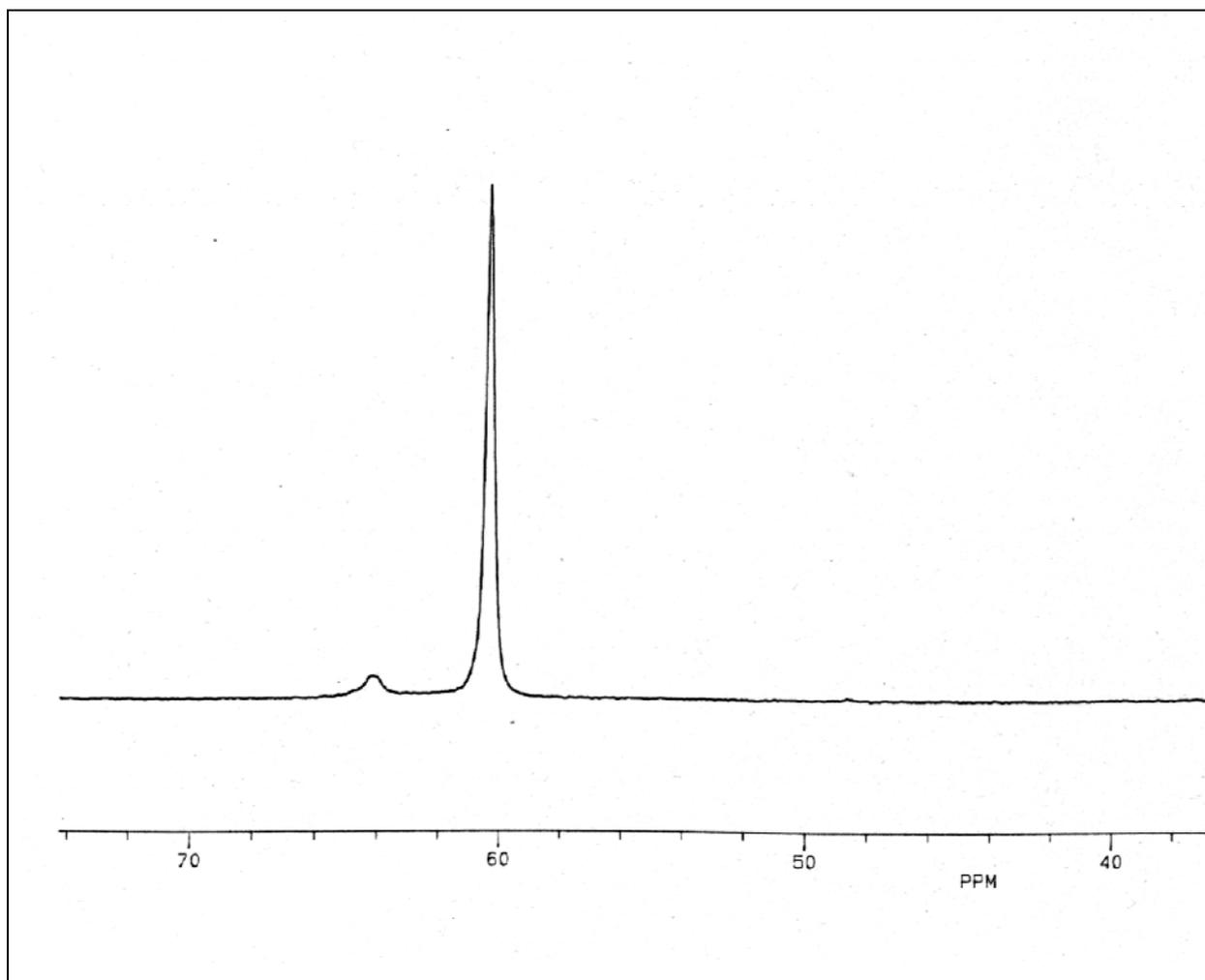


Abb. 29: 64,210 MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum von B_9Cl_9 (V) in CD_2Cl_2

Bereits 1970 führten G. F. Lanthier und A. G. Massey erste ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen durch, wobei sie zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 8 : 1 fanden, jedoch keine Werte für die chemischen Verschiebungen angaben.^[7]

Tatsächlich sollte man bei einer dreifach überkappten trigonal-prismatischen Molekülsymmetrie zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 6 : 3 erwarten, was erst

durch neuere Forschungsergebnisse von Kellner mittels MAS-¹¹B-NMR-spektroskopischer Untersuchung am Festkörper B₉Br₉ und [B₉Br₉]²⁻ bestätigt werden konnte.^[91,92]

Theoretische Rechnungen haben ergeben, dass bei einem neutralen neunatomigen Cluster mit trigonal-prismatischer Struktur eine intramolekulare Umlagerung nach dem „diamond – square – diamond“ Mechanismus (DSD) erfolgen kann, der dem energetisch tiefsten Weg von D_{3h} - Symmetrie über eine C_{4v} – nach D_{3h} - Symmetrie folgt. Die Energiebarriere bei dieser Umlagerung ist verhältnismäßig niedrig, sie beträgt weniger als 0,1% der Gesamtenergie jeder Form.^[68]

Neuere Hückel-Berechnungen von B. M. Gimare und J. J. Ott lassen darauf schließen, dass die Umlagerung sowohl als Einfach- wie auch als Zweifach – DSD – Prozess ablaufen kann.^[70, 71]

Die in Abbildung 30 mit (a), (a') und (a'') bezeichneten Strukturen stellen die gleiche trigonal-prismatische Anordnung mit D_{3h} - Symmetrie dar, jedoch aus unterschiedlichen Perspektiven. Die Strukturordnung (b) zeigt ein einfach überkapptes Archimedisches Antiprisma mit C_{4v} - Symmetrie, während Anordnung (c) auf C_{2v} - Symmetrie reduziert wird.

Unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse in Nonaboranclusterdianionen weisen theoretische Berechnungen aus Orbitalgründen darauf hin, dass die DSD - Umlagerung über das Topomer mit C_{2v} - Struktur ablaufen sollte, während die Umlagerung über das dreifach überkappte trigonale Prisma nicht erlaubt ist.^[67, 70] Dies ist im Einklang mit dem ¹¹B-NMR-Befund, wonach [B₉X₉]²⁻ - Dianionen statische Struktur besitzen, d. h. man findet 2 ¹¹B-NMR - Linien im Verhältnis 2 : 1 (6 : 3).

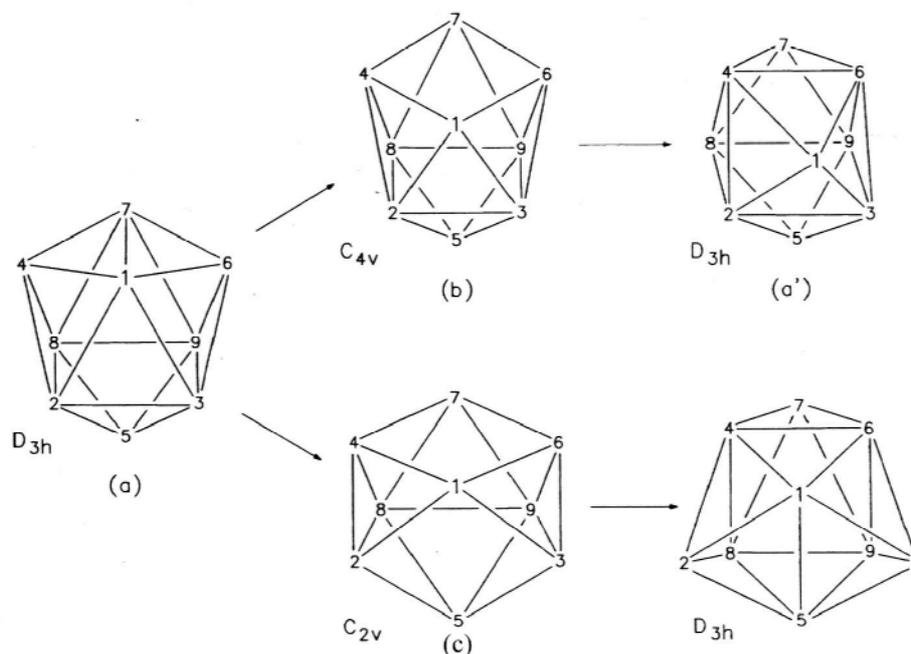


Abb. 30: Intramolekulare Umlagerung nach dem „diamond-square-diamond“ (DSD) - Mechanismus

Da beim Vergleich der ¹¹B-NMR-Werte von B₉X₉ (X = Cl, Br, I) kaum Differenzen in den chemischen Verschiebungen auftreten, kann die in der Literatur häufig als Bor-Halogen - Wechselwirkung zitierte p_π - p_π - Rückbindung als Ursache für die Begründung einer starken Wechselwirkung zwischen Bor und Halogensubstituenten ausgeschlossen werden.^[45, 64, 72]

So hat die Art des Halogens nur einen relativ geringen Einfluss auf die entsprechende magnetische Abschirmung der Clusteratome, die geringen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen werden lediglich durch die unterschiedlichen Polaritäten der Bor-Halogen-Bindungen bedingt.

Diese Argumentation konnte 1998 von Kellner durch ELF-Berechnungen (Elektronen – Lokalisierungs – Funktion) an B₉Br₉ bestätigt werden.^[45, 72, 91, 92]

Tab. 7.1.1.: Vergleich der chemischen Verschiebungen der B₉X₉ - Cluster

(X = Cl, Br, I)

Cluster	B ₉ Cl ₉ (I)	B ₉ Br ₉	B ₉ I ₉
Chem. Verschiebung δ [ppm]	60,2 ^[45]	61,5 ^[45]	62,5 ^[34]

7.1.2. MAS-¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von B₉Cl₉ (V)

In einem Festkörper werden die Beiträge verschiedener Wechselwirkungen nicht wie im Falle der NMR an flüssigen Medien durch die schnelle Beweglichkeit der Moleküle ausgemittelt. Entsprechend sind viele strukturelle Informationen in breiten und oftmals überlagerten Linien verborgen.

Erst der Einsatz spezieller Techniken, wie etwa der MAS-NMR-Spektroskopie, ermöglicht eine Verschmälerung der Linien, bzw. überlagerte Komponenten zu trennen.^[73] Durch schnelle Rotation der Probe in einem speziellen Winkel von 54,7° (MAS = Magic Angle Spinning) relativ zum statischen Feld B₀ kann die anisotrope Verbreiterung, die durch Dipol - Dipol - Wechselwirkung verursacht wird, ausgemittelt werden.^[74, 75]

Je weniger symmetrisch dabei die Umgebung eines Kerns ist, um so stärker macht sich die Anisotropie der chemischen Verschiebung im Festkörper - NMR-Spektrum bemerkbar. Enthält die Probe außerdem noch Kerne mit einem Quadrupolmoment, d. h. $I > 1/2$, wie etwa bei ¹¹B mit $I = 3/2$, so beeinflussen anisotrope Wechselwirkungen des Quadrupols mit dem elektrischen Feldgradienten Linienform und Anzahl der Resonanzen.

Bei ausreichend schneller Rotationsfrequenz ν_{rot} führt diese Methode zu schmalen Linien, die nicht durch Rotationsseitenbänder überlagert sind, das heißt die ν_{rot} muss sehr viel größer als der Frequenzbeitrag der Wechselwirkung sein.^[76]

In Abbildung 31 ist das temperaturabhängige MAS-¹¹B-NMR-Spektrum von B₉Cl₉ im Temperaturintervall von 170 K bis 290 K dargestellt. Die zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 3 : 6, die für eine trigonal-prismatische Struktur erwartet werden, können nicht beobachtet werden.

Vielmehr zeigt das bei einer Resonanzfrequenz von 160,47 MHz aufgenommene Spektrum lediglich ein Signal, das mit einer chemischen Verschiebung von 60,2 ppm den gleichen Wert wie in Lösung aufweist.

So bleibt selbst bei Erniedrigung der Temperatur auf 170 K die Moleküldynamik des B₉Cl₉ – Clusters (V) erhalten, was unter Berücksichtigung der Struktur und der Bindungsverhältnisse von (V) Grund zu der Annahme liefert, dass verhältnismäßig niedrige Energiebarrieren zwischen dem dreifach überkappten trigonalen Prisma und dem einfach überkappten quadratischen Antiprisma vorhanden sein müssen, wie es für eine intramolekulare Umlagerung nach dem „diamond – square – diamond“ Mechanismus zu erwarten ist.

Im Gegensatz dazu zeigt das MAS-¹¹B-NMR-Spektrum von B₉Br₉ bei Raumtemperatur das Erwartungsspektrum: 2 Resonanzlinien im Intensitätsverhältnis 6 : 3. Beim Erwärmen wachsen beide Linien zusammen, was zur Koaleszenz führt, d. h. hier findet die rasche Strukturumwandlung „diamond – square – diamond“ statt.^[68,70,71]

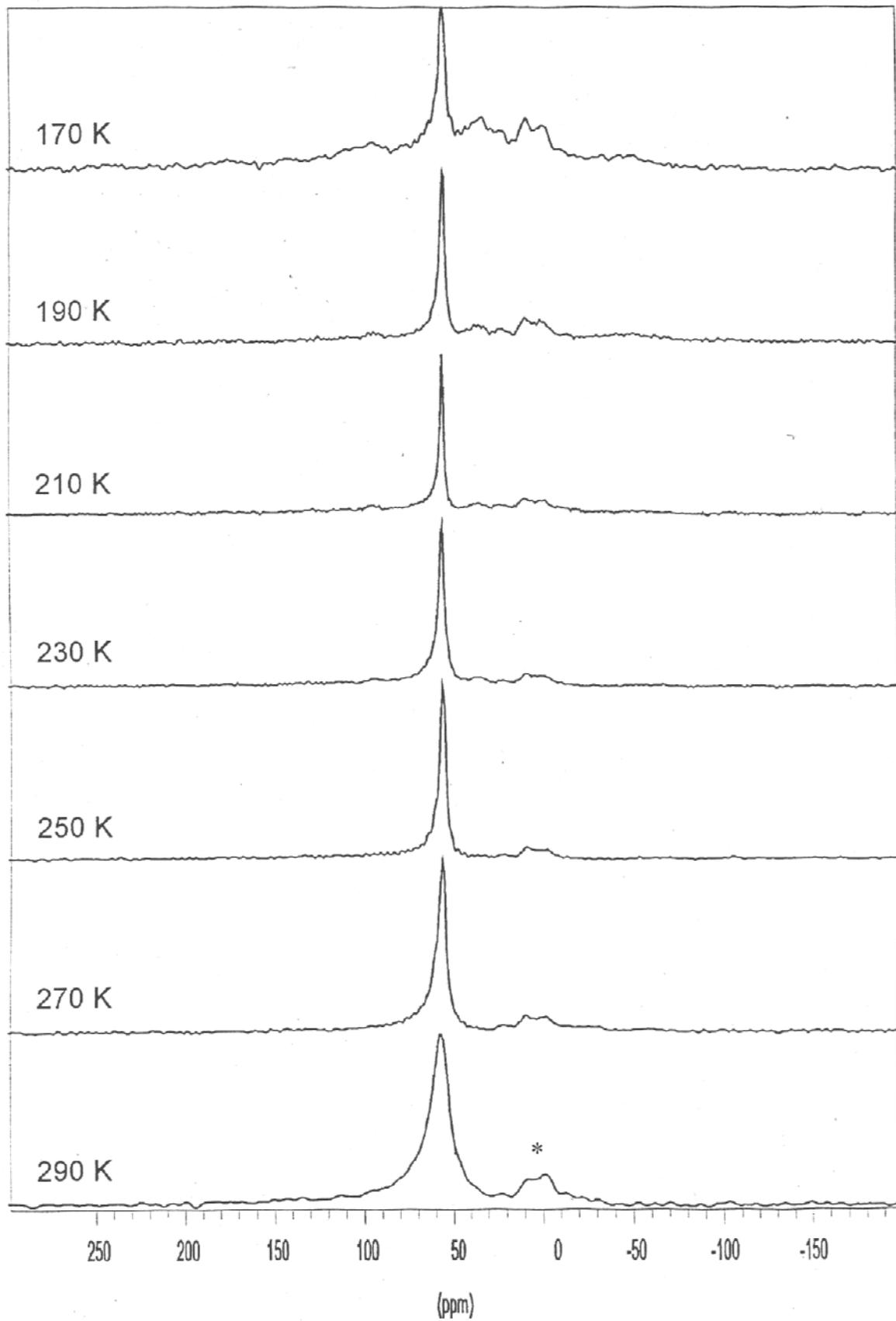


Abb. 31: Temperaturabhängiges 160,47-MHz-MAS-¹¹B-NMR-Spektrum von B₉Cl₉ (V)
(* Verunreinigungen)

Dieses experimentell beobachtbare dynamische Verhalten des B_9Cl_9 - Clusters ist für neutrale B_9 - Polyeder im Festkörper absolut ungewöhnlich.

Die deutlich erkennbare Linienverbreiterung $\Delta\nu$ bei ansteigender Temperatur ist auf die größer werdende Austauschgeschwindigkeit und die damit verbundene Verkürzung der Lebensdauer der angeregten Zustände zurückzuführen.

Bezeichnet man die Lebensdauer eines Kernes in der Umgebung A mit τ_A , so ergibt sich für die Energiedifferenz ΔU des Austausches die Beziehung:

$$\Delta U = \hbar \tau_A^{-1} \quad (7.5.)$$

Dies beeinflusst in direkter Weise die Linienbreiten und führt zu einer Verbreiterung der Signale gemäß

$$\Delta\nu = (\tau_A \pi)^{-1} \quad (7.6.)$$

Diese Beziehung bedingt, dass die Austauscheffekte nur dann beobachtbar sein können, wenn die Lebensdauer $\tau_A \leq T_2$ ist, wobei T_2 die entsprechende Relaxationszeit darstellt.^[84]

7.1.3. Massenspektrometrische Charakterisierung von B_9Cl_9 (V)

Durch die große Stabilität des B_9Cl_9 -Clusters (V) sowie seine Fähigkeit, sich auch bei höheren Temperaturen nicht zu zersetzen, stellt die Massenspektrometrie eine ideale Methode zur Charakterisierung von (V) dar.

Schon 1970 gelang es G. F. Lanthier und A. G. Massey, ein Massenspektrum mit den entsprechenden Zuordnungen der Fragmentsignalerien zu erhalten.^[7]

Bei einer Ionisierungsspannung von 70 eV kann die Signallerie bei $m/e = 416$ im Einklang mit der Molmasse von (V) dem Molekülion M^+ zugeordnet werden, während die intensivste Signalgruppe mit einer relativen Intensität von 100% dem Fragmention $B_8Cl_6^+$ entspricht, das durch Abspaltung von BCl_3 aus M^+ entsteht.

Weitere Fragmentierung unter gleichzeitiger Abgabe von BCl₃ führt zum Ion B₇Cl₃⁺, das bei einem m/e – Verhältnis = 181 auftritt.

Eine vollständige Aufführung der Signalserien ist in Tabelle 7.1.3. aufgeführt.

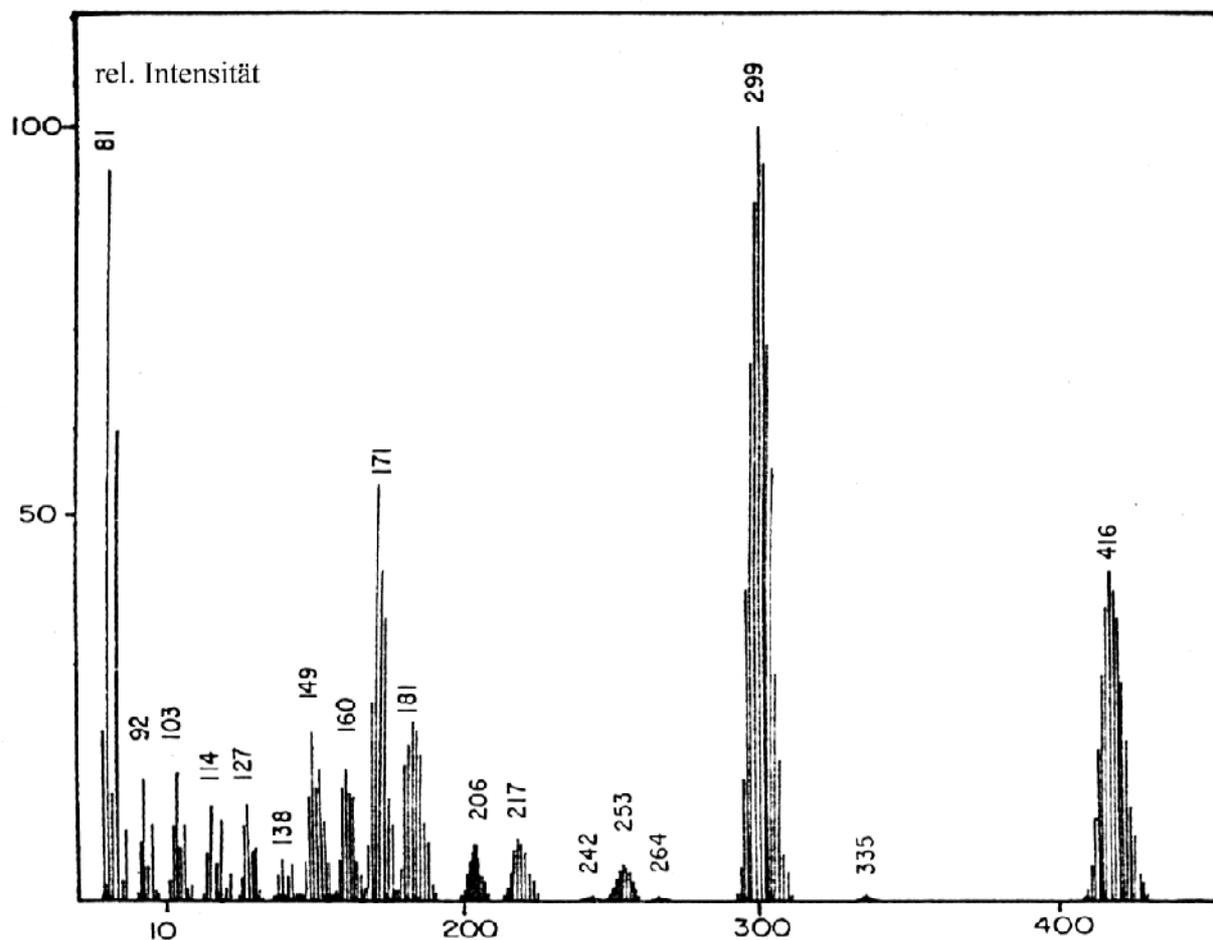


Abb. 31: 70 eV-Massenspektrum von B₉Cl₉ (V)

Tab. 7.1.3.: Zerfallsreihe von $(2n) - closo$ - Nonachlornonaboran, B_9Cl_9 (V)

Fragment	m/e - Verhältnis	rel. Intensität
$B_9Cl_9^+$	416	45 %
$B_8Cl_7^+$	335	2 %
$B_8Cl_6^+$	299	100 %
$B_8Cl_5^+$	267	2 %
$B_7Cl_5^+$	253	8 %
$B_6Cl_5^+$	242	2 %
$B_7Cl_4^+$	217	11 %
$B_6Cl_4^+$	206	12 %
$B_7Cl_3^+$	181	26 %
$B_6Cl_3^+$	171	67 %
$B_5Cl_3^+$	160	23 %
$B_4Cl_3^+$	149	26 %
$B_3Cl_3^+$	138	7 %
$B_2Cl_3^+$	127	16 %
$B_4Cl_2^+$	114	16 %
$B_3Cl_2^+$	103	23 %
$B_2Cl_2^+$	92	21 %
BCl_2^+	81	95 %

7.1.4. Cyclovoltammetrische Charakterisierung von B₉Cl₉ (V)

Über die Redoxeigenschaften der perhalogenierten Cluster B₉X₉ (X = Cl, Br, I) wurde erstmals 1978 berichtet, als E. H. Wong und R. F. Kabbani (V) durch oxidative Chlorierung aus [B₉H₉]²⁻ darstellen konnten.^[6]

Weitergehende Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass die [B₉X₉]²⁻-Cluster drei stabile Oxidationsstufen ausbilden können, was E. H. Wong 1980 durch cyclische Voltammetrie und Polarographie experimentell belegen konnte.^[64, 66]

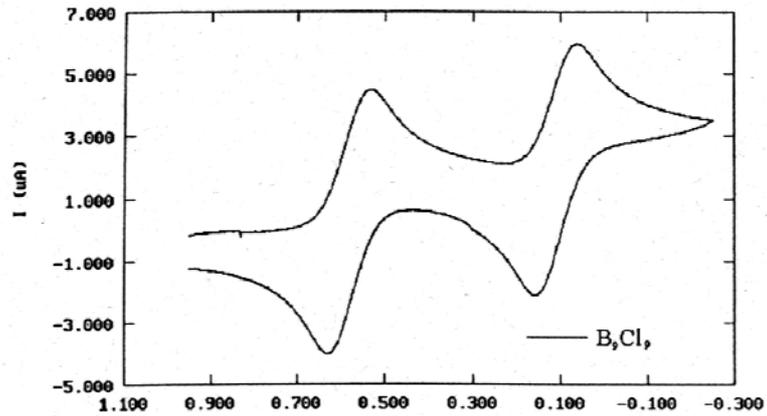
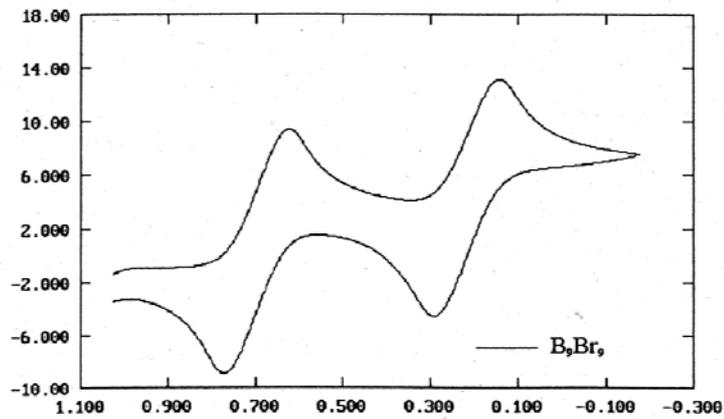
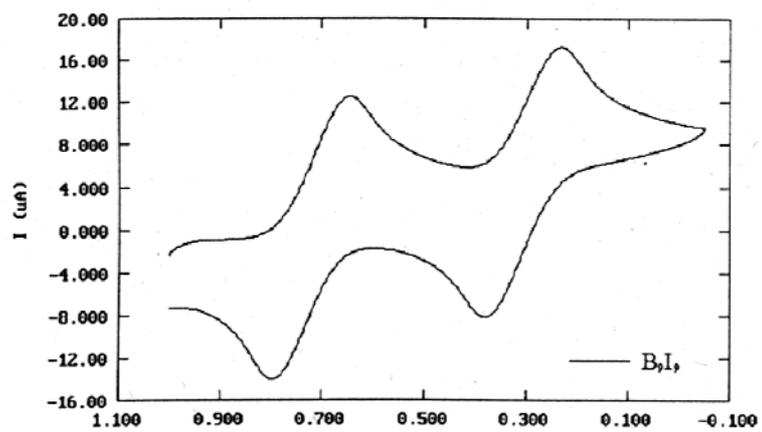
Daraufhin bestimmte W. Bowden 1982 durch elektrochemische Versuche die Redoxpotentiale der Systeme B₉X₉ / [B₉X₉]⁻ / [B₉X₉]²⁻.^[77]

Die Ergebnisse von Bowden waren mit großem Fehler behaftet, da B₉X₉ unter Aufnahme von zwei Elektronen reduziert wird und somit ein kräftiges Oxidationsmittel darstellt. Die zur Ermittlung der Redoxpotentiale der zwei Reduktionsstufen verwendete Referenzelektrode Ag/AgCl wird jedoch von B₉X₉ angegriffen, was eine exakte Referenzierung gegenüber der Potentialkurve verhindert.

Der oft eingesetzte Standard Ferrocen reagiert mit B₉Cl₉ (V) und B₉Br₉ unter Bildung schwerlöslicher Niederschläge, so dass wir das System Thianthren / Thianthrenium als inerten Standard verwendeten.^[34, 45]

Die Abbildungen **33**, **34** und **35** zeigen die typischen Cyclovoltammogramme von Zweielektronentransferreaktion, an die sich keine chemischen Reaktionen anschließen, was als Elektronentransfer – Elektronentransfer Mechanismus (EE – Mechanismus) bezeichnet wird.

Die Mehrelektronenübertragung findet im allgemeinen in getrennten Schritten statt, da reine „Zweielektronen“ - Transferprozesse aufgrund der hohen Aktivierungsenergie äußerst unwahrscheinlich sind.

Abb. 33: Cyclovoltammogramm von B_9Cl_9 (V) in CH_2Cl_2 Abb. 34: Cyclovoltammogramm von B_9Br_9 in CH_2Cl_2 Abb. 35: Cyclovoltammogramm von B_9I_9 in CH_2Cl_2

Aus dem Verhältnis von anodischem Peakstrom I_{pa} zu kathodischem Peakstrom I_{pc} ist erkennbar, ob es sich um einen reversiblen Elektronentransfer handelt.

Ohne angekoppelte chemische Reaktion gilt für einen reversiblen Prozess die Beziehung

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (7.7.)$$

Die experimentell ermittelten Werte für beide Reduktionsschritte sind in Tabelle 7.1.4. und Tabelle 7.1.5. angeführt, wobei die ersteren Reduktionsschritte als vollständig reversibel beschrieben werden können, die zweiten Reduktionsschritte erfüllen mit leichten Abweichungen auch noch die Bedingung für einen reversiblen Elektronentransfer.

Tab. 7.1.4.: Peakströme des 1. Reduktionsschrittes der B₉X₉ - Polyeder

	B ₉ Cl ₉ (I)	B ₉ Br ₉	B ₉ I ₉
$I_{pa, 1}$ [μA]	4,2	10,4	12,4
$I_{pc, 1}$ [μA]	4,3	10,4	12,9
$I_{pa, 1} / I_{pc, 1}$ [μA]	0,98	1,0	0,96

Tab. 7.1.5.: Peakströme des 2. Reduktionsschrittes der B₉X₉ - Polyeder

	B ₉ Cl ₉ (I)	B ₉ Br ₉	B ₉ I ₉
$I_{pa, 2}$ [μA]	4,44	10,6	13,3
$I_{pc, 2}$ [μA]	3,65	9,33	12,0
$I_{pa, 2} / I_{pc, 2}$ [μA]	1,22	1,14	1,11

Die Cyclovoltammogramme der Cluster B₉X₉ wurden mit einer standardisierten Dreielektronenanordnung aufgenommen.

Die Arbeits – und Gegenelektrode bestanden aus Glas – Kohlenstoff, als Referenzelektrode kam eine Platinelektrode zum Einsatz. Als Lösungsmittel wurde CH_2Cl_2 verwendet, das Leitsalz war TBAPF ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in einer Konzentration von 0,1 mol/l, die Vorschubgeschwindigkeit betrug 100 mV/s .

Die Zugabe des Leitsalzes ist erforderlich, um in der Cyclovoltammetrie Migrationsströme zu vermeiden, des weiteren dient das TBAPF mit seiner außerordentlich hohen Zersetzungsspannung als Grundelektrolyt zur Sicherung der Leitfähigkeit.

Aufgrund der experimentell ermittelten Daten ergibt sich der Schluss, dass es sich bei den B_9X_9 – Clustern um relativ starke Oxidationsmittel handelt, die in zwei Einzelschritten zum Radikalanion $[\text{B}_9\text{X}_9]^\cdot$ bzw. zum Dianion $[\text{B}_9\text{X}_9]^{2-}$ entsprechend Gleichung 7.8. reduziert werden können:



[für X = Cl, Br, I]

Bei der vorliegenden Zweielektronentransferreaktion kann die Stabilitätskonstante K für die Bildung des Monoanions durch Komproportionierung aus B_9X_9 und $[\text{B}_9\text{X}_9]^{2-}$ berechnet werden, wenn es sich um reversible Redoxprozesse handelt.

Die Halbstufenpotentiale sind hierbei unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ [V/s] und der Konzentration c.

Die Konstante K ergibt sich aus der Differenz der beiden Halbstufenpotentiale $E_1^{1/2}$ und $E_2^{1/2}$ nach folgender Gleichung:

$$E^{1/2} = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad (7.9.)$$

$$\ln K = \frac{nF}{RT} (E_1^{1/2} - E_2^{1/2}) \quad (7.10.)$$

Es ergeben sich für die Polyeder B₉X₉ die in Tabelle 7.1.6. aufgeführten Werte für die Halbstufenpotentiale und die daraus berechenbare Stabilitätskonstanten:

Tab. 7.1.6.: Cyclovoltammetrisch bestimmte Halbstufenpotentiale für B₉X₉
(X = Cl, Br, I)

	E ₁ ^{1/2} [mV]	E ₂ ^{1/2} [mV]	ΔE ^{1/2} [mV]	K
B ₉ Cl ₉	100	630	530	1,2 x 10 ⁹
B ₉ Br ₉	240	720	480	1,3 x 10 ⁸
B ₉ I ₉	330	740	410	1,0 x 10 ⁷

Wobei gilt: E₁^{1/2} = Potential des Redoxpaares B₉X₉ / [B₉X₉]⁻

E₂^{1/2} = Potential des Redoxpaares [B₉X₉]⁻ / [B₉X₉]²⁻

Die Stabilitätskonstanten der Radikalanionen nehmen in der Reihenfolge



ab, sie können jedoch alle drei als stabile Zwischenstufen bezeichnet werden. So sollte es möglich sein, die Radikalmonoanionen [B₉X₉]⁻ chemisch durch Komproportionierung aus der Neutralverbindung B₉X₉ und dem Dianion [B₉X₉]²⁻ darzustellen.

Die Oxidationskraft nimmt von B₉Cl₉ (V) über B₉Br₉ zum B₉I₉ zu, der Unterschied in den Redoxpotentialen zwischen E_{1/2} (B₉Br₉) / E_{1/2} (B₉I₉) ist jedoch deutlich geringer als die Differenz E_{1/2} (B₉Cl₉) (V) / E_{1/2} (B₉Br₉).

Die in der Literatur von W. Bowden angegebenen Werte können nur bedingt bestätigt werden; Gründe hierfür sind möglicherweise die unterschiedlichen Referenzelektroden und die Wahl von Acetonitril als Lösungsmittel, während wir uns für CH₂Cl₂ entschieden.^[77]

7.2. Darstellung des Radikalanions (2n+1) – *closo* – Nonachlorononaboranat (1-) (VI)

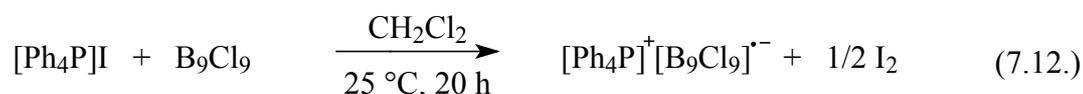
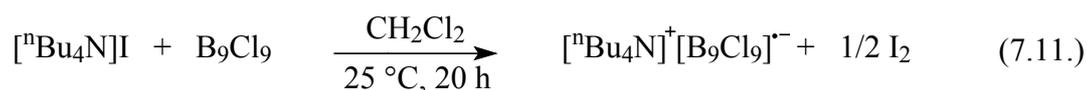
Schon die Untersuchungen von E. H. Wong und R. F. Kabbani zeigten, dass $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$ durch Elektronenabgabe zur Radikalzwischenstufe (VI) oxidiert werden kann.^[66]

Dieses Radikalanion konnte sowohl ESR- als auch IR- spektroskopisch charakterisiert werden und wurde als $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_9\text{Cl}_9]$ in Substanz isoliert.

Die Chlorierung von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ mit SO_2Cl_2 stellte bis heute die einzig mögliche präparative Methode dar, um das Radikal-Anion (VI) über $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$ (IX) zu synthetisieren. Durch direkte Oxidation von $[\text{}^n\text{Bu}_4]_2[\text{B}_9\text{Cl}_9]$ (IX) mit Thalliumtrifluoracetat oder mit N-Chlorsuccinimid (NCS) kann das paramagnetische $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_9\text{Cl}_9]$ (VI) in geringer Ausbeute erhalten werden.

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass es durch Reduktion von B_9Cl_9 (V) möglich sein sollte, zum Radikalanion (VI) zu gelangen.

Durch Umsetzung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ oder $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{I}$ mit B_9Cl_9 (V) in CH_2Cl_2 erhält man bei Raumtemperatur unter Iodabscheidung das entsprechende Radikal nach folgenden Gleichungen:



Das bei der Umsetzung entstandene Iod lässt sich fast vollständig absublimentieren, letzte Spuren werden mit n-Hexan ausgewaschen. Nach Trocknung des Produktes im Vakuum bleibt das Radikalanion in Form eines gelblichen Feststoffes zurück.

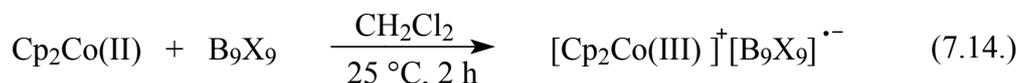
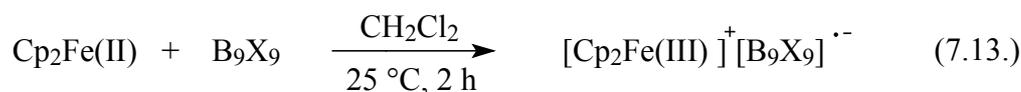
Beide Produkte sind als salzartige Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln wie etwa aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder CS_2 unlöslich, in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder Et_2O jedoch gut löslich.

Bei Verwendung von Donorlösungsmitteln wie etwa Aceton, Alkohol oder Wasser erfolgt eine sofortige Reduktion des Radikals zu [B₉Cl₉]²⁻ (**IX**), während es in CH₂Cl₂ unter Schutzgas problemlos längere Zeit haltbar ist.

Da das Radikal-Anion mit einer Stabilitätskonstante K von 1,2 x 10⁹ relativ stabil gegenüber Disproportionierung sein sollte, zeigt es im Versuch tatsächlich keinerlei Neigung zur Dimerisierung.

Sowohl B₉Cl₉ (**V**) wie auch B₉Br₉ sind aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials in der Lage, Ferrocen Cp₂Fe und Cobaltocen Cp₂Co in einer typischen Redoxreaktion zu oxidieren.^[45]

Es fallen schon bei Raumtemperatur spontan die in CH₂Cl₂ schwerlöslichen Salze [Cp₂Fe(III)]⁺[B₉X₉]⁻ (**VII**) bzw. [Cp₂Co(III)]⁺[B₉X₉]⁻ (**VIII**) (X = Cl, Br) in quantitativer Ausbeute aus:



Die Reaktionsprodukte lassen sich problemlos mittels einer G4-Fritte vom Lösungsmittel abtrennen, nach dem Trocknen fallen [Cp₂Fe(III)]B₉Br₉ und [Cp₂Fe(III)]B₉Cl₉ (**VII**) als voluminöse grünliche Pulver an, während [Cp₂Co(III)]B₉Cl₉ (**VIII**) und [Cp₂Co(III)]B₉Br₉ schmutzigweiße bzw. rostbraune Farbe besitzen.

Bei dem Versuch, B₉Cl₉ (**V**) mit überschüssigem Metallocen im Verhältnis 1 : 2 umzusetzen, bildet sich nicht das erwartete [B₉Cl₉]²⁻ - Dianion (**IX**), vielmehr kann auch hier entsprechend Gleichung 7.8. lediglich das Radikalanion [B₉Cl₉]⁻ (**VI**) erhalten werden.

Die Unlöslichkeit der Metallocinium-Radikal-Salze verhindert deren weitere Reduktion zu den Metallocinium-Dianionen.

Auch bei Verwendung des im Vergleich zu B_9Cl_9 (V) stärkeren Oxidationsmittels B_9Br_9 bleibt aus dem gleichen Grund die Reaktion auf der Stufe des Radikalanions $[B_9Br_9]^-$ stehen, was R. Kellner 1998 experimentell bestätigen konnte.^[45]

7.2.1. ESR-spektroskopische Charakterisierung von $[B_9Cl_9]^-$

Aufgrund seines Radikalcharakters ist $[B_9Cl_9]^-$ (VI) paramagnetisch und kann somit nicht NMR - spektroskopisch untersucht werden, jedoch lassen sich freie Radikale bzw. Elemente der Übergangsmetallreihe mit ungerader Elektronenzahl ESR - spektroskopisch nachweisen.

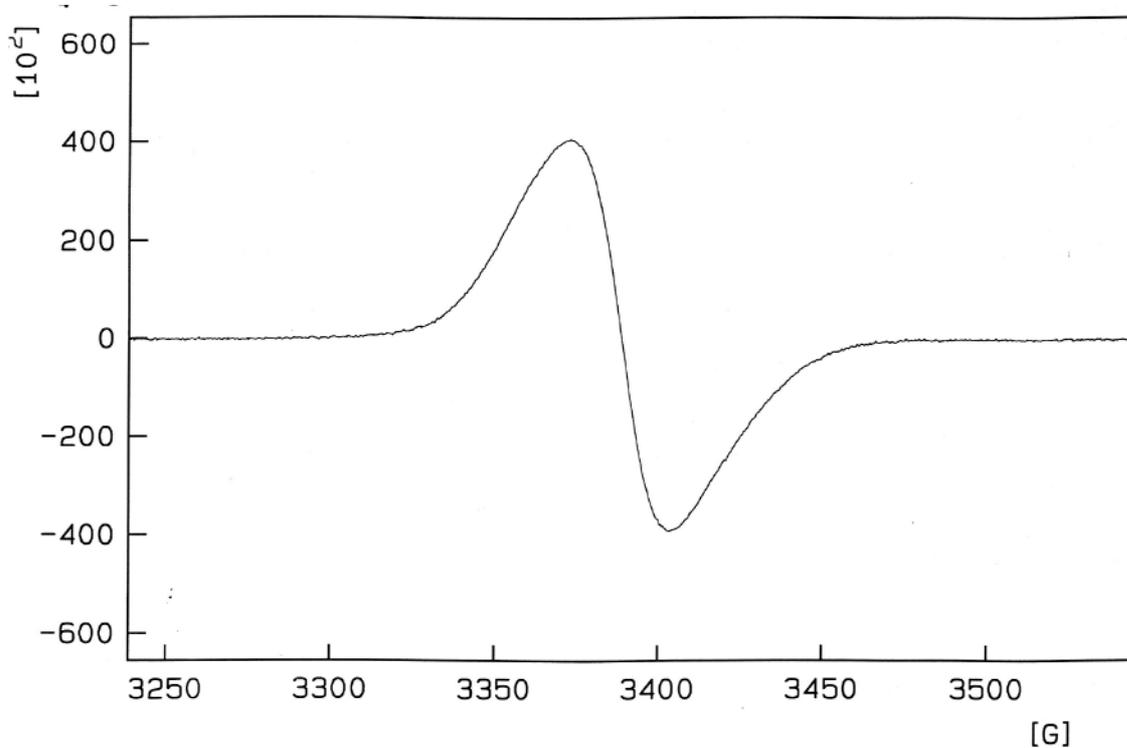


Abb. 36: ESR-Spektrum von $[Ph_4P][B_9Cl_9](VI)$ bei 110 K

Durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem magnetischen Moment eines Atomkerns entsteht eine Aufspaltung des ESR - Signals, die als Hyperfeinstruktur bezeichnet wird.

Da im vorliegenden Spektrum keine Hyperfeinstrukturaufspaltung erkennbar ist, muss die Spin - Bahn - Kopplung stark ausgeprägt sein, was entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation zu einer Linienverbreiterung führt.

Tatsächlich werden sehr kurze longitudinale Relaxationszeiten beobachtet, d.h. die Lebensdauer der angeregten Zustände wird stark verkürzt.

Aufgrund der Wechselwirkung mit n äquivalenten Kernen des entsprechenden Kernspins I wird das ESR - Signal in (2n+1) Linien aufgespalten.^[79] Für verschiedene Kernsorten K errechnet sich die Anzahl N der theoretisch zu erwartenden Linien entsprechend der Formel

$$N = \prod (2n_k I_k + 1) \quad (7.15.)$$

Die Größe der Aufspaltung ist durch die Kopplungskonstante a gegeben, die proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am betreffenden Kernort ist.^[79]

Da alle Kerne im Radikalmonoanion [B₉Cl₉]⁻ (VI) einen Kernspin I > ½ aufweisen und die Anzahl der Atome im Cluster relativ hoch ist, können diese Kopplungen im vorliegenden Fall nicht aufgelöst werden.

Tab. 7.2.: Kernspin I und nat. Häufigkeit der in [B₉Cl₉]⁻ (VI) vorliegenden Isotope

	Kernspin I	nat. Häufigkeit [%]
¹⁰ B	3	19,90
¹¹ B	3/2	80,10
³⁵ Cl	3/2	75,77
³⁷ Cl	3/2	24,23

Der g-Faktor wird im Experiment bei 298 K mit g = 2.0191 bestimmt und weicht somit recht deutlich vom Wert des freien Elektrons mit g = 2.0023 ab.

Diese beträchtliche Abweichung wird bedingt durch die große Spin - Bahn - Kopplung, die sich auch hier infolge der hohen Anzahl der Heterokerne im vorliegenden Radikal $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^-$ (VI) bemerkbar macht.

Der g-Faktor des Radikalanions wurde experimentell durch Messung der Verschiebung der zentralen Resonanzlinie zu einer Referenzprobe mit bekanntem g-Faktor bestimmt.

Ist g_x der g-Faktor der unbekanntes Substanz, g_r der Faktor der Referenz, ΔH die Verschiebung und H_s die Resonanzfeldstärke der Referenz, so ergibt sich rechnerisch der g-Faktor nach:

$$g_x - g_s = \frac{\Delta H}{H_s} \cdot g_s \quad (7.16.)$$

Der g-Faktor als Stoffkonstante entspricht der chemischen Verschiebung der NMR - Spektroskopie. Er gibt an, bei welchem Feld / Frequenz-Quotienten die Resonanzbedingung erfüllt ist, es ergibt sich für das freie Elektron ein g-Faktor von 2,0023.

Liegt eine Spin-Bahn-Kopplung vor, so wird g zum symmetrischen Tensor zweiter Stufe und weist damit drei voneinander unabhängige Werte (g_x , g_y , g_z) auf, während bei reinem Spinnmagnetismus g lediglich einen dimensionslosen Skalar darstellt.^[78]

Die unterschiedlichen Werte für g bei vorliegender Spin – Bahn - Kopplung sind in ihrer Größe abhängig von der Ausrichtung des Radikals im Magnetfeld, von dem Oxidationszustand des paramagnetischen Ions und seiner Koordinationszahl, so dass sich drei mögliche Situationen ergeben können:

- Alle drei g-Werte haben die gleiche Größe, es resultiert eine symmetrische Absorptionskurve, was als isotroper Fall bezeichnet wird mit $g_x = g_y = g_z$
- alle drei g-Werte sind verschieden, es ergibt sich der rhombische Fall mit $g_x \neq g_y \neq g_z$
- zwei g-Werte sind gleich und unterscheiden sich im dritten Wert, was als axialer Fall bezeichnet wird.

Es gilt hier $g_x = g_y < g_z$ oder $g_x = g_y > g_z$, wobei die höchste Symmetrieachse des Radikals definitionsgemäß in Feldrichtung gelegt wird.

Stoßen Radikale in Lösung zusammen, so können die Orbitale der ungepaarten Elektronen überlappen und die Spins ausgetauscht werden. Dieser Austausch wird als Heisenbergscher Spinaustausch bezeichnet.

Da sich beim Austausch der Elektronenspins gewöhnlich die Kernspinquantenzahl I nicht ändert, führt die Spin – Austausch - Reaktion zur Mischung von Energieniveaus. Der Spinaustausch ist mit einer Verkürzung der Lebenszeit von Energiezuständen verknüpft und erzeugt daher starke Änderungen im Erscheinungsbild von ESR - Spektren.

Da die Zahl der Zusammenstöße temperaturabhängig ist, hängt auch der Spinaustausch von der Temperatur ab. Da sich in Lösung die Moleküle in schneller Bewegung befinden, wird ein über alle Raumrichtungen gemittelter g -Faktor beobachtet, wie es im vorliegenden Spektrum bei einer Temperatur von 298 K aufgenommen wurde.

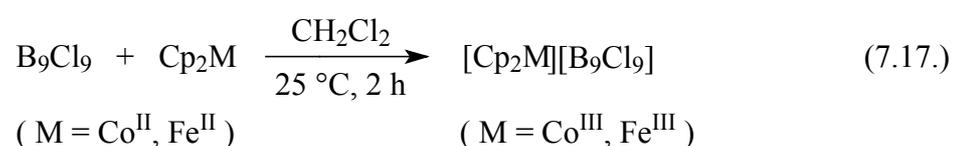
In glasartig erstarrten Schmelzen sowie in polykristallinen Festkörpern ist der Spinaustausch sehr langsam, die Brownsche Molekularbewegung ist damit weitgehendst ausgeschaltet, so dass die anisotrope Wechselwirkung beobachtbar wird.

Jedoch auch bei einer Temperaturerniedrigung auf 110 K bzw. auf 4,2 K erhält man nur eine Absorptionskurve, wie es für den isotropen Fall typisch ist mit einem unveränderten g -Faktor von $g = 2,0191$.

7.2.2. Magnetisches Verhalten von $[\text{Cp}_2\text{Fe(III)}][\text{B}_9\text{Cl}_9]$ (VII)

Das paramagnetische Radikalmonoanion $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^-$ (VI) konnte weiterhin durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität an den Verbindungen $[\text{Cp}_2\text{Co(III)}][\text{B}_9\text{Cl}_9]$ (VIII) sowie $[\text{Cp}_2\text{Fe(III)}][\text{B}_9\text{Cl}_9]$ (VII) charakterisiert werden.

Diese Metallociniumsalze können durch Redoxreaktionen in sehr guten Ausbeuten leicht synthetisiert werden:



Das in Kapitel 3.3. angeführte Curie - Gesetz sagt aus, dass die Suszeptibilität χ , der Quotient aus Magnetisierung und magnetischer Induktion, bei paramagnetischen Substanzen in erster Näherung der absoluten Temperatur T umgekehrt proportional ist.

Dieses Gesetz verliert jedoch seine Gültigkeit bei Flüssigkeiten und Feststoffen, da magnetische Nahordnungen zwischen den Molekülen auftreten, so dass die zwischen den Dipolen wirkende innere Richtkraft gegenüber der Kraft des äußeren Feldes nicht mehr vernachlässigbar klein ist.^[80, 81]

Diese inneren Kräfte führen bei paramagnetischen Substanzen zu einer Abweichung vom Curie-Gesetz, es muss eine modifizierte, experimentell bestätigte Formel für die molare Suszeptibilität χ_{mol} verwendet werden:

$$\chi_{\text{mol}}(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - T_c} \quad (7.18.)$$

Diese als Curie – Weiss - Gesetz bezeichnete Gleichung enthält mit T_c einen Korrekturfaktor, der die paramagnetische Curie – Weiss - Ordnungstemperatur angibt.

χ_0 stellt den temperaturunabhängigen diamagnetischen Anteil der molaren Suszeptibilität dar, die Curie - Konstante C ist stoffspezifisch und hängt mit dem magnetischen Moment μ_{mag} des jeweiligen Materials durch die Beziehung 7.19. zusammen:

$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3K_B} \cdot \mu_{\text{mag}}^2 \quad (7.19.)$$

(μ_0 = magnetische Feldkonstante, N_A = Avogadro Konstante, K_B = Boltzmann Konstante)

Durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität eines Stoffes kann man infolgedessen sein magnetisches Moment bestimmen.

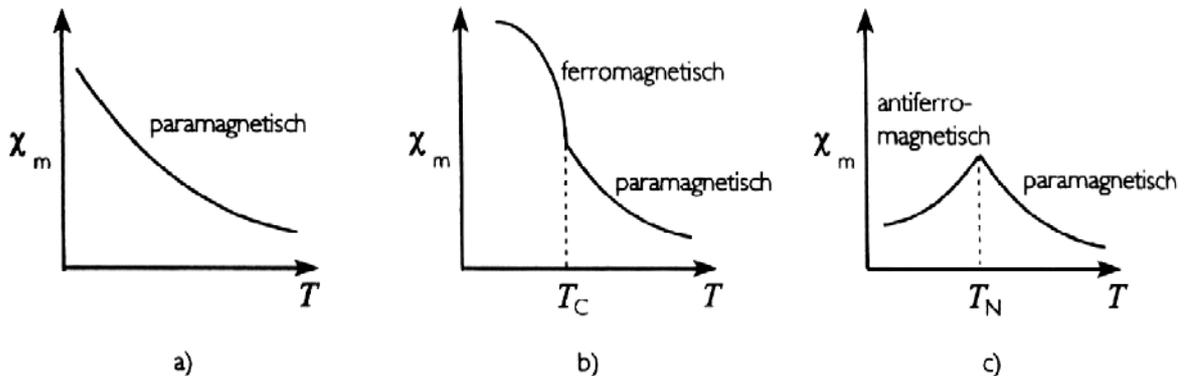


Abb. 37: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bei

- a) paramagnetischen
- b) ferromagnetischen
- c) antiferromagnetischen Stoffen

(T_N stellt die Néel-Temperatur dar)

Substituiert man innerhalb der Curiekonstanten μ_{mag} gegen μ_{eff} und führt einen Umrechnungsfaktor ein, so gilt die Beziehung

$$C = 0,125051 \cdot \mu_{\text{eff}}^2 \cdot \mu_B^2 \quad (7.20.)$$

wobei μ_B das Bohrsche Magneton und μ_{eff} das effektive magnetische Moment ausdrückt.

Da bei Gasen die Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen vernachlässigbar klein sind und nur geringe Kopplungen auftreten, ergibt sich eine Curie – Weiss - Temperatur T_c von $\cong 0$, so dass Gleichung 7.21. wieder in das Curie - Gesetz 7.18. übergeht:

$$\chi_{\text{mol}}(T) = \chi_0 + \frac{C}{T} \quad (7.21.)$$

Der diamagnetische Anteil der molaren Suszeptibilität χ_0 ist bei paramagnetischen Stoffen verschwindend gering, damit gilt:

$$\chi_{\text{mol}}(T) = \frac{C}{T - T_c} \quad (7.22.)$$

Bildet man den Reziprokwert der magnetischen Suszeptibilität, so geht Gleichung 7.22. über in

$$\frac{1}{\chi_{\text{mol}}(T)} = \frac{1}{C} \cdot T - \frac{T_c}{C} = \frac{T - T_c}{C} \quad (7.23.)$$

Dies entspricht einer allgemeinen Geradengleichung der Form $y = mx + b$

$$\text{wobei gilt: } m = \text{Steigung} = \frac{1}{C}$$

$$b = \text{Ordinatenabschnitt} = -\frac{T_c}{C}$$

Dementsprechend kann man die Curie – Weiss - Temperatur T_c experimentell durch Extrapolation der Temperaturabhängigkeit der Curie – Weiss - Geraden $1/\chi_{\text{mol}}(T)$ auf $\chi \rightarrow \infty$ bestimmen.

Die Curie – Weiss - Theorie wird durch Gleichung 7.23. jedoch nur deutlich oberhalb der Ordnungstemperatur T_c qualitativ richtig beschrieben.

In der Nähe der Curietemperatur T_c steigt die Suszeptibilität schneller als $1/T - T_c$, wenn sich T der Curietemperatur T_c von höherer Temperatur nähert. Das Überschreiten der Ordnungstemperatur verursacht eine deutliche Änderung in der magnetischen Ordnung, da unterhalb T_c die meisten Dipole ausgerichtet sind, oberhalb jedoch nicht.

Damit macht sich der vernachlässigte diamagnetische Anteil χ_o der molaren Suszeptibilität bemerkbar und es ergeben sich deutliche Abweichungen von Gleichung 7.23.

Da χ_o jedoch für viele Stoffe gegeben, lassen sich diese Differenzen durch eine empirische Korrektur gut ausmitteln.

Benützt man das Internationale System (SI) als Maßsystem, so besitzt die magnetische Feldkonstante μ_o den Wert $\mu_o = 4\pi 10^{-7} \text{ JT}^{-1}$, die molare Suszeptibilität χ_{mol} wird in $\text{JT}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ angegeben.

Zur Auswertung magnetischer Messungen ist es zweckmäßiger, das egs'emu – Einheitensystem zu verwenden, das die Ladung durch die mechanischen Grundgrößen ausdrückt, während der elektromagnetischen Einheit emu die Dimension eines Volumens (cm^3) zugeordnet wird.^[82, 83]

Im cgs'emu – Einheitensystem ist μ_o dimensionslos mit einem Wert von $\mu = 1$, die molare Suszeptibilität χ_{mol} besitzt die Dimension $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bzw. emu mol^{-1} .

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von $[\text{Cp}_2\text{Fe(III)}]\text{B}_9\text{Cl}_9$ wurde innerhalb eines Temperaturbereiches von 2 – 300 K bei einem angelegten äußeren Feld von 0.1 Tesla durchgeführt.

Da bei höheren Temperaturen die Geradengleichung 7.23. von den gemessenen Werten abweicht, war eine empirische Korrektur, bedingt durch die Vernachlässigung des diamagnetischen Anteils χ_o der molaren Suszeptibilität, erforderlich.

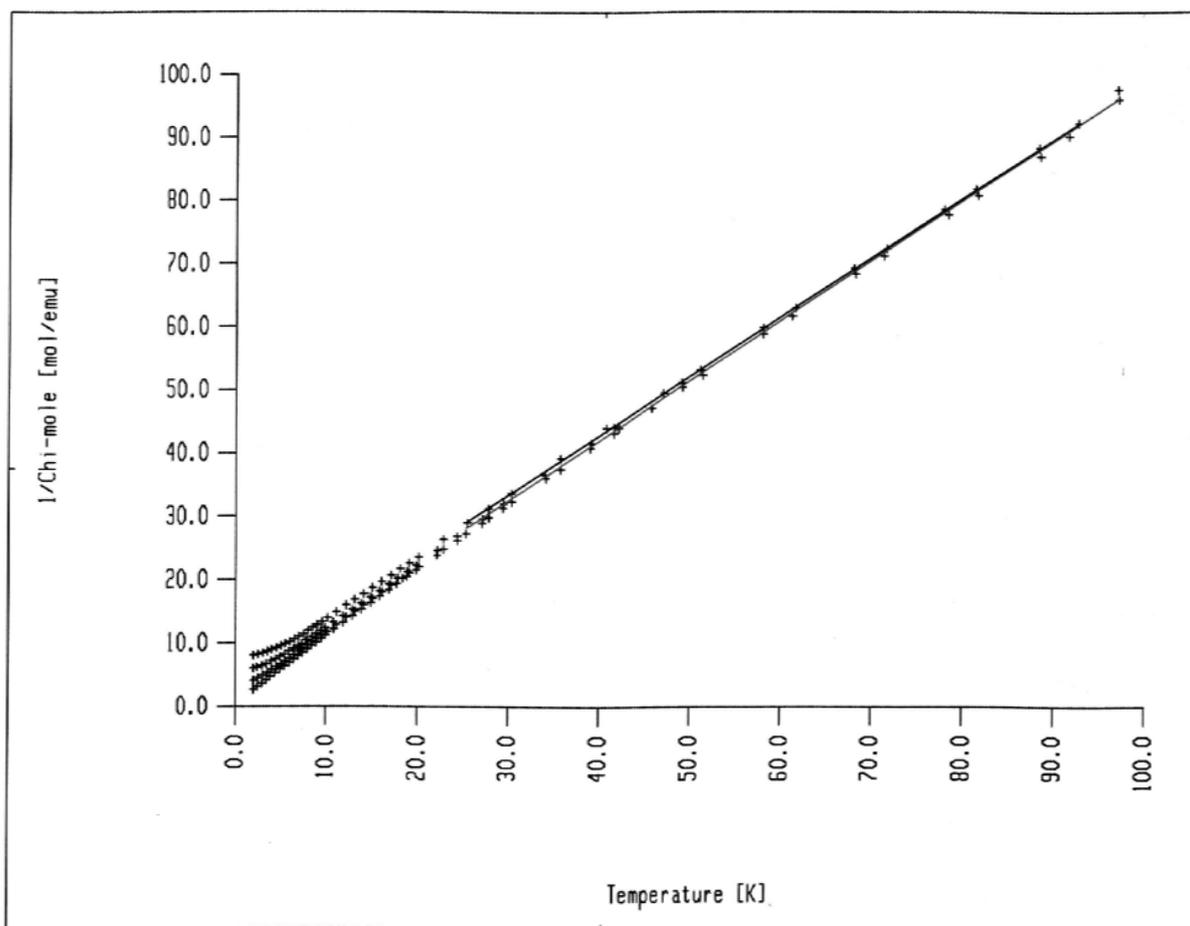


Abb. 38: Bestimmung der molaren Suszeptibilität χ_{mol} von $[\text{Cp}_2(\text{III}) \text{Fe}][\text{B}_9\text{Cl}_9]$ (VII)

Die Messpunkte sind als Kreuze dargestellt, für die Gerade $y = mx + b$ ergeben sich folgende Werte:

diamagnetischer Anteil der molaren Suszeptibilität χ_0 :	$-100 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$
effektives magnetisches Moment μ_{eff} :	$2,87 \mu_{\text{B}}$
paramagnetische Curie – Weiss - Ordnungstemperatur T_c :	-6 K

Die molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} folgt im gemessenen Temperaturintervall von 2–300 K dem Curie – Weiss - Gesetz, das effektive magnetische Moment μ_{eff} ergibt sich nach Gleichung 7.20. zu $2,87 \mu_{\text{B}}$.

Da in der Verbindung (VII) sowohl das Kation Fe^{III} (d⁵) als auch das Anion Radikale darstellen, sollte ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3,4 \mu_{\text{B}}$ erhalten werden, was zwei ungepaarten delokalisierten Elektronen mit einem g-Faktor $\cong 2$ entspricht.

Die Differenz zwischen dem theoretisch berechneten und dem experimentell bestimmten Wert für μ_{eff} von $\Delta = 0,53 \mu_{\text{B}}$ könnte auf noch vorhandene, anhaftende Lösungsmittelspuren zurückzuführen sein, die in geringem Maße als Verunreinigungen in der Elementaranalyse zu erkennen waren.

Die unerwartet hohe paramagnetische Curie – Weiss - Ordnungstemperatur T_c von -6 K weist auf eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Spins der Radikalanionen hin, d. h. es erfolgt eine spontane antiparallele Ausrichtung der magnetischen Spinnomente der paramagnetischen Zentren.

Tab. 7.2.2.: Messwerte der Suszeptibilitätsmessung an [Cp₂Fe(III)]B₉Cl₉ (VII)

T	Messwert Temperatur
χ_{mol}	Messwert molare Suszeptibilität
χ^{fit}	an Geradengleichung angepasster Messwert
$\chi^{\text{fit}} - \chi_{\text{mol}}$	Differenz zwischen Messwert und angepasstem Messwert

Messpunkt	T [K]	1/ χ [mol/emu]	1/ $\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	1/ $\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
1	1.992	8.045	6.982	1.0630	13.2
2	2.556	8.235	7.482	0.7530	9.1
3	3.064	8.443	7.732	0.5111	6.0
4	3.558	8.681	8.370	0.3113	3.5
5	4.054	8.950	8.808	0.1420	1.5
6	4.584	9.232	9.278	-0.4551	0.4
7	5.084	9.551	9.721	-0.1696	1.7

Tab. 7.2.2.: Fortsetzung

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
8	5.554	9.876	10.140	-0.2611	2.6
9	6.557	1.022	10.58	-0.4190	3.5
10	6.557	10.61	11.02	-0.4190	3.9
11	7.056	11.01	11.47	-0.4610	4.1
12	7.553	11.41	11.91	-0.4958	4.3
13	8.055	11.94	12.35	-0.4083	3.4
14	8.557	12.44	12.80	-0.3594	2.8
15	9.052	12.87	13.23	-0.3594	2.7
16	9.572	13.36	13.69	-0.3349	2.5
17	10.18	13.94	14.23	-0.2901	2.0
18	11.16	14.85	15.10	-0.2422	1.6
19	12.20	15.96	16.02	-0.0632	0.4
20	13.13	16.84	16.85	-0.0573	0.0
21	14.13	17.75	17.73	-0.0253	0.1
22	15.12	18.71	18.60	-0.1096	0.5
23	16.10	19.66	19.48	-0.1876	0.9
24	17.14	20.70	20.39	-0.3015	1.4
25	18.13	21.67	21.27	-0.4022	1.8
26	19.12	22.62	22.15	-0.4702	2.0
27	25.25	27.28	28.09	-0.8175	3.0
28	25.49	28.96	28.23	-0.7334	2.5
29	27.11	28.91	29.77	-0.8587	2.9
30	27.17	29.61	29.83	-0.2154	0.7
31	27.82	31.23	30.44	0.7890	2.5
32	27.88	29.81	30.50	-0.6862	2.3
33	29.46	31.31	32.00	-0.6809	2.1
34	29.50	31.96	32.04	-0.0764	0.2
35	30.32	33.67	32.82	0.8530	2.5
36	30.39	32.31	32.88	-0.5714	1.7
37	34.09	36.62	36.40	0.2188	0.6

Tabelle 7.2.2. : Fortsetzung

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
38	34.16	36.06	36.46	-0.3999	1.1
39	35.76	37.48	37.99	-0.5108	1.3
40	35.78	39.18	38.01	1.1730	2.9
41	39.04	40.86	41.10	-0.2479	0.6
42	39.14	41.60	41.20	0.4036	0.9
43	40.80	44.02	42.78	1.2350	2.8
44	41.64	43.14	43.58	-0.4371	1.0
45	41.66	44.16	43.60	0.5674	1.2
46	42.19	44.01	44.10	-0.0885	0.2
47	45.80	47.13	47.54	-0.4049	0.8
48	47.11	49.50	48.77	0.7256	1.4
49	49.10	51.15	50.66	0.4829	0.9
50	49.16	50.46	50.73	-0.2657	0.5
51	51.13	53.11	52.60	0.5176	0.9
52	51.42	52.28	52.87	-0.5879	1.1
53	57.99	58.82	59.12	-0.2948	0.5
54	58.04	59.81	59.16	0.6515	1.0
55	61.26	61.61	62.22	-0.6139	1.0
56	61.63	62.92	62.57	0.3506	0.5
57	68.04	69.21	68.67	0.5453	0.7
58	68.19	68.37	68.81	-0.4427	0.6
59	71.36	71.15	71.83	-0.6795	0.9
60	71.66	72.34	72.11	0.2359	0.3
61	77.98	78.56	78.12	0.4403	0.5
62	78.41	77.71	78.53	-0.8143	1.0
63	81.45	81.79	81.42	0.3769	0.4
64	81.67	80.79	81.62	-0.8395	1.0
65	88.35	88.38	87.97	0.4042	0.4
66	88.46	87.00	88.08	-1.075	1.2
67	91.57	90.23	91.03	-0.8042	0.8

Tabelle 7.2.2. : Fortsetzung

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
68	92.63	92.35	92.04	0.3142	0.3
69	96.91	97.65	96.12	1.5290	1.5
70	97.03	96.09	96.23	-0.1342	0.1
71	101.3	100.8	99.6	-0.1247	1.2
72	102.7	100.9	100.9	-0.9806	0.0
73	108.3	107.6	106.5	-0.9433	1.0
74	108.5	105.9	106.7	0.7455	0.7
75	111.2	109.3	109.4	0.1316	1.1
76	111.3	110.6	109.6	-0.9351	1.0
77	118.4	117.6	116.4	-0.6858	0.8
78	118.5	115.3	116.4	0.9898	1.1
79	121.3	120.5	119.7	-0.7226	0.8
80	121.5	119.2	119.5	0.2629	0.3
81	128.4	127.2	126.8	-0.3869	0.4
82	128.5	125.0	126.3	0.0104	1.3
83	131.3	128.9	129.2	0.2940	0.3
84	131.4	130.4	129.6	-0.5438	0.7
85	138.4	134.6	136.0	0.0104	1.4
86	138.5	137.3	136.8	-0.3710	0.5
87	141.4	140.4	139.8	-0.4299	0.6
88	141.5	138.9	139.4	0.3779	0.5
89	148.4	147.2	146.8	-0.3151	0.4
90	148.6	144.4	145.9	0.0106	1.5
91	151.2	148.6	149.1	0.3644	0.5
92	158.5	157.4	157.0	-0.2705	0.4
93	158.7	154.2	155.8	0.0109	1.6
94	161.2	158.6	159.1	0.3336	0.5
95	161.3	160.6	159.9	-0.4337	0.7
96	168.4	167.3	166.9	-0.2566	0.4
97	168.5	163.8	165.5	0.0108	1.7

Tabelle 7.2.2. : Fortsetzung

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
98	171.2	168.6	169.0	0.2777	0.4
99	171.4	170.8	170.2	-0.3955	0.6
100	178.3	173.3	175.1	0.0107	1.8
101	178.5	177.6	178.0	-0.2487	0.4
102	181.3	181.0	180.3	-0.4279	0.7
103	181.3	178.7	178.3	0.2717	0.4
104	188.3	183.3	185.1	0.9861	1.8
105	188.4	187.7	187.2	-0.2681	0.5
106	191.4	191.3	190.6	-0.4145	0.7
107	192.7	190.2	190.6	0.2519	0.4
108	198.3	193.1	194.9	0.9559	1.8
109	198.4	199.0	198.5	-0.2844	0.5
110	201.2	199.0	199.3	0.1804	0.3
111	201.5	201.7	200.9	-0.4243	0.8
112	208.2	208.0	207.5	-0.2847	0.5
113	208.3	203.2	204.9	0.8781	1.7
114	211.3	212.0	211.1	-0.4532	0.9
115	211.6	209.3	209.7	0.2134	0.4
116	218.3	213.0	214.8	0.8579	1.8
117	218.3	218.6	217.9	-0.3373	0.7
118	221.6	219.7	220.0	0.1463	0.3
119	222.9	224.0	223.0	-0.4573	1.0
120	228.3	223.1	224.9	0.8137	1.8
121	228.4	229.0	228.3	-0.3449	0.7
122	231.3	229.8	230.0	0.0905	0.2
123	231.4	233.0	231.9	-0.4954	1.1
124	238.4	239.3	238.6	-0.3218	0.7
125	238.4	232.8	234.7	0.8439	1.9
126	241.3	243.2	242.1	-0.4747	1.1
127	241.3	240.1	240.2	0.06492	0.1

Tabelle 7.2.2. : Fortsetzung

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
128	248.2	242.3	244.3	0.8523	2.0
129	248.4	249.6	248.9	-0.3061	0.7
130	251.2	250.4	250.6	0.0190	0.0
131	251.3	253.9	255.2	-0.5159	1.3
132	257.7	252.3	254.2	0.7525	1.9
133	257.9	259.8	258.9	-0.3680	0.9
134	261.3	260.8	260.8	0.0066	0.0
135	261.8	264.8	263.5	-0.4894	1.3
136	267.3	270.6	269.3	-0.4936	1.3
137	267.6	263.0	264.6	0.6208	1.6
138	271.4	271.2	271.2	-0.0012	0.0
139	277.1	273.2	274.6	0.5188	1.4
140	277.4	282.0	280.4	0.5188	1.4
141	281.6	286.0	284.5	-0.5238	1.5
142	281.7	281.8	281.5	-0.0129	0.0
143	287.8	284.7	285.9	0.4290	1.2
144	288.0	294.1	292.1	-0.6918	2.0
145	291.5	292.3	292.2	-0.0557	0.1
146	299.9	307.2	305.1	-0.7083	2.1
147	300.3	297.1	298.3	0.4040	1.2
148	300.3	302.8	302.3	-0.1917	0.5
149	300.4	307.3	305.3	-0.6798	2.0

7.2.3. Magnetisches Verhalten von [Cp₂Co(III)][B₉Cl₉] (**VIII**)

Die magnetische Suszeptibilität von (**VIII**) wurde innerhalb eines Temperaturbereiches von 2 – 300 K bei einem angelegten äußeren Feld von 0.1 Tesla bestimmt.

Da entsprechend der Messung an [Cp₂Fe(III)][B₉Cl₉] (**VII**) die Messwerte bei höheren Temperaturen deutlich von den theoretisch zu erwartenden Werten abweichen, ist auch hier eine empirische Korrektur zur Ermittlung des diamagnetischen Anteils der molaren Suszeptibilität χ_o erforderlich.

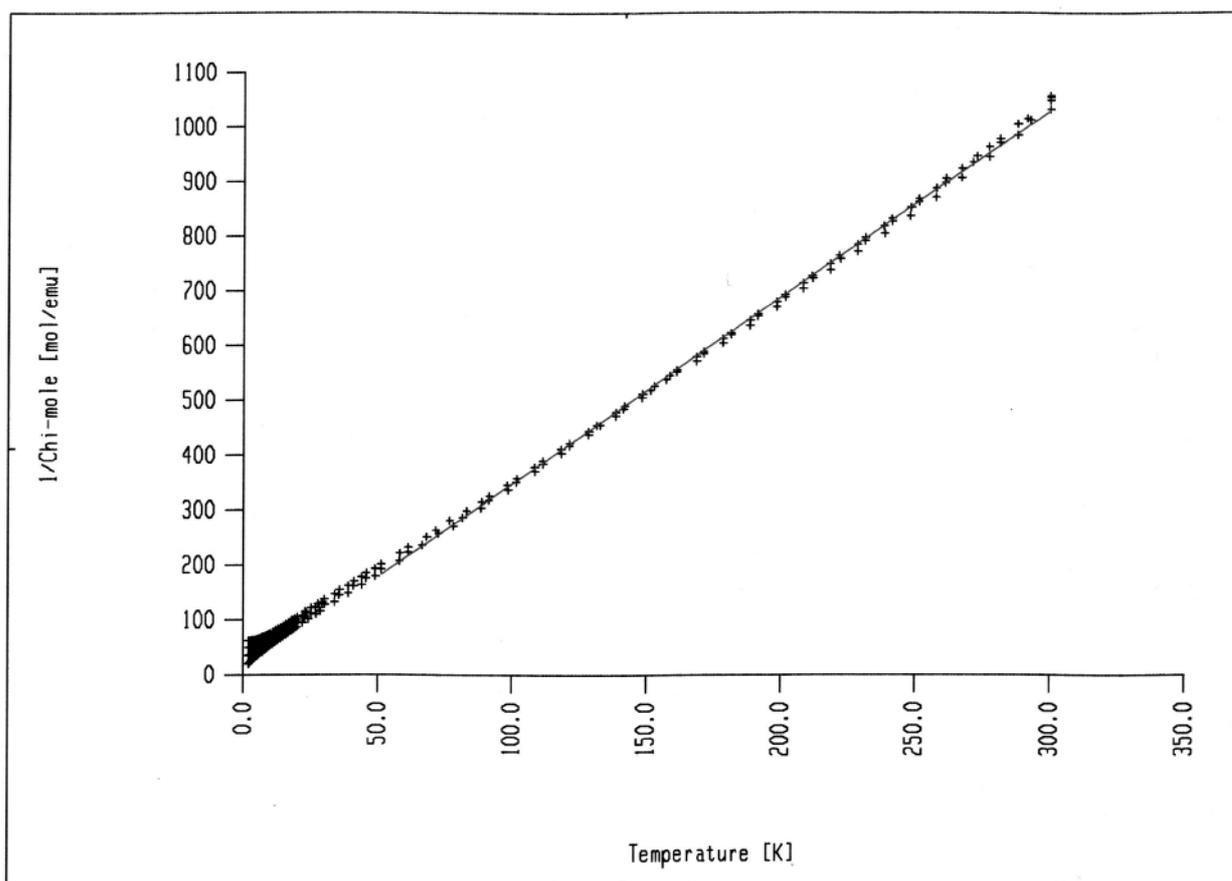


Abb. 39: Bestimmung der molaren Suszeptibilität χ_{mol} von [Cp₂Co(III)][B₉Cl₉] (**VIII**)

Die Messpunkte sind als Kreuze dargestellt, für die Gerade $y = mx + b$ ergeben sich folgende Werte:

diamagnetischer Anteil der molaren Suszeptibilität χ_o :	$-16 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$
effektives magnetisches Moment μ_{eff} :	$1,52 \mu_B$
paramagnetische Curie – Weiss - Ordnungstemperatur T_c :	-2 K

Die molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} folgt im gemessenen Temperaturintervall von 2 – 300 K dem Curie – Weiss - Gesetz, das effektive magnetische Moment μ_{eff} ergibt sich nach Gleichung 7.20. zu $1,52 \mu_B$.

Die Abweichung des effektiven magnetisches Momentes μ_{eff} von dem erwarteten Wert von etwa $1,7 \mu_B$ für eine Verbindung mit einem ungepaarten Elektron könnte auf noch anhaftende Lösungsmittelsuren zurückzuführen sein, die als Verunreinigungen in der Elementaranalyse erkennbar waren.

Die paramagnetische Curie – Weiss - Ordnungstemperatur T_c von -2 K deutet auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Spins der Radikalanionen hin, es erfolgt eine antiparallele Ausrichtung der magnetischen Spinmomente benachbarter paramagnetischer Gitterteilchen.

Tab. 7.2.3.: Messwerte der Suszeptibilitätsmessung an [Cp₂Co(III)][B₉Cl₉] (VIII)

T	Messwert Temperatur
χ_{mol}	Messwert molare Suszeptibilität
χ^{fit}	an Geradengleichung angepasster Messwert
$\chi^{\text{fit}} - \chi_{\text{mol}}$	Differenz zwischen Messwert und angepasstem Messwert

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
1	2.00	30.84	32.66	-1.8235	1.8
2	2.47	32.89	35.68	-2.7944	2.7
3	2.99	34.11	39.09	-4.9840	6.8
4	3.44	35.77	36.11	-0.3477	0.3
5	3.99	37.38	36.81	0.5681	0.5
6	5.28	40.27	43.16	-2.8973	4.0
7	7.12	44.28	45.04	-0.7641	1.0
8	9.88	54.84	53.59	1.2474	1.3
9	12.14	58.26	58.22	-0.0609	0.0
10	14.38	63.98	64.33	-0.3518	0.3
11	17.51	74.12	73.88	0.2499	0.3
12	20.44	83.99	87.29	-3.2843	3.7
13	24.25	108.47	109.29	-0.8252	1.0
14	28.84	121.90	117.17	4.7319	6.1
15	30.96	134.50	134.12	0.3849	0.4
16	32.16	137.43	140.17	-2.7441	3.9
17	38.23	149.29	150.44	-1.1463	1,7
18	40.92	156.70	154.45	2.2499	2.0
19	42.12	162.90	160.42	2.4811	2.3
20	45.13	174.31	171.43	2.8742	2.8
21	48.23	181.64	181.96	-0.3641	0.5

Tabelle 7.2.3. : Fortsetzung

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
22	51.25	192.0	182.4	9.547	4.9
23	51.26	201.2	182.4	18.79	9.3
24	58.02	206.9	205.5	1.448	0.7
25	58.11	221.0	205.8	15.27	6.9
26	61.28	231.8	216.6	15.23	6.5
27	61.29	222.8	216.6	6.207	2.7
28	66.41	235.8	234.0	1.795	0.7
29	68.08	251.2	239.7	11.50	4.5
30	71.49	262.7	251.3	11.41	4.3
31	72.55	257.8	254.9	2.888	1.1
32	76.63	280.8	268.8	11.97	4.2
33	78.19	270.8	274.2	-3.358	1.2
34	81.43	286.3	285.2	1.128	0.3
35	82.90	298.3	290.2	8.135	2.7
36	88.29	303.7	308.6	-4.872	1.6
37	88.55	315.0	309.4	5.612	1.7
38	91.29	318.2	318.8	-0.614	0.1
39	91.49	325.5	319.4	6.045	1.8
40	98.31	345.7	342.7	3.044	0.8
41	98.52	337.2	343.4	-6.162	1.8
42	101.4	351.2	353.3	-2.133	0.6
43	101.6	357.8	354.0	3.837	1.0
44	108.2	378.3	376.4	1.861	0.4
45	108.4	370.7	377.2	-6.415	1.7
46	111.4	389.7	387.2	2.482	0.6
47	111.4	384.5	387.2	-2.664	0.6
48	118.2	411.4	410.4	1.018	0.2

Tabelle 7.2.3. : Fortsetzung

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
49	118.3	404.0	410.8	-6.801	1.6
50	121.2	417.6	420.7	-3.074	0.7
51	121.3	422.6	421.0	1.678	0.4
52	128.3	444.4	444.7	-0.332	0.0
53	128.4	437.6	445.0	-7.436	1.7
54	131.3	455.6	455.0	0.555	0.1
55	132.5	455.0	459.1	-4.038	0.8
56	138.5	471.7	479.6	-7.876	1.6
57	138.6	479.0	479.7	-0.707	0.1
58	141.4	485.0	489.5	-4.436	0.9
59	141.9	490.0	491.0	-0.973	0.2
60	148.3	505.4	513.0	-7.660	1.5
61	148.5	512.3	513.5	-1.201	0.2
62	151.3	518.4	523.3	-4.840	0.9
63	152.8	526.3	528.4	-2.066	0.3
64	157.1	538.3	543.1	-4.793	0.8
65	158.5	545.4	547.8	-2.338	0.4
66	161.3	551.7	557.1	-5.451	0.9
67	161.3	555.5	557.2	-1.668	0.3
68	168.6	579.6	581.9	-2.393	0.4
69	168.6	571.8	582.0	-1.024	1.7
70	171.2	588.7	591.1	-2.394	0.4
71	171.3	585.4	591.2	-5.769	0.9
72	178.3	612.5	615.2	-2.614	0.4
73	178.4	604.3	615.4	-11.16	1.8
74	181.2	622.6	625.0	-2.398	0.3

Tabelle 7.2.3. : Fortsetzung

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
75	181.4	619.6	625.5	-5.949	0.9
76	188.3	636.7	649.3	-1.264	1.9
77	188.5	646.6	649.7	-3.120	0.4
78	191.3	657.5	659.5	-1.955	0.3
79	191.4	654.0	659.6	-5.609	0.8
80	198.2	670.2	683.0	-12.80	1.9
81	198.3	679.6	683.3	-3.698	0.5
82	201.3	692.1	693.5	-1.350	0.2
83	201.4	688.2	693.7	-5.570	0.8
84	208.2	713.6	716.8	-3.172	0.4
85	208.2	703.4	716.9	-13.45	1.9
86	211.5	726.9	728.0	-1.128	0.1
87	211.8	722.3	729.2	-6.804	0.9
88	218.2	748.6	751.0	-2.354	0.3
89	218.3	737.5	751.4	-13.91	1.8
90	221.5	763.7	762.2	1.515	0.2
91	222.0	757.9	764.0	-6.078	0.8
92	228.3	784.0	785.5	-1.441	0.1
93	228.4	771.1	785.8	-14.65	1.9
94	231.2	790.7	795.4	-4.669	0.5
95	231.3	797.1	795.8	1.330	0.1
96	238.3	818.1	819.3	-1.192	0.1
97	238.5	804.8	820.2	-15.46	1.9
98	241.3	831.5	829.5	1.994	0.2
99	241.4	826.7	829.9	-3.167	0.3
100	248.1	836.7	852.9	-16.18	1.9
101	248.3	852.4	853.6	-1.228	0.1

Abbildung 7.2.3. : Fortsetzung

Messpunkt	T [K]	$1/\chi$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}}$ [mol/emu]	$1/\chi_{\text{mol}}^{\text{fit}} - 1/\chi_{\text{mol}}$ [mol/emu]	Abweichung [%]
102	251.2	867.8	863.5	4.260	0.4
103	251.3	862.5	863.8	-1.280	0.1
104	257.7	870.7	885.6	-14.89	1.7
105	257.8	887.6	885.8	1.826	0.2
106	261.2	897.7	897.6	0.098	0.0
107	261.4	906.0	898.1	7.892	0.8
108	267.2	906.7	918.0	-11.32	1.2
109	267.3	924.2	918.2	5.972	0.6
110	271.4	935.1	932.0	3.041	0.3
111	272.8	946.2	937.0	9.198	0.9
112	277.4	963.8	952.7	11.08	1.1
113	277.5	945.1	952.8	-7.788	0.8
114	281.4	971.7	966.2	5.442	0.5
115	281.4	978.6	966.3	12.33	1.2
116	287.8	1006	988.1	17.70	1.7
117	287.8	985.2	988.1	-2.870	0.2
118	291.4	1016	1000	15.13	1.4
119	292.5	1013	1004	9.081	0.9
120	300.0	1055	1030	25.16	2.3
121	300.0	1033	1030	2.998	0.2
122	300.0	1057	1030	27.47	2.6
123	300.0	1049	1030	19.62	1.8

7.3. Darstellung von (2n+2) – *closo* - Nonachlorononaboranat (2-) (IX)

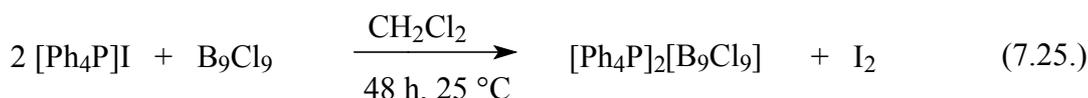
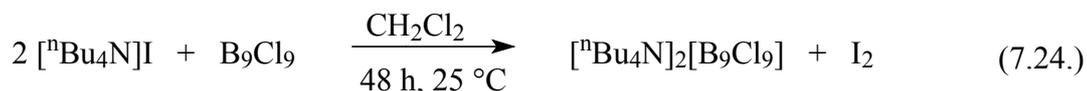
E. H. Wong und R. M. Kabbani konnten 1980 das perchlorierte Boranclusterdianion (IX) in Form seines Tetrabutylammoniumsalzes $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_9\text{Cl}_9]$ darstellen. Synthetisiert wurde es durch oxidative Chlorierung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$, als Chlorierungsmittel diente Sulfurylchlorid bzw. N-Chlorsuccinimid in Dichlormethan.^[64, 66]

Das Salz, das als luftstabiler, wenig hydrolyseempfindlicher farbloser Feststoff mit einer bis zu 90 % Ausbeute nach obiger Reaktion anfiel, konnte IR-, ^{11}B -NMR- und UV-VIS-spektroskopisch charakterisiert werden.

Das Dianion, das sukzessiv in zwei Einelektronenschritten reversibel über das Radikalanion $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^-$ (VI) zum neutralen Cluster B_9Cl_9 (V) oxidiert werden kann, wurde durch W. Bowden weiterhin elektrochemisch (Cyclovoltammetrie, Polarographie) charakterisiert.^[77]

Aufgrund der Tatsache, dass die Halogenierung über das schwer zugängliche Edukt $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ bislang die einzige Methode darstellte, perchlorierte Nonaboranclusterdianionen in nennenswerter Ausbeute darzustellen, war es ein Ziel unserer Forschung, einen präparativ weniger aufwendigen Weg zur Synthese der B_9 - Clusterdianionen zu entwickeln.

Da der Borancluster B_9Cl_9 (V) ein starkes Oxidationsmittel darstellt, kann das Dianion $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$ (IX) durch Reduktion der Neutralverbindung erhalten werden. Als Reduktionsmittel sind $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ bzw. $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{I}$ besonders geeignet, da die gebildeten Salze in den gängigen Lösungsmitteln wie etwa CH_2Cl_2 gut löslich sind:

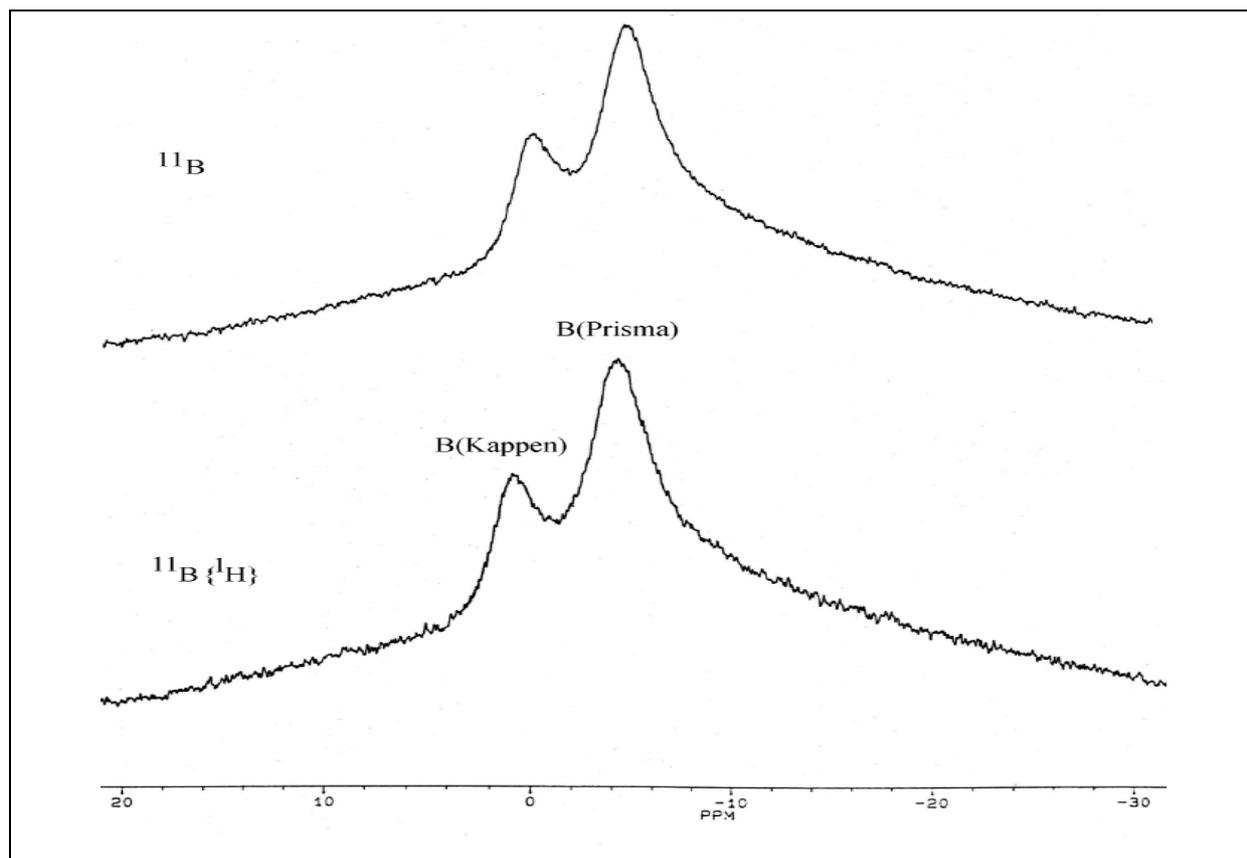
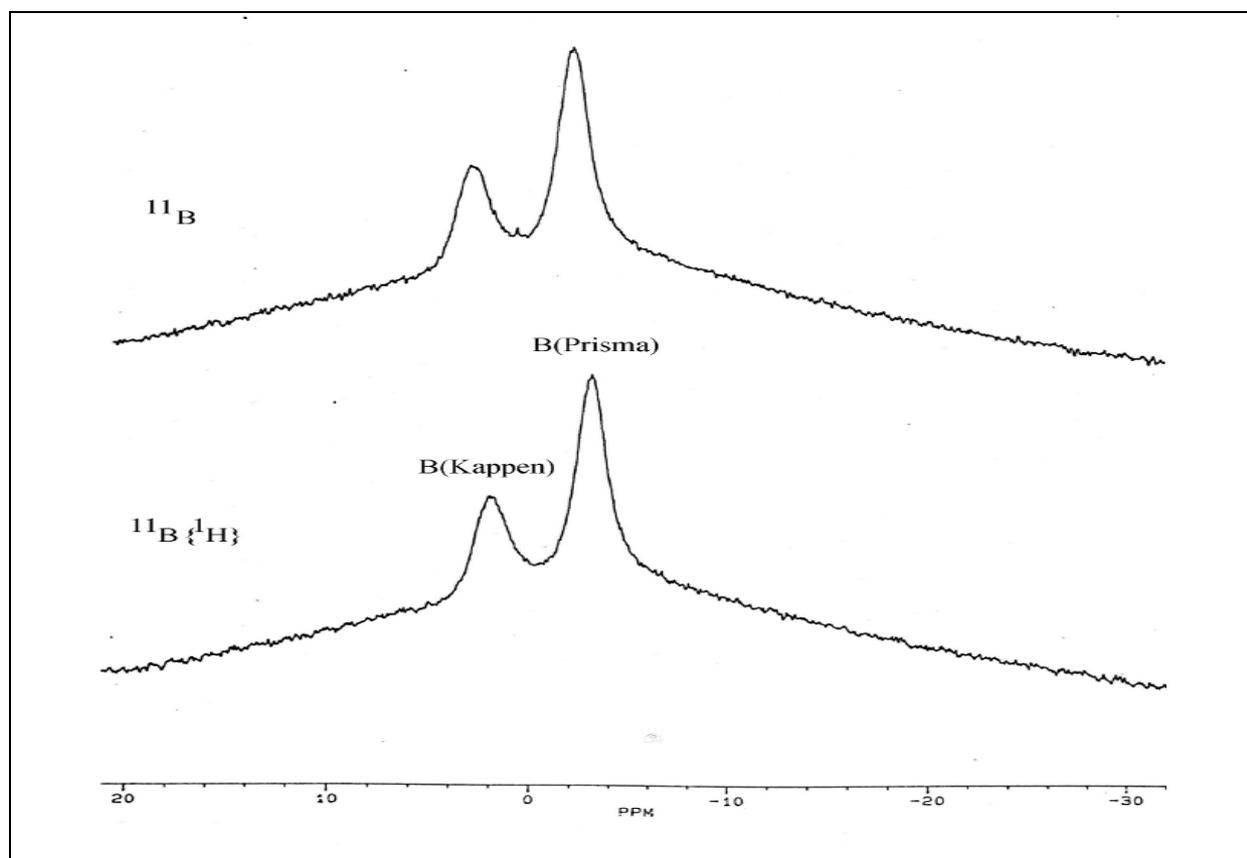


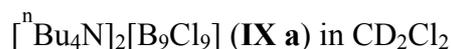
Das bei der Umsetzung als Nebenprodukt entstandene Iod lässt sich nach Abzug des Lösungsmittels fast vollständig im Vakuum entfernen. Letzte Iodspuren werden mit n-Hexan extrahiert, zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der ¹¹B-NMR-spektroskopisch als reines [ⁿBu₄N]₂[B₉Cl₉] bzw. [Ph₄P]₂[B₉Cl₉] charakterisiert werden kann.

7.3.1. ¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von [B₉Cl₉]²⁻ (**IX**)

Das Anion der Salze [ⁿBu₄N]₂[B₉Cl₉] und [Ph₄P]₂[B₉Cl₉] liefert im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum erwartungsgemäß zwei Signale. Die relativen Intensitätsverhältnisse der Signale betragen 1 : 2, wie es für eine dreifach überkappte trigonal prismatische Struktur angenommen werden muss.

Die Zuordnung der Signale entspricht den Ergebnissen von E. H. Wong und R. M. Kabbani, die das Tieffeldsignal von (**IX**) den Kappenboratomen mit einer Intensität von 1, das Hochfeldsignal mit einer Intensität von 2 den Prismenboratomen zuordneten.^[66]

Abb. 40: 64,210 MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{B}_9\text{Cl}_9]$ (**IX b**) in CD_2Cl_2 Abb. 41: 64,210 MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{B}_9\text{Cl}_9]$ (**IX a**) in CD_2Cl_2

Tab. 7.3.: Chemische Verschiebungen von [Ph₄P]₂[B₉Cl₉] (**IX b**) bzw.

	δ [ppm] [ⁿ Bu ₄ N] ₂ [B ₉ Cl ₉] (IX a)	δ [ppm] [Ph ₄ P] ₂ [B ₉ Cl ₉] (IX b)
B (Prisma)	- 3,1	-4,0
B (Kappe)	+ 2,0	+ 0,9

Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den von E. H. Wong und R. M. Kabbani publizierten Daten, die für die Verbindung [ⁿBu₄N]₂[B₉Cl₉] (**IX a**) die chemischen Verschiebungen von δ = - 1,45 ppm für die Kappenatome bzw. δ = - 5,49 ppm für die Prismenatome erhielten.^[66]

Durch die Aufnahme von zwei Elektronen verliert der B₉ – Cluster seine Dynamik, somit kann jetzt deutlich zwischen Kappen – und Prismenboratomen des dreifach überkappten trigonalen Prismas unterschieden werden.

Die chemische Verschiebung erfährt eine starke Veränderung: durch die Aufnahme von zwei Elektronen werden die Resonanzsignale gegenüber dem neutralen B₉Cl₉ (**V**) um ca. 60 ppm hochfeldverschoben. Diese Hochfeldverschiebung resultiert aus der höheren Elektronendichte, die zu einer stärkeren magnetischen Abschirmung der Boratome im [B₉Cl₉]²⁻ - Dianion (**IX**) führt.

7.4. Darstellung von [HB₉Cl₉]⁻ (**X**)

Kellner gelang es in unserem Arbeitskreis erstmals, B₉Br₉ bei Raumtemperatur mit überschüssigem Iodwasserstoffgas zu [HB₉Br₉]⁻ bzw. H₂B₉Br₉ zu reduzieren.^[45]

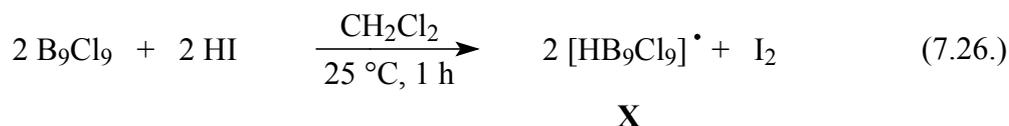
Sowohl der neutrale paramagnetische Cluster [HB₉Br₉]⁻ als auch der diamagnetische Cluster H₂B₉Br₉ konnten in unserer Arbeitsgruppe erstmalig dargestellt werden. [HB₉Br₉]⁻ stellt

einen neuen Verbindungstyp dar, der mit $(2n+1)$ - Clusterelektronen nicht nach den Wadeschen Regeln beschrieben werden kann und somit ein wichtiges Bindeglied zwischen den gut charakterisierten $(2n+2)$ - *closo* - Verbindungen und den $(2n)$ - *closo* - Verbindungen darstellt.^[91]

Dass das Redoxpotential von B_9Cl_9 (**V**) gegenüber B_9Br_9 nur geringfügig kleiner ist, sollte der perchlorierte Cluster ebenfalls in der Lage sein, Iodwasserstoff zu oxidieren.

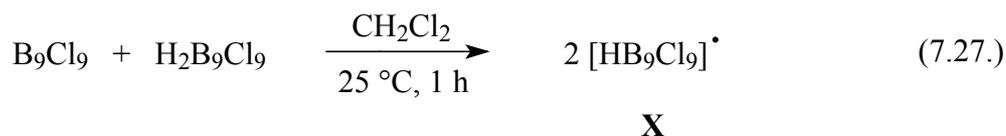
Leitet man mit einem schwachen Argongasstrom als Trägergas getrockneten Iodwasserstoff in eine Lösung von B_9Cl_9 (**V**) in CH_2Cl_2 , so färbt sich die Lösung von gelb über dunkelbraun nach tiefviolett. Die violette Farbe stammt vom freien Iod, das bei der Redoxreaktion als Oxidationsprodukt anfällt.

Analog zur Reaktion von (**V**) mit $[Ph_4P]I$ bzw. $[nBu_4N]I$ nach Gleichung 7.11. bzw. 7.12. findet folgende Umsetzung statt:



Eine deutlich bessere und präparativ einfachere Darstellungsmethode für das Boranclusterradikal $[HB_9Cl_9]^\bullet$ (**X**) stellt die Komproportionierungsreaktion von B_9Cl_9 (**V**) mit einer äquimolaren Menge an $H_2B_9Cl_9$ (**XI**) dar (siehe Kap. 7.5.).

Versetzt man unter Argon eine Lösung von (**XI**) in CH_2Cl_2 mit einer äquimolaren Menge an (**V**), so bildet sich gemäß 7.27. in quantitativer Ausbeute das neutrale Radikal $[HB_9Cl_9]^\bullet$ (**X**), das aufgrund seines Radikal-Charakters ESR – spektroskopisch untersucht werden kann:



7.4.1. ESR – spektroskopische Charakterisierung von [HB₉Cl₉][•] (X)

Das ESR – Spektrum von [HB₉Cl₉][•] (X) in CH₂Cl₂ besteht aus einem strukturlosen Signal. Das Fehlen einer Hyperfeinstrukturaufspaltung ist einerseits auf eine relativ starke Spin – Bahn – Kopplung zurückzuführen, was zu einer Linienverbreiterung führt, andererseits auf die große Anzahl der Heterokerne im vorliegenden Cluster mit einem Kernspin $I > \frac{1}{2}$, so dass hier die Kopplungen nicht aufgelöst werden können.

Der g-Faktor wird im Experiment bei 300 K mit $g = 2.0188$ bestimmt, er weicht somit deutlich vom Wert des freien Elektrons mit $g = 2.0023$ ab.

Bei einer Temperaturerniedrigung auf 110 K ist keine anisotrope Aufspaltung des Signals erkennbar, es wird lediglich eine Absorptionskurve mit einem unveränderten g-Faktor von $g = 2.0188$ erhalten, wie es für den isotropen Fall mit $g_x = g_y = g_z$ typisch ist.

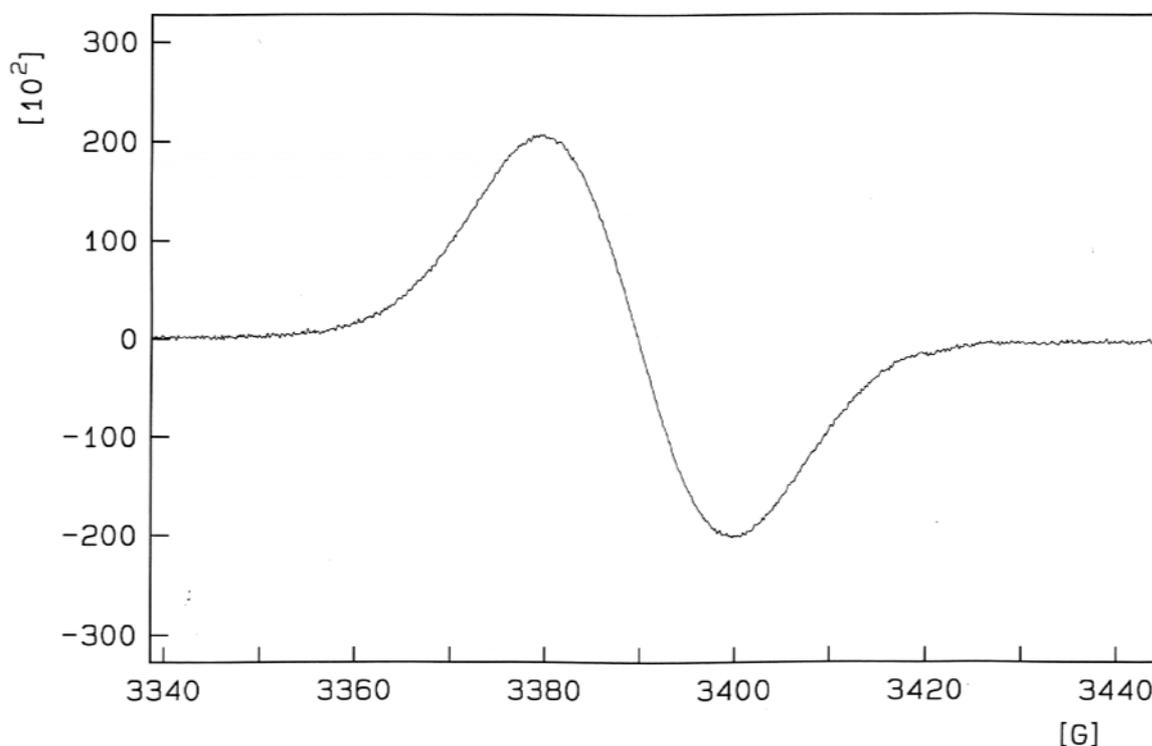


Abb. 42: ESR-Spektrum von [HB₉Cl₉][•] (X) in CH₂Cl₂ bei 110 K

Das Clusterradikal (**X**) konnte nicht als Feststoff isoliert werden, da sich die Verbindung nach Abzug des Lösungsmittels sofort in nicht näher untersuchte Produkte zersetzt.

Lösungen von (**X**) in CH_2Cl_2 reagieren mit H_2O , Alkoholen, Ethern usw. sofort unter Gasentwicklung zu Zersetzungsprodukten unbekannter Zusammensetzung.

7.5. Darstellung von $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (**XI**)

Leitet man bei Raumtemperatur überschüssigen Iodwasserstoff über einen längeren Zeitraum durch eine Lösung von B_9Cl_9 (**V**) in CH_2Cl_2 , so ändert die Lösung die Farbe von gelb über braun nach violett, wobei ein amorpher farbloser Niederschlag ausfällt. Die violette Farbe stammt vom elementarem Iod, das neben (**XI**) bei der Reaktion entsteht:



XI

(**XI**) ist im verwendeten Lösungsmittel CH_2Cl_2 unlöslich, somit kann das Produkt problemlos über eine G4-Fritte abfiltriert werden.

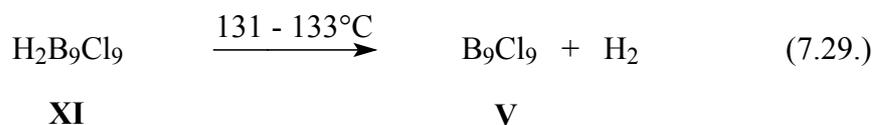
Nach dem Entfernen letzter Iodspuren durch mehrmaliges Extrahieren mit CH_2Cl_2 bleibt (**XI**) als farbloses Pulver zurück, das unter trockenem Argon längere Zeit unzersetzt haltbar ist.

(**XI**) ist unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (n-Hexan oder Toluol), jedoch gut löslich in dipolar – aprotischen Lösungsmitteln wie etwa Acetonitril. Mit protischen Lösungsmitteln wie H_2O , CH_3OH usw. erfolgt wie bei $[\text{HB}_9\text{Cl}_9]^-$ sofortige Zersetzung, während bei Verwendung von Ethern wie Et_2O oder THF Etherspaltung auftritt.

(**XI**) ist stark hygroskopisch und zerfließt in kurzer Zeit, wobei die gebildete Flüssigkeit sehr stark sauer reagiert. In H_2O tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von Borsäure ein.

Eine Schmelzpunktsbestimmung ergibt einen Zersetzungsbereich zwischen $131 - 133 \text{ }^\circ\text{C}$, wobei H_2 - Abspaltung und Rückbildung von B_9Cl_9 (**V**) erfolgt, das im ^{11}B -NMR-Spektrum

als Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 60,2$ ppm nach Gleichung 7.29. nachgewiesen werden kann:



Eine volumetrische Bestimmung des entstehenden Wasserstoffes war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht möglich.

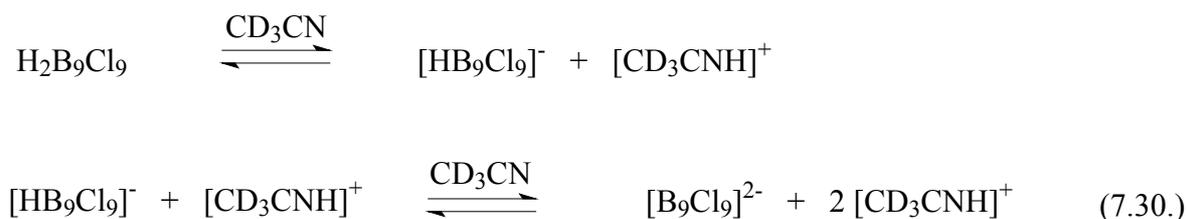
Durch die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen erhöht sich die Anzahl der Gerüstelektronen von $2n$ auf $2n+2$, somit liegt ein neutraler *closo* - Cluster vor, der entsprechend der homologen Formel $\text{B}_n\text{H}_{2n+2}$ nach den Wade-Regeln ein echtes *closo* - Boran darstellt.^[13]

Die Stabilität solcher Neutralverbindungen war lange Zeit angezweifelt worden, bekannt waren nur die dianionischen Verbindungen der allgemeinen Form $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$. Tatsächlich ist außer dem hier beschriebenen (XI) sowie den homologen Verbindungen $\text{H}_2\text{B}_9\text{X}_9$ (X = Br, I) lediglich noch $\text{H}_2\text{B}_4^t\text{Bu}_4$ als neutrales $(2n+2) - closo$ - System bekannt, das 1992 von T. Mennekes synthetisiert werden konnte.^[36, 85]

7.5.1 ¹¹B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von H₂B₉Cl₉ (XI)

Aufgrund des aciden Charakters von (XI) löst sich die Verbindung nur in Donorsolventien, die protoniert werden.

Bei Verwendung von Acetonitril d₃ stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



Das vorliegende Gleichgewicht zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde (Abschnitt 7.5.2.).

(**XI**) zeigt im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale.

Die zwei Singulets mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 1 : 2 können auch hier wieder den Kappen - bzw. Prismenboratomen zugeordnet werden, die von dem Anion $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$ herrühren.

Die Signale des Monoanions $[\text{HB}_9\text{Cl}_9]^-$ unterscheiden sich nur wenig von $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$ und sind von diesem überlagert.

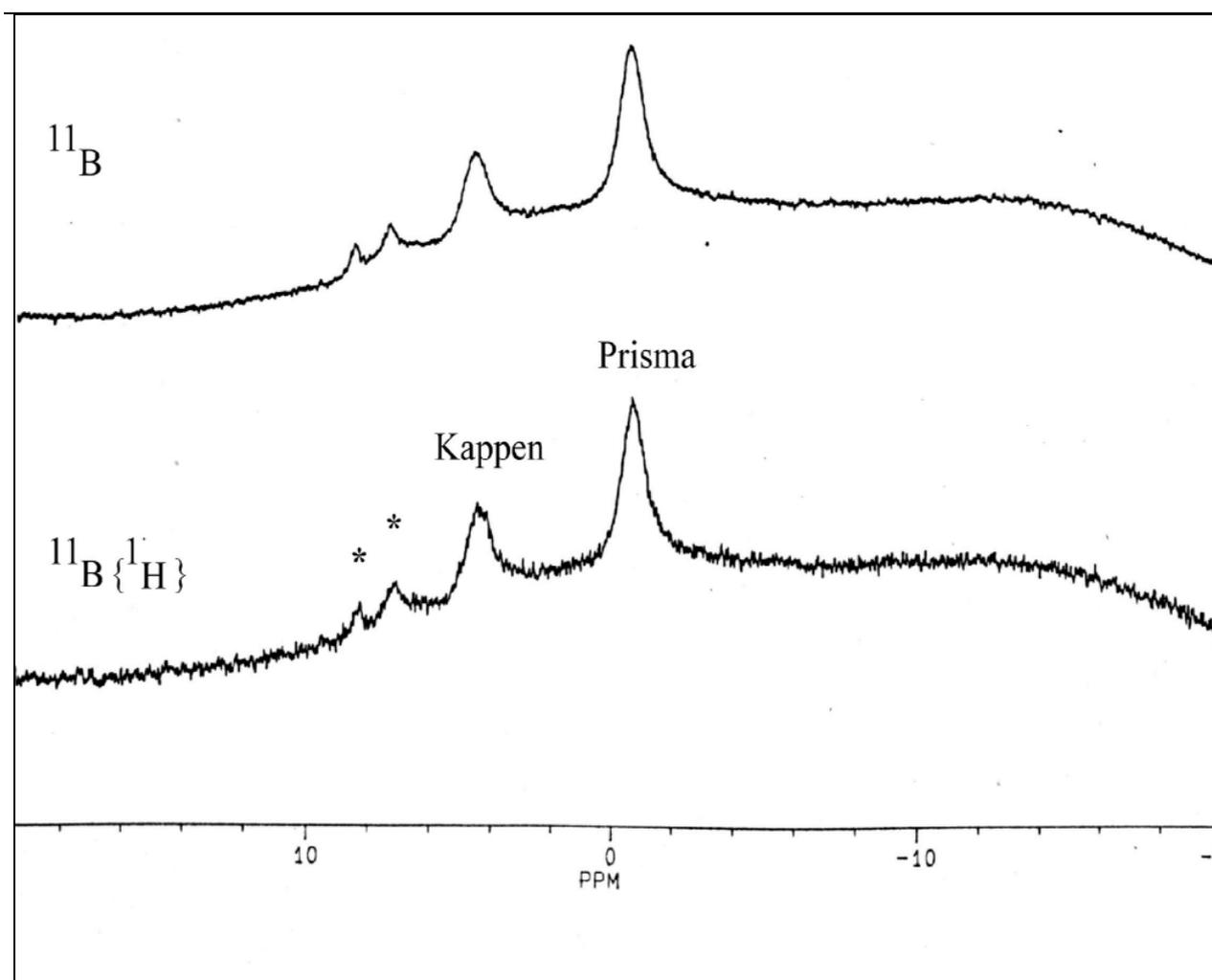


Abb. 43: 64,210 MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (**XI**) in CD_3CN

(* Nebenprodukte)

Tab. 7.5.: Chemische Verschiebungen von H₂B₉Cl₉ (**XI**) in CD₃CN

	δ [ppm]	δ [ppm]
B (Prisma)	- 0,7	6
B (Kappe)	+ 4,4	3

Kopplungen mit den Wasserstoffatomen können nicht beobachtet werden, da die stark aciden H – Atome in der Lage sind, das Lösungsmittel Acetonitril zu protonieren, sie können somit nicht mehr mit dem B₉ – Cluster in Wechselwirkung treten.

Danach liegt bei der Reaktion zwischen (**XI**) und CD₃CN ein Gleichgewicht zwischen [B₉Cl₉]²⁻ (**IX**), [HB₉Cl₉]⁻ (**XII**) und undissoziiertem H₂B₉Cl₉ (**XI**) vor, was im folgenden Kapitel beschrieben wird.

(**XI**) stellt eine starke zweibasige Säure dar, die unter Bildung der korrespondierenden Base [B₉Cl₉]²⁻ (**IX**) zwei Protonen abgeben kann:



Im Dianion (**IX**) kann sich die negative Ladung über das gesamte Polyedergerüst verteilen, so dass es sich bei (**IX**) um eine relativ schwache Brønstedt – Base handelt.

Das steht im Einklang mit den experimentell ermittelten Werten der Säure – bzw. Basenkonstanten K_S und K_B für die größeren Boranclusteranionen [B_nH_{2n}]²⁻ (n = 10 – 12), die durch die Delokalisation der negativen Ladung über den Polyeder als sehr schwache Brønstedt – Basen beschrieben werden können.^[86]

7.5.2. ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung von $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (**XI**)

Löst man (**XI**) in Acetonitril d_3 , so kann das in Gl. (7.30) beschriebene Dissoziationsgleichgewicht ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Im temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektrum lassen sich neben undissoziiertem (**XI**) das dissoziierte Monoanion $[\text{HB}_9\text{Cl}_9]^-$ (**XII**) sowie das protonierte Lösungsmittel $[\text{CD}_3\text{CNH}]^+$ nachweisen, was ein deutliches Indiz für den stark sauren Charakter der zwei Wasserstoffatome darstellt.

Folgende Reaktionen laufen bei Lösung von (**XI**) in Deuteroacetonitril ab:



Die temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren des Clusters (**XI**) zeigen die Veränderungen der Lage des Dissoziationsgleichgewichtes im Temperaturintervall zwischen 233 bis 350 K in deuteriertem Acetonitril (Abb. 44).

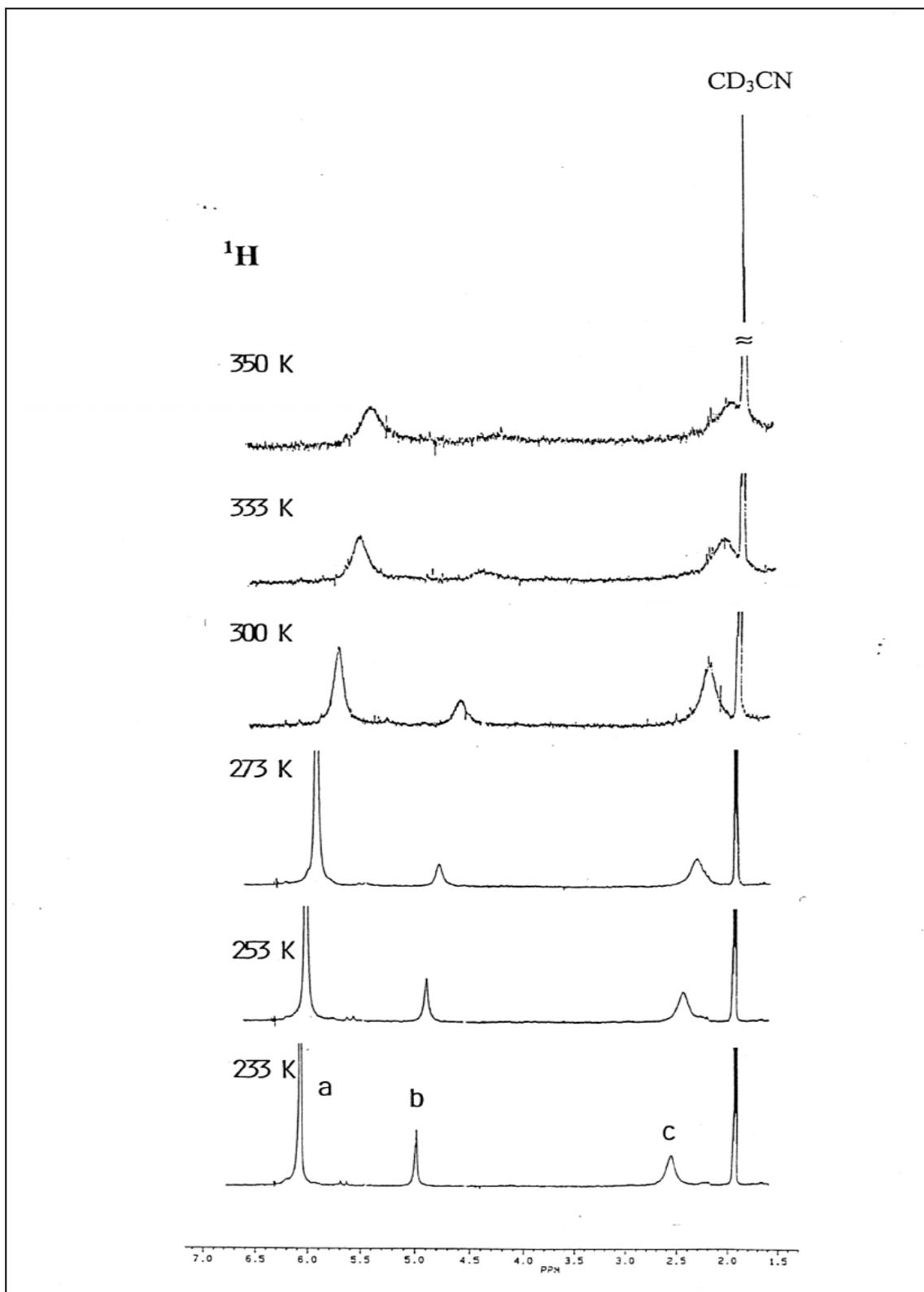


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit des 250,133 MHz-¹H-NMR-Spektrums von H₉B₉Cl₉ (XI) in CD₃CN

Das Resonanzsignal um 2,0 ppm stammt von deuteriertem Acetonitril, während die Linien bei $\delta = 2,6$ ppm und $\delta = 5,0$ ppm den Clustern $[\text{HB}_9\text{Cl}_9]^-$ (**XII**) bzw. $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (**XI**) zugeordnet werden können.



Das Anion (**XII**) erfährt durch die negative Ladung eine erhöhte magnetische Abschirmung, was sich im ^1H -NMR-Spektrum in einer deutlichen Hochfeldverschiebung gegenüber dem undissoziiertem (**XI**) ausdrückt.

Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht zugunsten des Monoanions (**XII**) sowie des Dianions (**IX**), welches im ^{11}B -NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte.

Das Auftreten von nur einer ^1H -Resonanzlinie für (**XI**) deutet auf die Dynamik der H-Atome im Cluster hin. Diese Moleküldynamik konnte plausibel durch quantenchemische Rechnungen von U. Wedig, A. Burkhardt und M. Schultheiss am System $\text{H}_2\text{B}_9\text{Br}_9$ interpretiert werden.^[45, 88,91,92]

Prinzipiell sind 3 Geometrien zur Bindung der beiden Wasserstoffatome im Cluster möglich:

- bei der geometrischen Anordnung des Typs 1 befinden sich die Wasserstoffatome über den zwei Kanten des trigonalen Prismas
- bei der geometrischen Anordnung des Typs 2 sind die Wasserstoffatome auf der dreizähligen Achse des Clusters über den Dreiecksflächen des trigonalen Prismas positioniert
- bei der geometrischen Anordnung des Typs 3 halten sich die Wasserstoffatome über den zwei Dreiecksflächen auf, die je eine Kante B und ein überkapptes Boratom aufweisen.

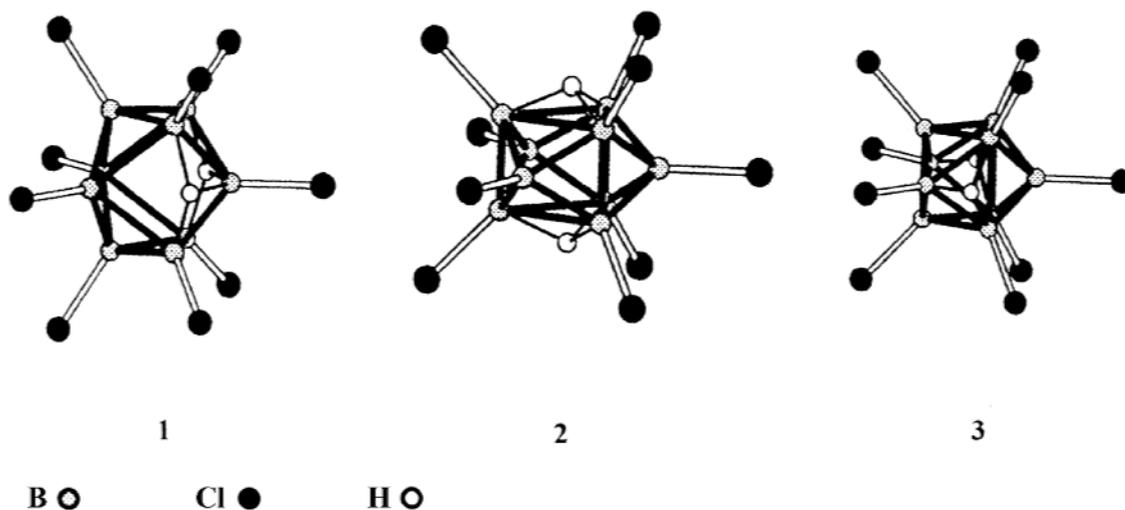


Abb. 45: Positionen der 3 möglichen H₂B₉Cl₉ - Geometrien

Bei der quantenmechanischen Untersuchung von H₂B₉Cl₉ (**XI**) erwies sich die Geometrie vom Typ 3 als energetisch günstig, während die Anordnungen 1 und 2 um 92 KJ/mol bzw. 142 KJ/mol energiereicher und damit instabiler sind. So liegt nur bei Typ 3 eine starke B-H - Bindung vor, während die Bindungslängen in Typ 1 und 2 deutlich größer sind.

Da jedoch bei allen drei Geometrien die beiden Wasserstoffkerne chemisch äquivalent sind, sollte im Übergangszustand durch Wanderung der Wasserstoffatome über die Kanten des dreifach überkappten trigonalen Prismas ein Übergang zwischen den verschiedenen Anordnungen möglich sein.

7.5.3. Massenspektrometrische Charakterisierung von H₂B₉Cl₉ (**XI**)

Die massenspektrometrische Untersuchung von (**XI**) liefert das in Abb. 46 dargestellte Spektrum.

Die Ionisierungsenergie beträgt 70 eV, die Temperatur der Probe 410 K.

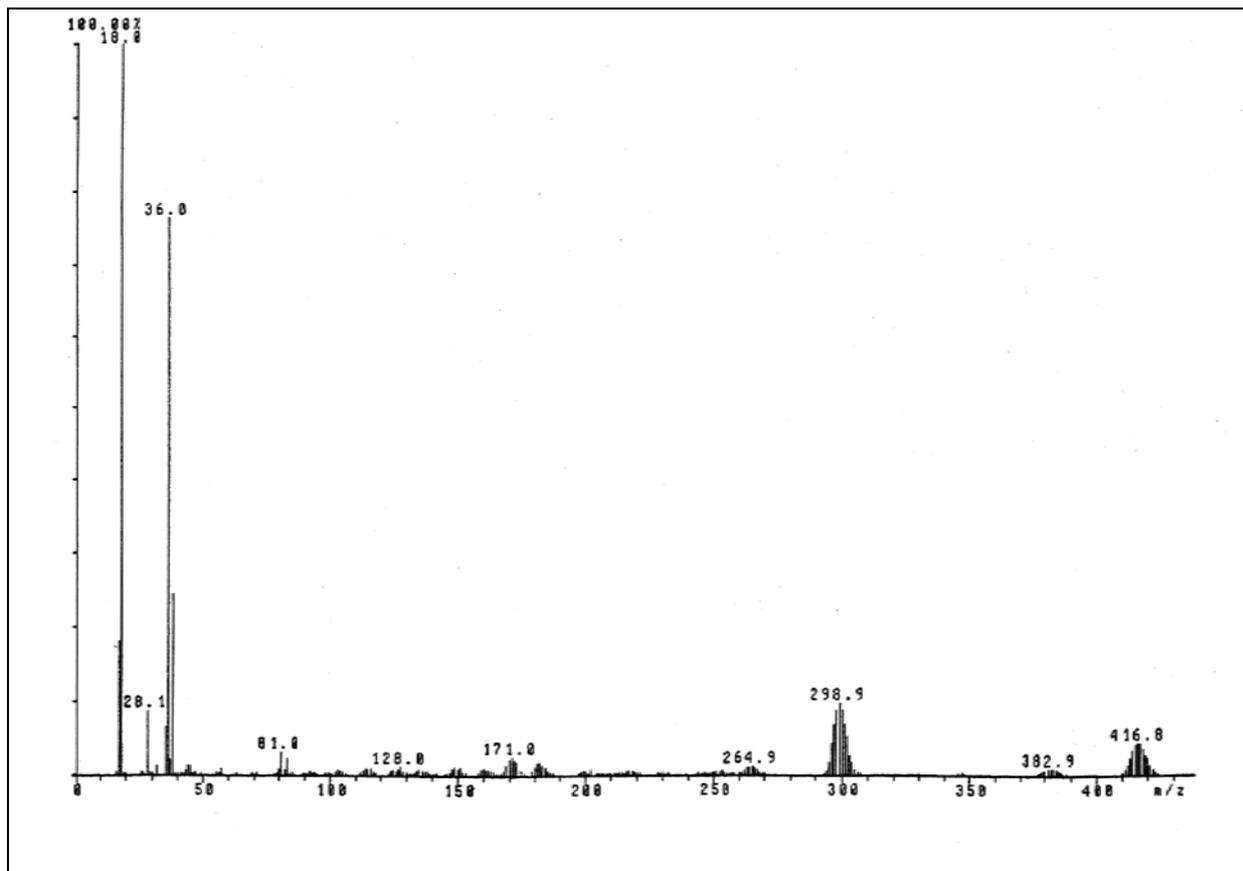


Abb. 46: 70 eV-Massenspektrum von H₂B₉Cl₉ (XI)

Da sich (XI) gegenüber B₉Cl₉ (V) nur durch zwei Wasserstoffatome unterscheidet, können beim Vergleich beider Massenspektren erwartungsgemäß identische Signalserien beobachtet werden.

Der Molekülpeak bei $m/e = 417,8$ kann nicht direkt aufgelöst werden, jedoch erkennt man bei $m/e = 416,8$ eine Signalserie von HB_9Cl_9^+ , das unter partieller Wasserstoffabspaltung aus $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9^+$ entsteht. Diese Signalserie taucht im Massenspektrum von (V) nicht auf, was als charakteristisches Indiz für die Existenz von (XI) angesehen werden kann.

Durch weitere Abspaltung von HCl entsteht das Molekülion HB_9Cl_8^+ , dessen Isotopenmuster um $m/e = 382,9$ erkennbar ist; auch diese Massenserie tritt im Massenspektrum von (V) nicht auf. Durch Abspaltung von Wasserstoff und BCl₃ aus $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9^+$ resultiert die Signalgruppe um $m/e = 298,9$, die dem Molekülion B_8Cl_6^+ zugeordnet werden kann, das auch im Massenspektrum von B₉Cl₉ durch Abspaltung von BCl₃ auftaucht. Diese wenig intensive

Signalserie bei $m/e = 264,9$ gehört zu HB_8Cl_5^+ , das durch Abspaltung von HCl und BCl_3 aus **(XI)** im Massenspektrum erkennbar ist.

Im Gegensatz zum B₉Cl₉ – Massenspektrum taucht bei **(XI)** zusätzlich zum Chlorsignal noch ein HCl – Signal mit einem charakteristischen Isotopenmuster von $m/e = 36$ auf, was als weiterer Nachweis des gebundenen Wasserstoffs gewertet werden kann.

Tab. 7.5.3. : Zerfallsreihe von H₂B₉Cl₉ **(XI)**

Fragment	m/e - Verhältnis	rel. Intensität
HB_9Cl_9^+	416,8	8 %
HB_9Cl_8^+	382,9	3 %
B_8Cl_6^+	298,9	12 %
HB_8Cl_5^+	264,9	4 %
B_6Cl_3^+	171,0	5 %
HB_2Cl_3^+	128,0	3 %
BCl_2^+	81,0	5 %
HCl^+	36,0	78 %
Cl^+	35,0	7 %

III. Zusammenfassung

Durch elektrophile Substitution unter Friedel-Crafts-Bedingungen werden die partiell chlorierten Decaboran (14) – derivate $1,2,4\text{-Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**), $1,2,3,4\text{-Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**III**) und $1,2,3,4,5\text{-Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ (**IV**) gebildet.

Entsprechend den unterschiedlichen Elektronendichten der einzelnen Gerüstatome findet die Chlorierung zunächst an den Positionen B(1-4) statt, unter drastischeren Reaktionsbedingungen lässt sich mit $1,2,3,4,5\text{-Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ (**IV**) eine über den Substitutionsgrad von vier hinausgehende Verbindung synthetisieren.

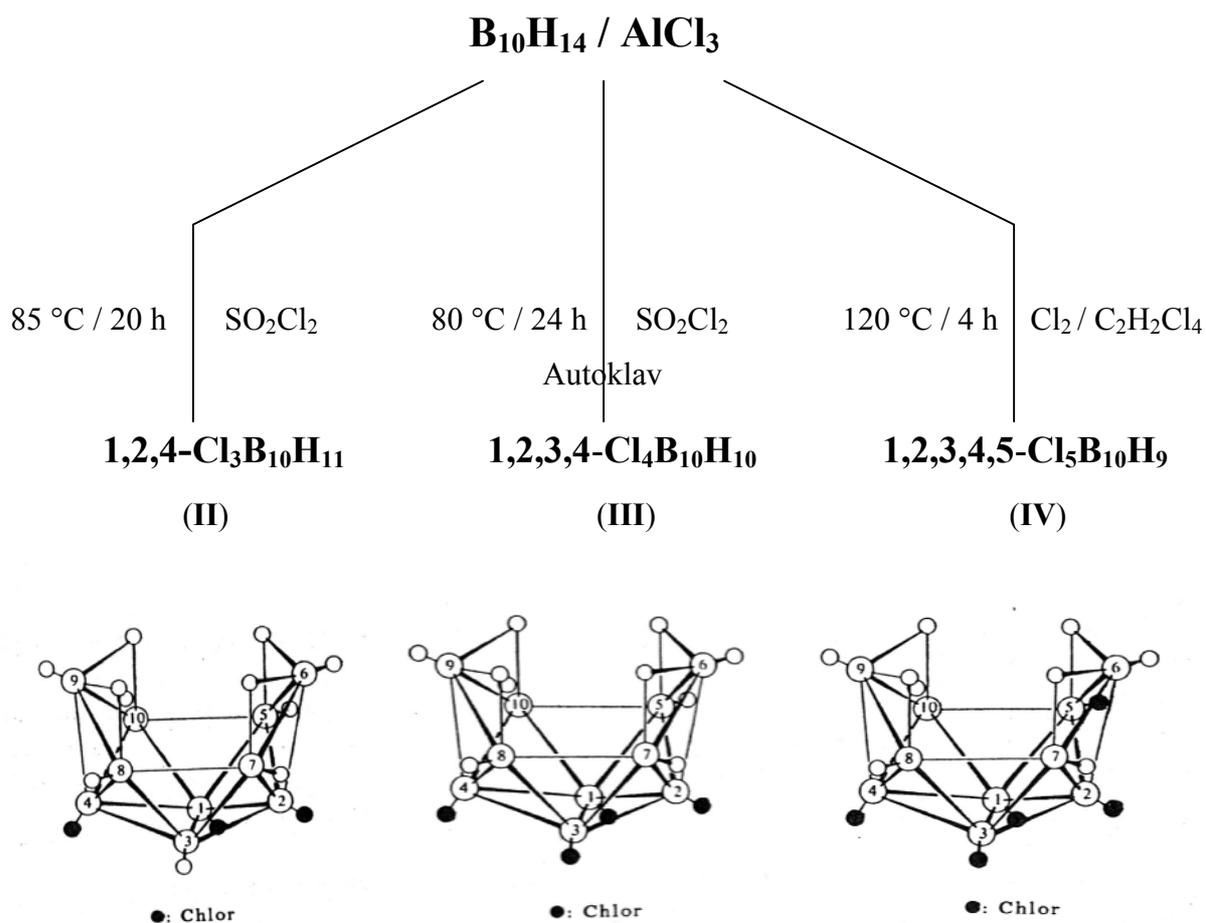


Abb. 47: Molekülstrukturen von $1,2,3\text{-Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**), $1,2,3,4\text{-Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**III**) und $1,2,3,4,5\text{-Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ (**IV**)

Mono- und dichlorierte Decaboranverbindungen konnten schon durch elektrophile Reaktion mit Chlorgas unter Verwendung von Lewisäurekatalysatoren synthetisiert werden, allerdings wurden lediglich Isomergemische erhalten.^[47]

Im Gegensatz dazu können durch Einsatz verifizierter Halogenierungsmittel in Gegenwart von AlCl_3 gezielt regioselektive Mehrfachchlorierungen am Decaborancluster ohne Bildung von Produktgemischen durchgeführt werden.

1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**) konnte erstmalig 1994 in unserem Arbeitskreis mit SO_2Cl_2 / AlCl_3 in CH_2Cl_2 innerhalb einer Woche bei mäßiger Ausbeute dargestellt werden.^[20] Durch Verwendung von SO_2Cl_2 im Überschuss ohne weitere Lösungsmittel kann die Reaktionszeit in Gegenwart des Katalysators AlCl_3 unter Rückfluss auf 20 h reduziert werden bei gleichzeitiger Steigerung der Ausbeute auf 80 %.

Eine drastische Verringerung der Reaktionszeit auf 1 h ergibt sich durch Umsatz von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) in Tetrachlorsilan bei fünffachem AlCl_3 - Überschuss unter Einleitung von elementarem Chlorgas.

Durch den Ersatz des Lewisäurekatalysators AlCl_3 gegen die mesoporöse Aluminiumsilikatphase MCM 41 lässt sich die aufwendige Abtrennung von AlCl_3 aus dem Reaktionsgemisch umgehen.^[48,49,50] Nach zweistündiger Reaktion von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) in Tetrachlorethan in Gegenwart des Alumosilikates lässt sich in guter Ausbeute 1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**) in ausgezeichneter Reinheit erhalten, die mesoporöse amorphe Phase kann leicht über einer Fritte abgetrennt werden.

Um zum partiell vierfach chlorierten $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ - Derivat 1,2,3,4- $\text{Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**III**) zu gelangen, muss (**I**) mit SO_2Cl_2 in Gegenwart einer äquimolaren Menge an AlCl_3 im Autoklaven 24 h auf 80 °C erhitzt werden.

Mit zunehmendem Chlorierungsgrad an B(1-4) wird die weitere Substitution am $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ - Gerüst erschwert, da durch den -I - Effekt der Chloratome der Decaborancluster immer stärker für elektrophile Angriffe deaktiviert wird. So müssen zur Darstellung von 1,2,3,4,5- $\text{Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ (**IV**) die Reaktionsbedingungen drastisch verschärft werden, das niedrig siedende CH_2Cl_2 wird durch das hochsiedende 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ersetzt, das bei einer

Reaktionstemperatur von 120 °C im Chlorgasstrom bei Anwesenheit von überschüssigem AlCl_3 selbst als Chlorierungsmittel fungieren kann.

Alle Derivate wurden ^{11}B -NMR-spektroskopisch, (II) und (IV) auch massenspektrometrisch charakterisiert.

Erhöht man die Reaktionsdauer bei einer Temperatur von 125 °C auf 8 d, so erhält man in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ in Gegenwart von AlCl_3 unter partiellem Abbau des $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ - Clusters das Subhalogenid (2n) - B_9Cl_9 (V):

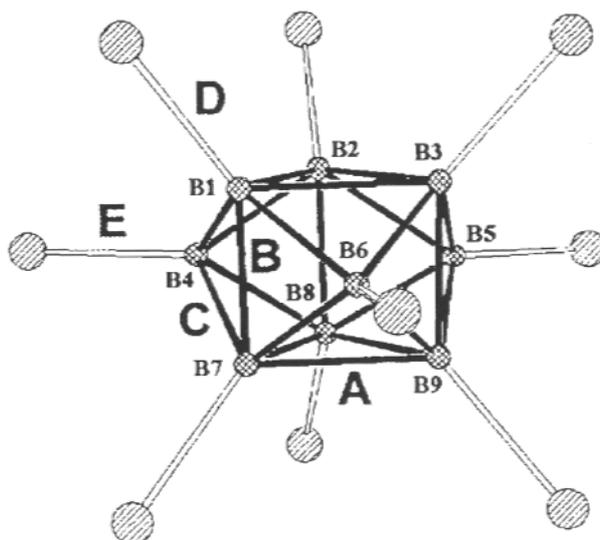
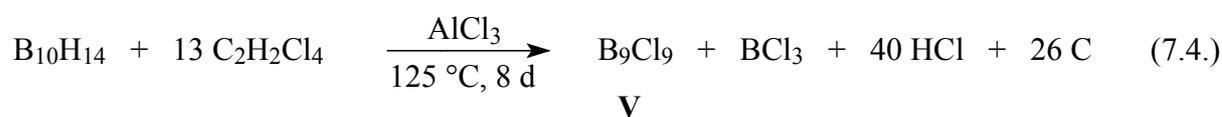


Abb. 48: Molekülstruktur von (2n) - *closo*- B_9Cl_9 (V)

(V) stellt einen (2n) - *closo* - Cluster mit 18 Gerüstelektronen dar, der damit nicht den Wadeschen Regeln entspricht, die zur Beschreibung einer geschlossenen *closo* - Struktur 20 Gerüstelektronen fordern.^[13]

Dieser perhalogenierte Cluster konnte bislang nur in geringen Mengen über die oxidative Halogenierung von *closo* - Derivaten ($\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$, $n = 9 - 12$) sowie über die Thermolyse des Diborantetrachlorids B_2Cl_4 erhalten werden.^[5,6,7]

Mit dieser Synthese ist es erstmalig möglich, größere Mengen B_9Cl_9 (V) für weitere präparative Umsetzungen in guten Ausbeuten darzustellen.

(V) konnte ^{11}B -NMR – und massenspektrometrisch charakterisiert werden, eine vollständige Strukturaufklärung wurde bereits 1998 von Kellner durchgeführt.^[45]

Wie auch bei den analogen $(2n) - closo -$ Clustern B_9Br_9 und B_9I_9 bilden die Boratome ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Es konnte gezeigt werden, dass im ^{11}B -NMR-Spektrum durch eine Dynamik in Lösung nach dem ‚diamond-square-diamond‘ - Mechanismus nur ein Singulett auftritt.

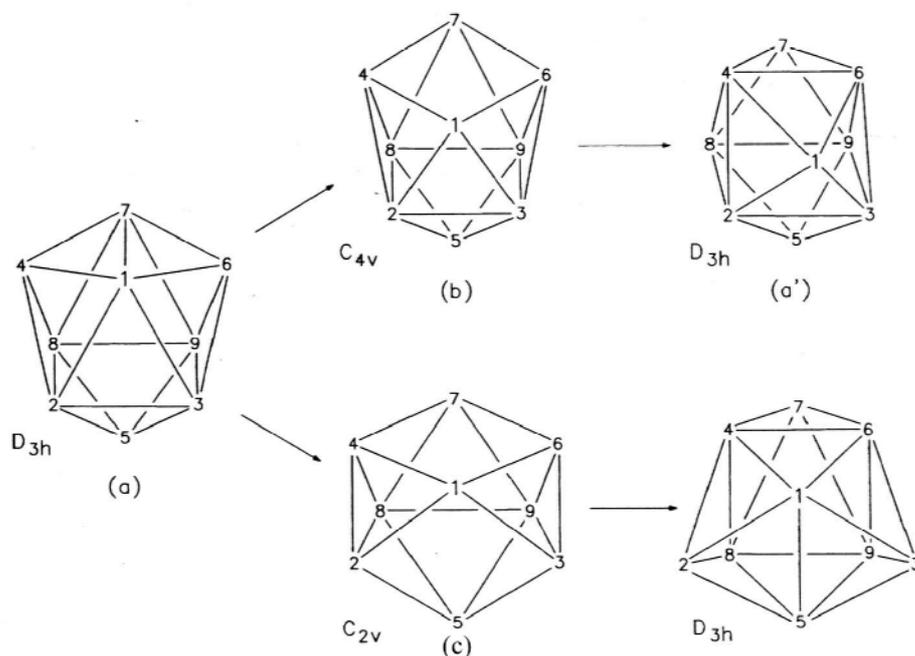
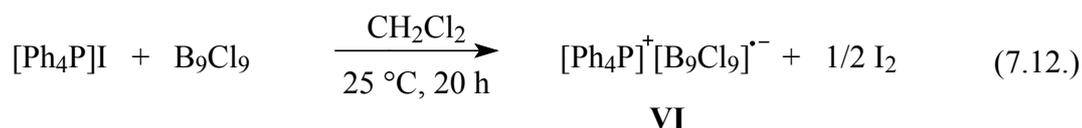
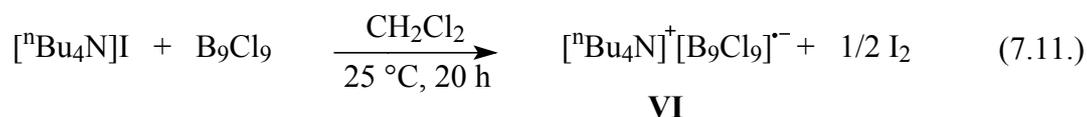


Abb. 49: Intramolekulare Umlagerung nach dem „diamond-square-diamond“ (DSD) - Mechanismus

Diese Dynamik bleibt auch bei Temperaturerniedrigung auf 170 K im Festkörper erhalten, was durch MAS- ^{11}B -NMR-Spektren belegt werden konnte. Das steht im Gegensatz zu den Messungen von Kellner, der bei B_9Br_9 2 Resonanzlinien im erwarteten Intensitätsverhältnis von 2 : 1 beobachten konnte, während bei Temperaturerhöhung beide Linien zusammenliefen und somit zur reversiblen Koaleszenz führten.

Da es sich bei (V) um ein relativ starkes Oxidationsmittel handelt, konnten zwei reversible Reduktionsstufen $B_9Cl_9 / [B_9Cl_9]^{•-}$ und $[B_9Cl_9]^{•-} / [B_9Cl_9]^{2-}$ cyclovoltammetrisch nachgewiesen werden.

Die Reduktion gelang chemisch durch Umsetzung von B_9Cl_9 (**V**) mit $(^nBu_4)I$ und $(Ph_4P)I$ in CH_2Cl_2 :



In CD_2Cl_2 – Lösung zeigen die Boratome des Dianions $[B_9Cl_9]^{2-}$ (**IX**) im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei getrennte Resonanzlinien, wie es für ein dreifach überkapptes trigonales Prisma zu erwarten ist.

Das paramagnetische Radikalanion $[B_9Cl_9]^-$ (**VI**) konnte isoliert und ESR-spektroskopisch untersucht werden: es ergab sich eine für den isotropen Fall typische Absorptionskurve mit einem g-Faktor von 2.0191.

Im Gegensatz zu (**VI**) zeigen die ESR-Spektren von $[B_9Br_9]^-$ und $[B_9I_9]^-$ zunehmenden g-Anisotropie, was auf eine beträchtliche Beteiligung der schwereren Halogenide am dreifach besetzten MO hinweist.

Weiterhin konnte (**VI**) durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen an $[Cp_2Co(III)][B_9Cl_9]$ (**VIII**) und $[Cp_2Fe(III)][B_9Cl_9]$ (**VII**) charakterisiert werden. In beiden Verbindungen folgen die magnetischen Suszeptibilitäten χ_{mol} im gemessenen Temperaturintervall zwischen 2 – 300 K dem Curie – Weiss – Gesetz bei einem effektivem magnetischen Moment μ_{eff} von $1,52 \mu_B$ für (**VIII**) und $2,87 \mu_B$ für (**VII**).

Jedoch deutet die unerwartet hohe Curie – Weiss – Ordnungstemperatur T_C von $-2K$ (**VIII**) und $-6K$ (**VII**) auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Spins der Radikalanionen hin, die Spinmomente der paramagnetischen Zentren werden also spontan antiparallel ausgerichtet.

Der diamagnetische Cluster $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (**XI**) wurde ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht. Das (2n) – *clos*o – Boran wirkt als starke Brønsted-Säure und ist somit in der Lage, Donorlösungsmittel wie etwa CD_3CN zu protonieren, was durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren nachgewiesen werden konnte; diese zeigen ein typisches Dissoziationsgleichgewicht:



Das Auftreten von nur einer ^1H -Resonanzlinie für $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (**XI**) deutet auf eine Moleküldynamik der Wasserstoffatome im Borancluster hin, was durch quantenmechanische Rechnungen mit unterschiedlichen Startgeometrien interpretiert werden konnte.^[45,88,91,92]

Das als Resultat der Protonierung von CD_3CN gebildete Dianion $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$ (**IX**) ließ sich über die entsprechenden ^{11}B -NMR-Spektren leicht identifizieren.

Das Massenspektrum von (**XI**) liefert eine Signalserie bei $m/e = 417,8$ von HB_9Cl_9^+ und durch HCl -Abspaltung eine Serie bei $m/e = 382,9$ durch HB_9Cl_8^+ : diese Massenserien treten im Massenspektrum von B_9Cl_9 (**V**) nicht auf.

IV. Summary

Electrophilic substitution under Friedel-Crafts conditions leads to the partially chlorinated derivatives of decaborane (14) 1,2,4-Cl₃B₁₀H₁₁ (**II**), 1,2,3,4-Cl₄B₁₀H₁₀ (**III**) and 1,2,3,4,5-Cl₅B₁₀H₉ (**IV**).

In accordance to the various electron densities of the individual framework atoms, the chlorination begins first at the positions B(1-4). Under more drastic conditions of reaction, 1,2,3,4,5-Cl₅B₁₀H₉ (**IV**) can be synthesized with a substitution degree higher than four.

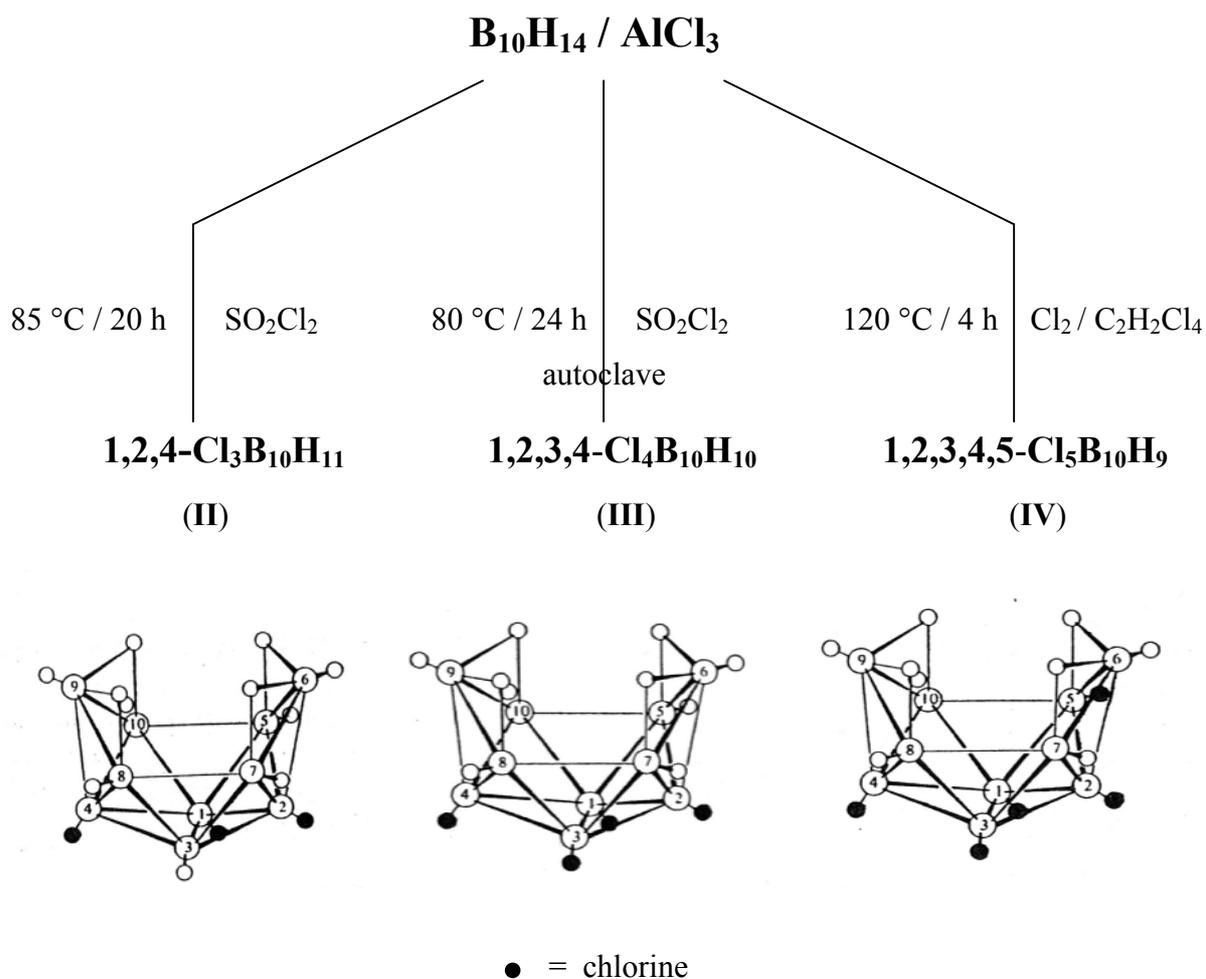


Fig. 47: Molecular structures of 1,2,4-Cl₃B₁₀H₁₁ (**II**), 1,2,3,4-Cl₄B₁₀H₁₀ (**III**) and 1,2,3,4,5-Cl₅B₁₀H₉ (**IV**)

Mono- and dichlorinated decaborane compounds could be synthesized already by an electrophilic reaction with elementary gaseous chlorine using Lewis acid catalysts, however only mixtures of isomers could be obtained.^[47]

However, regioselective multiple chlorinations at the decaborane cluster with halogenation agents in the presence of AlCl_3 can be carried out without formation of product mixtures.

1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**) could be synthesized for the first time 1994 in our research group with SO_2Cl_2 / AlCl_3 in CH_2Cl_2 within a week in modest yield.^[20] With SO_2Cl_2 in excess without other solvents the reaction time could be reduced in the presence of AlCl_3 as catalyst under reflux with a simultaneously increased yield of 80 %.

A drastical reduction in reaction time to 1 h results when $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) is reacted in tetrachlorsilane with a fivefold excess of AlCl_3 and introduction of chlorine gas.

By replacing the Lewis acid catalyst AlCl_3 with the mesoporous aluminiumsilicate phase MCM 41 the complex separation of AlCl_3 from the reaction mixture can be avoided.^[48,49,50] After the 2 h reaction of $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) in tetrachlorethane in the presence of the aluminosilicate 1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**) can be obtained in good yield and in excellent purity, the mesoporous amorphous phase can be easily separated by a frit.

To obtain the partially fourfold chlorinated $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ – derivate 1,2,3,4- $\text{Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**III**) (**I**) was heated with SO_2Cl_2 in presence of an equivalent of AlCl_3 in an autoclave for 24 h at 80 °C.

A higher substitution at the $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ -framework is hindered because due the -I –effect of chlorine the decaborane cluster is more deactivated for electrophilic attacks. To obtain 1,2,3,4,5- $\text{Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$ (**IV**) the reaction conditions are drastically tightened up, the low boiling CH_2Cl_2 had to be replaced with the high temperature boiling 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, which itself reacts as a chlorination agent at a reaction temperature of 120 °C in a stream of gaseous chlorine in the presence of an excess of AlCl_3 .

All derivates were characterized by ^{11}B -NMR-spectroscopy, (**II**) and (**IV**) also by mass spectrometry.

Increase of reaction time to 8 days at 125 °C with AlCl_3 in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ the $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ -cluster was found to undergo a cluster degradation to form the subhalogenide $(2n) - \text{closo} - \text{B}_9\text{Cl}_9$ (**V**):

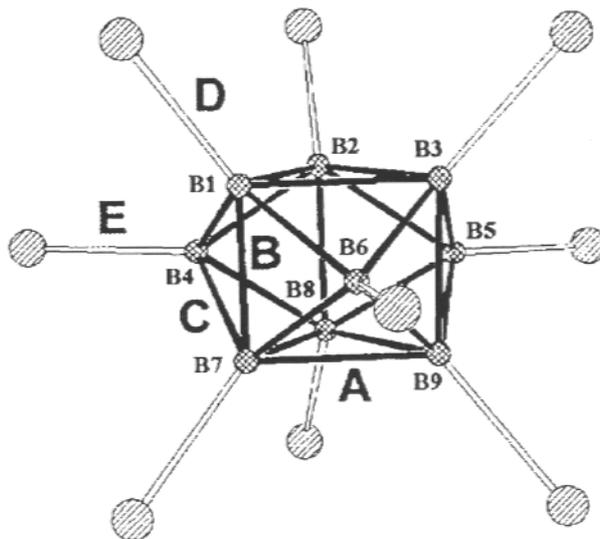
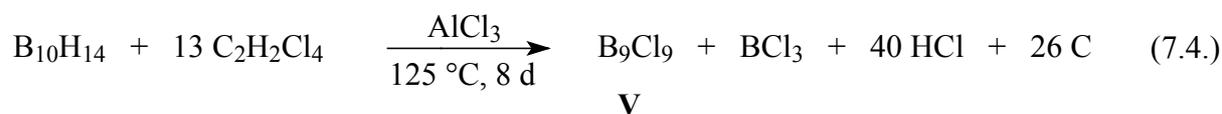


Fig. 48: Molecular structure of $(2n) - \text{closo} - \text{B}_9\text{Cl}_9$ (**V**)

The polyhedral cluster (**V**) is a *closo* - borane with $2n = 18$ cluster electrons, but does not obey Wade's rules which claim 20 framework electrons to describe a *closo* - structure.

This perhalogenated cluster could only be obtained in small quantities until now by oxidative halogenation of *closo* - derivatives $(\text{B}_n\text{H}_n^{2-}, n = 9 - 12)$ as well as by thermolysis of diboranetetrachloride B_2Cl_4 .^[5,6,7]

With the new synthesis it is possible for the first time to obtain greater amounts of B_9Cl_9 (**V**) in good yields for further preparative reactions.

(V) was characterized by ^{11}B -NMR- and mass spectrometric methods. A complete structural analysis was already carried out 1998 by Kellner.^[45]

As well as the analogous (2n) - *closo* - cluster B_9Br_9 and B_9I_9 the boron atoms retain a tricapped trigonal prismatic geometry. It has been shown that the ^{11}B -NMR-spectrum consists only of a singlett due to the dynamic behaviour in solution following the ‘diamond-square-diamond’ - mechanism.

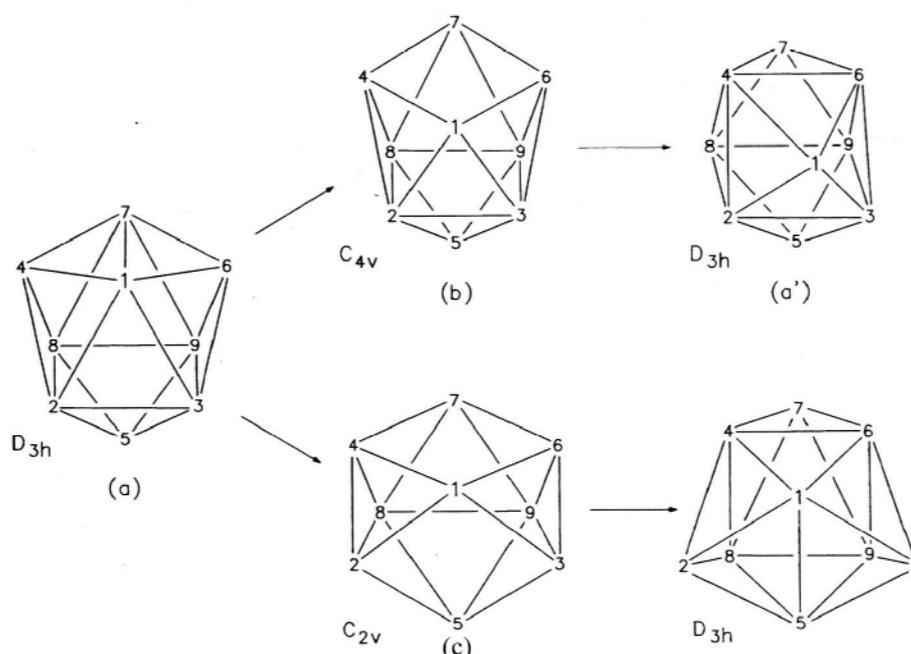
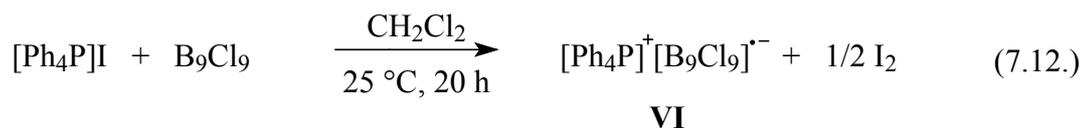
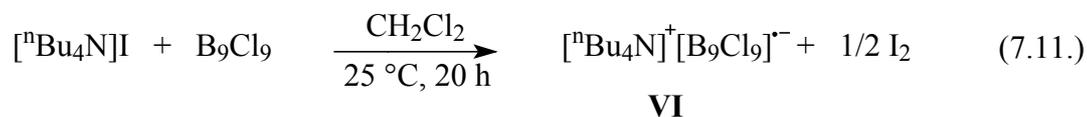


Fig. 49: Intramolekulare rearrangement following the „diamond-square-diamond“ (DSD) - mechanism

This dynamic behaviour remains also on cooling to 170 K in the solid state, which can be demonstrated by MAS- ^{11}B -NMR-spectra. This is in contrast to the measurements of Kellner who observed 2 resonance signals for B_9Br_9 with the expected intensity rate of 2 : 1, where as on increasing the temperature both lines converged and showed reversible coalescence.

Because (V) is a relatively strong oxidation agent, two successive reversible one-electron reduction waves $\text{B}_9\text{Cl}_9 / [\text{B}_9\text{Cl}_9]^{-}$ and $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{-} / [\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$ could be achieved cyclicvoltammetrically.

The reduction was chemically successful by reaction of the neutral B_9Cl_9 (**V**) with $(^nBu_4N)I$ and $(Ph_4P)I$ in CH_2Cl_2 , whereby elemental iodine is formed.



In CD_2Cl_2 - solution the boron atoms of the dianion $[B_9Cl_9]^{2-}$ show two separated resonance signals in ^{11}B -NMR-spectra as it is expected for a tricapped trigonal prismatic geometry.

The paramagnetic radical anion $[B_9Cl_9]^{2-}$ (**VI**) could be isolated and was examined with EPR-spectroscopy. An adsorption curve with a g-factor of 2.0191 could be observed typically for the isotropic case.

In contrast to (**VI**) the EPR-spectra of $[B_9Br_9]^{2-}$ and $[B_9I_9]^{2-}$ show an increasing g-anisotropy which is the result of a significant involvement of the higher halogenides at the threefold occupied MO.

Additionally (**VI**) was characterized by magnetic susceptibility measurements of $[Cp_2Co(III)][B_9Cl_9]$ (**VIII**) and $[Cp_2Fe(III)][B_9Cl_9]$ (**VII**). In both compounds the magnetic susceptibilities χ_{mol} follow the Curie-Weiss-law with an effective magnetic moment μ_{eff} of $1,52 \mu_B$ for (**VII**) in the temperature range of 2K to 300 K. The unexpected high paramagnetic Curie temperature of $1,52 T_c$ of -2 K (**VIII**) and -6 K (**VII**) interestingly indicates a strong antiferromagnetic coupling between the spins of the cluster radical anions, the spin moments of the paramagnetic centers orient antiparallel in a spontaneously manner.

The redox sequence $B_9Cl_9 - [B_9Cl_9]^{--} - [B_9Cl_9]^{2-}$ could also be established when the reduction of B_9Cl_9 is carried out in dried gaseous HI, whereby the neutral paramagnetic cluster $(2n+1)$ -*closo*- $[HB_9Cl_9]^{\cdot}$ (**X**) and the corresponding diamagnetic cluster $H_2B_9Cl_9$ (**XI**) are formed:

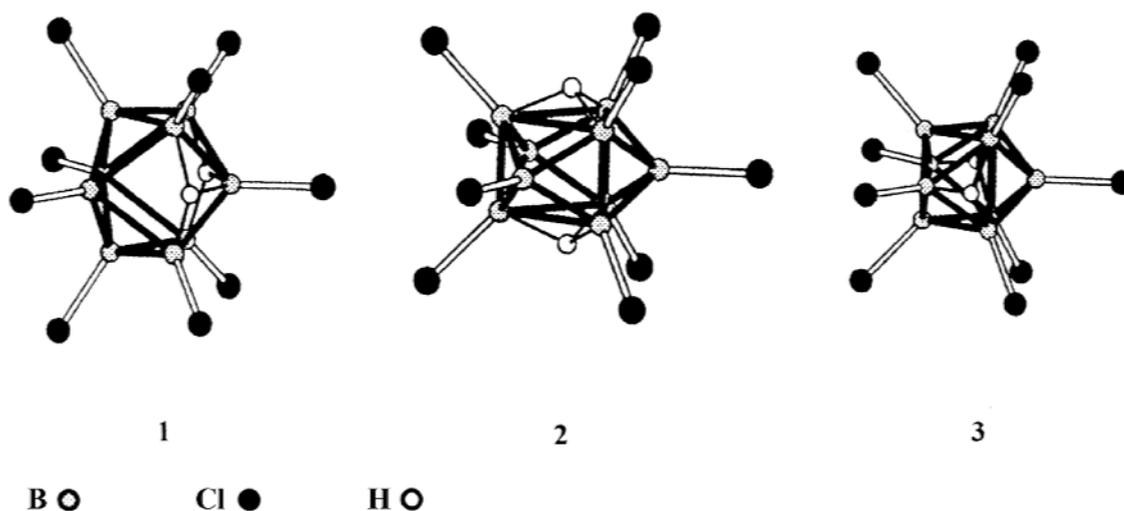
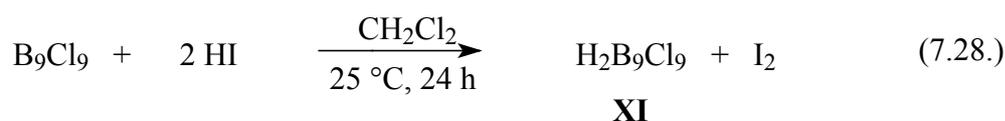
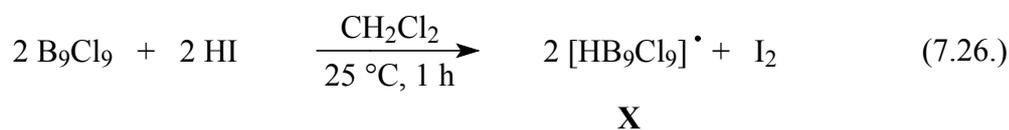
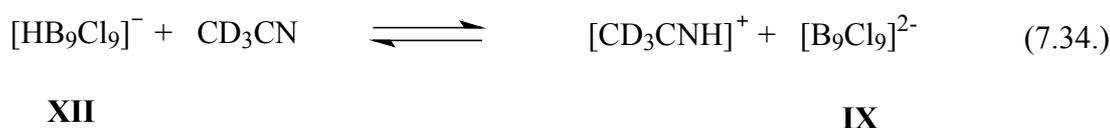


Fig. 50: Calculated positions of the 3 possible $H_2B_9Cl_9$ – geometries

Together they comprise the first neutral *closo* – borane - derivatives in the series B_nH_{n+1} and B_nH_{n+2} with $n = 9$.

The paramagnetic nature of (**X**) was characterized by EPR-spectroscopy and no unisotropic splitting of the signal was observed. In comparison with the heavy homologues $[HB_9Br_9]^{\cdot}$ and $[HB_9I_9]^{\cdot}$ spin-orbit - coupling was not so prominent, the g-factor of 2.0188 deviate significantly from the value of the free electron with 2.0023.

The diamagnetic cluster $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (**XI**) was characterized by ^{11}B -NMR-, ^1H -NMR-spectroscopy and mass spectrometry. The (2n) - *closo* - borane acts as a strong Brønsted-acid and protonates donor solvents such as CD_3CN , which was demonstrated by temperature dependent ^1H -NMR-spectra; these show a typical dissociation equilibrium:



The exhibition of only one ^1H -resonance signal for $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (**XI**) indicates a molecular dynamics of the hydrogen atoms, which was interpreted by quantum mechanically calculations with different starting geometries.^[45,88,91,92]

The corresponding ^{11}B -NMR-spectra in CD_3CN shows the presence of the dianion $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$ (**IX**) as a result of the protonation of CD_3CN .

The mass spectrum of (**XI**) shows a signal series at $m/e = 417,8$ of HB_9Cl_9^+ and by splitting off HCl a series at $m/e = 382,9$ of HB_9Cl_8^+ : these series can not be observed in the spectrum of B_9Cl_9 (**V**).

V. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die Hydrolyseempfindlichkeit der umgesetzten und dargestellten Edukte bzw. Produkte erforderte, dass alle Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt wurden.

Dazu stand eine Standard-Schutzgasanlage zur Verfügung, die es ermöglicht, verwendete Arbeitsgeräte auf 1,5 Pa zu evakuieren und mit Inertgas zu befüllen. Als Schutzgas wurde Argon der Firma Messer Griesheim verwendet, das durch Überleiten über einen BTS-Katalysator R 3-11, Schwefelsäure, Blaugel und Sicapent[®] (Firma Merck) auf Glaswolle vollständig von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit ist.^[89]

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und anschließend mit Argon gesättigt.^[90]

1.1. *nido*-Decaboran(14) (I)

Für alle Synthesen wurde (I) der Firma Cat Chem Prag, Tschechien, und der Firma Aldrich verwendet. Die Ausgangsverbindung zeigte im ¹¹B-NMR-Spektrum keinerlei Verunreinigungen und wurde somit direkt in den Synthesen eingesetzt.

1.2. Autoklaven

Bei den durchgeführten Synthesen wurden teilweise Autoklaven als Reaktionsgefäße verwendet. Diese am Institut für Anorganische Chemie angefertigten Druckbehälter sind durch eine Wasserdruckprüfung auf 130 bar geprüft; der zylindrische Mantel besteht aus V2A-Stahl mit Schraubdeckel und Polytetrafluorethylen-Einsatz. Diese Versuchsautoklaven

werden ohne Ausrüstung betrieben und dürfen ohne Abnahmeprüfung verwendet werden. Sie entsprechen der Druckbehälterverordnung vom 01.05.1989. Zur Abdichtung des Schraubdeckelgewindes wurde Polytetrafluorethylen-Band verwendet, die Temperierung des Autoklaven erfolgte mit Hilfe eines Ölbad.

Volumen des Reaktionsraumes: 35 ml
Zulässige Betriebstemperatur: 200 °C
Zulässiger Betriebsdruck: 100 bar

1.3. Glas-Druckrohre

Die für einige Reaktionen erforderlichen Glasdruckrohre haben eine Länge von 300 mm, einen Außendurchmesser von 22 mm sowie eine Wandstärke von 2,5 mm.

2. Charakterisierungsmethoden

2.1. Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme der ^{11}B -NMR-Kernresonanzspektren stand ein Spektrometer der Firma Bruker-Physik AG, Modell AM 200 mit Fourier-Transformationstechnik, zur Verfügung. Die Einstrahlfrequenz beträgt 64,210 MHz, als Locksubstanz diente D_2O als externer Standard, welcher auf BF_3 -Etherat als interner Standard referenziert war.

Die ^1H -NMR-Kernresonanzspektren wurden ebenfalls an einem Gerät der Firma Bruker Physik AG, Modell AC 250 mit Fourier-Transformationstechnik, angefertigt. Die Einstrahlfrequenz beträgt 250,134 MHz, als externer Standard diente Tetramethylsilan.

Bei den Angaben für die angefertigten NMR-Spektren stehen positive δ -Werte für Tieffeld-, negative δ -Werte für Hochfeldverschiebung. Zur Charakterisierung der Signalfinstruktur dienen folgende Bezeichnungen:

- s: Singulett
- d: Dublett

Die Aufnahme der Spektren erfolgte, sofern nicht anders erwähnt, bei 300 K.

2.2. Massenspektrometrie

Zur Aufnahme der Massenspektren stand ein Massenspektrometer MAT 711 der Firma Varian zur Verfügung. Die exakten Massen wurden nach dem Peakmatchverfahren bestimmt.

2.3. Schmelzpunktsbestimmungen

Die Schmelzpunkte wurden in einer Schmelzpunktsapparatur der Firma Büchi unter Argon in abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Aufheizrate von 5 K/min ermittelt.

2.4. Magnetische Messungen

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden an einem MPMS Quantum Design Magnetometer durchgeführt.

2.5. Elektronenspinresonanzspektroskopie

Die ESR-Messungen erfolgten an einem Bruker ESP 300 Spektrometer im X-Band bei Temperaturen zwischen 110 K und 300 K sowie bei 3,3 K. Die g-Faktor-Bestimmung wurde mit einem Bruker NMR-Gaussmeter ER 035M und einem Frequenzzähler Hewlett Packard 5350B durchgeführt.

Zur Messung wurden verdünnte Lösungen (Konzentrationen $< 10^{-3}$ mol/l) verwendet; erstarrte Lösungen wurden durch Gefrieren mit flüssigem Stickstoff (Continuous Flow Kryostat von Oxford Instruments) erhalten.

Elektrochemische Erzeugung paramagnetischer Verbindungen erfolgte durch Elektrolyse einer $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ als Leitsalz enthaltenden Lösung mittels einer Zweielektrodenanordnung (Pt/Pt) im ESR-Röhrchen.

2.6. Cyclovoltammetrische Messungen

Cyclovoltammetrische Untersuchungen wurden an einem Potentiostat/Galvanostat M 273 unter Verwendung der Software M 270 der Firma EG & G Princeton Applied Research durchgeführt.

Gemessen wurde mit einer Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Glas-Kohlenstoff bzw. Platin als Arbeitselektrode, Glas-Kohlenstoff als Gegenelektrode sowie einer Platinreferenzelektrode. Die üblicherweise verwendete Referenzelektrode Ag/AgCl konnte nicht verwendet werden, da eine Reaktion mit den zu untersuchenden Substanzen stattfindet.

Die Potentialskala wurde mit dem System Thianthren / Thianthrenium als inertem Standard kalibriert.^[34, 35]

Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu_4NPF_6) in Methylenchlorid in einer Konzentration von 0,1 mol/l verwendet.

2.7. MAS- ^{11}B -NMR-Spektroskopie

MAS- ^{11}B -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker MSL 400-Spektrometer aufgenommen, als externer Kalibrierungsstandard diente Bortrifluoridetherat, wobei polykristallines $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ als sekundärer Standard ($\delta = 1,75$ ppm) diente.

Die Resonanzfrequenz betrug 400,13 MHz (Kern ^1H) bei einer magnetischen Flussdichte von 9,7 T. Das Spektrometer war mit einem kommerziellen Doppellager - MAS - Probenkopf ausgerüstet, bei den Untersuchungen wurden 4 mm Rotoren verwendet, die Rotationsfrequenz

betrug 10 KHz. Die Befüllung der Rotoren mit der Probe erfolgte unter Argon, um eine Hydrolyse der Substanz zu verhindern.

Die Simulation der MAS - NMR - Spektren wurde mit dem PC-Programm Winfit (Bruker WIN-NMR Programmpaket) durchgeführt.

3. Präparative Vorschriften

3.1. Darstellung von *nido*-1,2,4-Trichlorodecaboran (14) (II)

3.1.1. Methode a:

100 mg (0,82 mmol) $B_{10}H_{14}$ (I) werden im 100 ml Schutzgaskolben mit 20 ml Sulfurylchlorid (destilliert) suspendiert und unter Argon mit 212 mg (1,64 mmol) doppelt sublimiertem $AlCl_3$ versetzt.

Die Reaktionsmischung wird 20 h bei aufgesetztem Rückflusskühler auf 85°C erhitzt, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige SO_2Cl_2 im Vakuum entfernt.

Der verbleibende Rückstand wird in 30 ml CH_2Cl_2 digeriert und anschließend über einer G3-Fritte abgezogen. Der Rückstand wird zweimal mit jeweils 10 ml CH_2Cl_2 ausgewaschen und dann verworfen, das Filtrat auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Diese Lösung wird nach 4 Stunden Standzeit über eine G4-Fritte filtriert, der Frittenrückstand wiederum mit je 10 ml CH_2Cl_2 ausgewaschen.

Dieser Rückstand wird wiederum verworfen, das Filtrat engt man bis zur Trockene ein, wobei ein farbloser Niederschlag zurückbleibt, der aus ^{11}B -NMR spektroskopisch reinem (II) besteht.

Ausbeute: 148,0 mg (0,66 mmol) = 80% der Theorie, bezogen auf $B_{10}H_{14}$ (I)

Fp: 149 °C

$^{11}\text{B-NMR (CD}_2\text{Cl}_2\text{):}$	Intensität	$^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H)}$
$\delta = -17,9 \text{ ppm (s)}$	2	---
$\delta = 2,3 \text{ ppm (d)}$	2	---
$\delta = 3,5 \text{ ppm (d)}$	2	---
$\delta = 6,9 \text{ ppm (d)}$	2	---
$\delta = 17,9 \text{ ppm (d)}$	1	151 Hz
$\delta = 24,0 \text{ ppm (s)}$	1	---

Die nicht angegebenen B-H-Kopplungen sind infolge Überlagerungen nicht genau zu ermitteln.

MS: $m/z = 225.1, (\text{M}^+)$

3.1.2. Darstellung von *nido*-1,2,4-Trichlorodecaboran (14) (II)

Methode b:

100 mg (0,82 mmol) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (I) werden im Glasdruckrohr unter Argon in 1,12 ml (12,3 mmol) Sulfurylchlorid aufgeschlämmt und anschließend mit 1,09 g (8,2 mmol) AlCl_3 versetzt.

Das Gemisch wird mit flüssigem Stickstoff auf $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, auf einen Restdruck von 1,5 Pa evakuiert und abgeschmolzen. Das Bombenrohr wird im Röhrenofen innerhalb 2 h auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, 3 Tage bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Spitze des Rohres wird nach Abkühlung mit flüssigem Stickstoff abgesprengt, so dass entstandener gasförmiger Chlorwasserstoff entweichen kann. Der braune Reaktionsrückstand wird mit Dichlormethan ausgespült, in einen 100 ml Schutzgaskolben überführt, bis zur Trockene eingengt und im Vakuum bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ von überschüssigem SO_2Cl_2 befreit.

Das Produkt wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, über einer G4-Fritte abgezogen und zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 nachgewaschen. Das Filtrat wird auf die Hälfte seines

ursprünglichen Volumens eingengt und erneut über eine G4-Fritte filtriert. Nach Auswaschen der Fritte mit CH_2Cl_2 wird das Filtrat bis zur Trockene eingengt, der Filtrerrückstand kann verworfen werden. Es bleibt ein weißer, amorpher Niederschlag zurück, der aus **(II)** besteht.

Ausbeute: 112 mg (0,5 mmol) = 60% der Theorie, bezogen auf $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ **(I)**

3.1.3. Darstellung von *nido*-1,2,4-Trichlorodecaboran (14) **(II)**

Methode c:

Eine Lösung von 70 mg (0,57 mmol) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ **(I)** und 300 mg (2,26 mmol) AlCl_3 in 20 ml Tetrachlorsilan (destilliert) wird im Dreihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr und aufgesetztem Rückflusskühler versehen ist, unter Argon auf 58 °C erwärmt.

In dieses Reaktionsgemisch wird über einen Zeitraum von einer Stunde Chlorgas eingeleitet, anschließend muss noch weitere 4 h bei gleicher Temperatur nachgerührt werden. Das überschüssige SiCl_4 wird im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen, der verbleibende Rückstand wird mehrfach mit heißem Dichlormethan versetzt, anschließend filtriert man den vereinigten Extrakt über eine G3-Fritte ab, der Rückstand kann verworfen werden.

Nach Einengen des Filtrats auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens wird vom entstandenen Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert und mehrmals mit CH_2Cl_2 nachgewaschen. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt, wobei ein aus weißem, amorphem Material bestehender Rückstand bestehend aus **(II)** anfällt.

Ausbeute: 92 mg (0,41 mmol) = 71,5% der Theorie, bezogen auf $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ **(I)**

3.1.4. Darstellung von *nido*-1,2,4-Trichlorodecaboran (14) (II)

Methode d:

In Anlehnung zur Methode c lässt sich (II) darstellen, indem man im Dreihalskolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr und aufgesetztem Trockenturm, 50 mg (0,41 mmol) $B_{10}H_{14}$ (I) mit 200 mg (1,56 mmol) $AlCl_3$ unter Argon in 20 ml Tetrachlorsilan löst.

Das Gemisch wird in einem Dewargefäß mittels einer Kältemischung auf $-35\text{ }^{\circ}C$ abgekühlt und über einen Zeitraum von 2 h mit Chlorgas gesättigt. Nach weiteren 2 Stunden Reaktionszeit ohne Chlorgaszugabe lässt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 24 h.

Anschließend zieht man das überschüssige $SiCl_4$ im Vakuum ab und extrahiert den verbleibenden braunen Rückstand mehrere Male mit heißem CH_2Cl_2 . Die vereinten Extrakte werden über eine G3-Fritte filtriert, der Rückstand kann nach mehrmaligem Auswaschen mit CH_2Cl_2 verworfen werden. Konzentriert man das Filtrat auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens auf, so fällt über einen Zeitraum von 4 h weiterer Niederschlag aus, der über eine G4-Fritte abfiltriert wird. Nach Auswaschen des Rückstandes und Einengen des Filtrates bis zur Trockene verbleibt ^{11}B -NMR-spektroskopisch reines (II) als farbloser Rückstand.

Ausbeute: 49,1 mg (0,22 mmol) = 53,1% der Theorie, bezogen auf $B_{10}H_{14}$ (I)

3.1.5. Darstellung von *nido*-1,2,4-Trichlorodecaboran (14) (II)

Methode e:

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler wird zu einer Suspension von 100 mg (0,82 mmol) $B_{10}H_{14}$ (I) in 15 ml Tetrachlorethan (destilliert) unter Argon 150 mg lewissaure aluminiumhaltiger Zeolith der Bezeichnung MCM 41 hinzugegeben.

Dieser Zeolith wurde entsprechend Abschnitt 5.2. aus Natriumaluminatlösung, Wasserglas und Templatlösung dargestellt, die Ausfällung erfolgte mit H_2SO_4 , wobei sich MCM 41 durch Polymerisation der Silicatanionen als hochviskoses Gel bildete.

In das auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzte Gemisch aus $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) und Zeolith in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ wird 2 h Chlorgas eingeleitet, anschließend zieht man das gesamte $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ im Vakuum bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ ab, nimmt den schmutzig weißen Rückstand in 30 ml CH_2Cl_2 auf und filtriert über eine G4-Fritte ab.

Der Frittenrückstand, der hauptsächlich aus abgetrenntem Zeolith besteht, wird mehrere Male mit CH_2Cl_2 nachgewaschen und anschließend verworfen, während das Filtrat nach dem Einengen bis zur Trockene als farbloses, ^{11}B -NMR-spektroskopisch reines (**II**) anfällt.

Ausbeute: 144 mg (0,64 mmol) = 77,8% der Theorie, bezogen auf $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**)

3.1.6. Darstellung von *nido*-1,2,4-Trichlorodecaboran (14) (**II**)

Methode f:

100 mg (0,82 mmol) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**) und 300 mg (1,85 mmol) Eisen-III-chlorid (sublimiert) werden in einem 100 ml Dreihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler versehen ist, unter Argon in 20 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan (destilliert) suspendiert. Das Gemisch wird auf $149\text{ }^\circ\text{C}$ (Siedetemperatur $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$) erhitzt, dann leitet man über einen Zeitraum von 4 h Chlorgas ein, hält die Temperatur für weitere 24 h auf $149\text{ }^\circ\text{C}$ und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab.

Das Produkt wird bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum vom überschüssigen $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ befreit, dann digeriert man den Rückstand mehrere Male mit ca. $50\text{ }^\circ\text{C}$ warmem CCl_4 (destilliert) und filtriert die gesammelten Extrakte über eine G4-Fritte ab. Dieser Vorgang muss dreimal wiederholt werden, um das im Rückstand vorliegende paramagnetische FeCl_3 , das eine ^{11}B -NMR-spektroskopische Charakterisierung verhindern würde, vollständig zu entfernen. Die vereinten, mehrmals mit warmem CCl_4 nachgewaschenen Filtrate werden im Vakuum bei

40 °C getrocknet, wobei ein farbloses Pulver zurückbleibt, das ^{11}B -NMR-spektroskopisch als **(II)** identifiziert werden kann.

Ausbeute: 104 mg (0,46 mmol) = 56% der Theorie, bezogen auf $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ **(I)**

3.2. Darstellung von *nido*-1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14) **(III)**

100 mg (0,82 mmol) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ **(I)** werden unter Argon mit 113 mg (0,85 mmol) AlCl_3 in einen Autoklaven mit Teflon-Einsatz (Leervolumen des Druckbehälters 35 ml) eingebracht, mit einem Überschuss von 5 ml Sulfurylchlorid (destilliert) aufgenommen und im Autoklaven, dessen Schraubgewinde mit einem Teflonband versehen ist, im Ölbad auf 80 °C erhitzt.

Nach 24 h Reaktionszeit wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Inhalt mit 20 ml CH_2Cl_2 aus dem Druckbehälter ausgespült und über eine G4-Fritte filtriert. Der Rückstand wird noch zweimal mit CH_2Cl_2 nachgewaschen, dann wird das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt, wobei ein farbloses ^{11}B -NMR-spektroskopisch reines Produkt anfällt.

Ausbeute: 166 mg (0,73 mmol) = 78% der Theorie, bezogen auf $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ **(I)**

Fp: 164 °C

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2)	Intensität	$^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$
$\delta = -17,9$ ppm (s)	2	---
$\delta = -1,8$ ppm (d)	4	---
$\delta = 3,2$ ppm (d)	2	---
$\delta = 24,0$ ppm (s)	2	---

3.3. Darstellung von *nido*-Pentachlorodecaboran (14) **(IV)**

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler versehen ist, werden 300 mg (2,46 mmol) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ **(I)** mit einem Überschuss von 984 mg (7,38 mmol) AlCl_3 unter Argon mit 100 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan (destilliert) versetzt. In die auf 120 °C

erhitzte Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 4 h Chlorgas eingeleitet, anschließend wird noch 20 h bei dieser Temperatur weitergerührt.

Nach beendeter Reaktion wird das gesamte Lösungsmittel im Vakuum bei einer Temperatur von 50 °C abgezogen. Der verbleibende braune Rückstand wird dreimal mit heißem CH₂Cl₂ versetzt, der vereinigte Extrakt über eine G3-Fritte abfiltriert. Der Frittenrückstand kann verworfen werden, während das Filtrat auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eingengt wird. Nach 24 h Standzeit wird der nachgefällte Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert und mit CH₂Cl₂ nachgewaschen. Das Filtrat enthält nach Aussage des ¹¹B-NMR-Spektrums reines (IV), das nach dem Einengen im Vakuum bis zur Trockene als farbloses Produkt ausfällt.

Ausbeute: 375 mg (1,27 mmol) = 51,8% der Theorie, bezogen auf B₁₀H₁₄ (I)

Fp: 176 °C

¹¹ B-NMR (CD ₂ Cl ₂)	Intensität	¹ J(¹¹ B ¹ H)
δ = -17,9 ppm (s)	2	---
δ = -1,8 ppm (d)	1	---
δ = 3,2 ppm (d)	2	---
δ = 6,0 ppm (d)	2	---
δ = 11,8 ppm (s)	1	---
δ = 24,0 ppm (s)	2	---

3.4. Darstellung von (2n) – *closo* – Nonachlorononaboran (9) (V)

3.4.1. Methode a:

2 g (16,4 mmol) B₁₀H₁₄ (I) sowie 5 g (37,5 mmol) AlCl₃ (doppelt sublimiert) werden unter Argon in einem 250 ml Schutzgaskolben mit 150 ml frisch destilliertem Tetrachlorethan versetzt. Die Lösung wird bei aufgesetztem Rückflusskühler auf 125 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt, die Reaktionsdauer beträgt 8 d.

Nach dem Abkühlen des Produktes bleibt eine zähflüssige hochviskose schwarze Flüssigkeit zurück. Das überschüssige $C_2H_2Cl_4$ wird im Ölpumpenvakuum bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ weitgehend entfernt, der verbleibende Rückstand in 200 ml Dichlormethan aufgenommen und unter Rückfluss 2 h erhitzt.

Diese dunkelbraune Lösung wird anschließend über einer G3-Fritte abfiltriert, den Rückstand wäscht man mehrere Male mit jeweils 20 ml CH_2Cl_2 nach. Die vereinigten Filtrate werden auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und nach einer Standzeit von etwa 4 h über einer G4-Fritte abgezogen, während der Rückstand verworfen werden kann.

Nach dreimaligem Auswaschen der G4-Fritte mit je 10 ml CH_2Cl_2 wird das Filtrat bis zur Trockene eingengt, in ein Bombenrohr überführt und bei einer Temperatur von $140\text{ }^\circ\text{C}$ über eine Brücke in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schutzgaskolben bei einem Druck von 1,5 Pa überführt. Das Sublimationsprodukt fällt in Form gelb-orangeroter Kristalle an, die in höheren Konzentrationen rot erscheinen, der Sublimationsrückstand wird verworfen.

Ausbeute: 3,98 g (9,6 mmol) = 55,7% der Theorie, bezogen auf $B_{10}H_{14}$ (I)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 60,2\text{ ppm (s)}$

3.4. Darstellung von (2n) – *closo* – Nonachlorononaboran (9) (V)

3.4.2. Methode b:

420 mg (4,33 mmol) fein pulverisiertes Hexachlorethan (sublimiert) werden mit 50 mg (0,41 mmol) $B_{10}H_{14}$ vermischt und in ein Glasbombenrohr eingefüllt.

Die Ausgangsstoffe werden mit flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, das Bombenrohr bis auf einen Restdruck von 1,5 Pa evakuiert und anschließend abgeschmolzen. Das Rohr wird zwei Tage auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und dann innerhalb 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Spitze des Bombenrohres, auf dessen Innenseite sich Kohlenstoff abgeschieden hat, wird nach Abkühlen auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgesprengt, es entweicht entstandenes gasförmiges Bortrichlorid. Der Inhalt wird mit 30 ml Dichlormethan herausgespült und in einen Schutzgaskolben überführt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei noch etwaig vorhandenes BCl_3 vom Produkt abgetrennt wird.

Den schwarzen Rückstand überführt man in ein Bombenrohr, evakuiert dieses bis auf einen Restdruck von 1,5 Pa und sublimiert das Rohprodukt im Kupferblock bei einer Temperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hierbei scheidet sich (**V**) in Form kleiner orangeroter Kristalle im kälteren Teil des Rohres ab; der Sublimationsrückstand, der vorwiegend aus Kohlenstoff besteht, kann verworfen werden.

Ausbeute: 65 mg (0,16 mmol) = 39% der Theorie, bezogen auf $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (**I**)

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 60,2\text{ ppm (s)}$

3.5. Darstellung von Iodwasserstoff

Ein 500 ml Dreihalskolben, versehen mit einem Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter, wird von einem Heizmantel umgeben. Der Ausgang des Rückflusskühlers führt zu zwei in Reihe geschalteten Kühlfallen, wobei die hintere Kühlfalle mit einem Paraffinöl enthaltenden Blasenähler verbunden ist, alle Schiffe sind mit Apiezon gefettet.

Die erste Kühlfalle, die direkt mit dem Rückflusskühler verbunden ist, wird mit einem Eisbad gekühlt, während die zweite Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten wird. Sie dient dazu, den bei der Reaktion entstehenden Iodwasserstoff auszufrieren. Die gesamte Reaktionsapparatur wird vor Beginn der Umsetzung mehrere Stunden mit vorgetrocknetem Stickstoff gespült, um Restfeuchtigkeit zu entfernen.

Im Dreihalskolben werden 50 ml 1,2,3,4 - Tetrahydronaphthalin vorgelegt und bis zum Sieden erhitzt, während eine Lösung von 2,56 g (0,01 mol) Iod in 100 ml des gleichen Kohlenwasserstoffs im Tropftrichter vorgelegt wird. Das Iodwasserstoffgas, welches durch Eintropfen der Iod enthaltenden Lösung in das siedende Tetralin entsteht, wird mittels des

getrockneten Argonstroms aus dem Reaktionskolben durch die Apparatur in die mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle geleitet und auskondensiert. Die Tropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, dass ständig eine leichte Rotfärbung der vorgelegten Lösung bestehen bleibt.

Nach dem Zutropfen der gesamten Iodlösung wird der Inhalt des Dreihalskolbens noch etwa eine Stunde am Sieden gehalten, um zu gewährleisten, dass die Reaktion vollständig verläuft. Das so erhaltene Iodwasserstoffgas wird in eine Gasampulle umkondensiert und unter flüssigem Stickstoff aufbewahrt.

Ausbeute: 2,3 g (0,018 mol) = 90% der Theorie, bezogen auf I₂

3.6. Darstellung von [ⁿBu₄N]₂[B₉Cl₉] (**IX a**)

87 mg (0,426 mmol) B₉Cl₉ (**V**) und 314,94 mg (0,852 mmol) (ⁿBu₄N)I werden jeweils in 5 ml Dichlormethan (destilliert) unter Schutzgas gelöst. Die (ⁿBu₄N)I - Lösung wird bei Raumtemperatur langsam mit der B₉Cl₉ - Lösung versetzt, wobei sich die Farbe durch bei der Umsetzung entstehendem Iod langsam von orangerot nach tiefviolett verändert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend noch 48 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, wobei gleichzeitig der größte Teil des bei der Reaktion entstandenen Iods entfernt wird. Letzte Iodspuren werden durch mehrmaliges Auswaschen mit n-Hexan (absolutiert) extrahiert, das so erhaltene Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet, wobei ein farbloses Pulver zurückbleibt, das ¹¹B-NMR-spektroskopisch als (**IX a**) charakterisiert wurde.

Ausbeute: 368,6 mg (0,41 mmol) = 94% der Theorie, bezogen auf B₉Cl₉ (**V**)

¹¹ B-NMR (CD ₂ Cl ₂):	Intensität
δ = - 3,1 ppm (s)	2
δ = 2,0 ppm (s)	1

3.7. Darstellung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{B}_9\text{Cl}_9]$ (**IX b**)

237 mg (0,57 mmol) B_9Cl_9 (**V**) und 526 mg (1,14 mmol) Ph_4PI werden jeweils in 20 ml Dichlormethan gelöst. Dann gibt man die Ph_4PI - Lösung bei Raumtemperatur unter starkem Rühren langsam zur B_9Cl_9 - Lösung hinzu. Dabei verfärbt sich die anfangs orangerote Lösung durch Ausscheidung von elementarem Iod rasch tiefviolett.

Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man noch 48 h bei Raumtemperatur rühren, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das ausgeschiedene Iod kann ebenfalls im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt werden. Letzte Iodspuren können aus dem Rohprodukt durch mehrmaliges Extrahieren mit n-Hexan (absolutiert) abgetrennt werden, der Rückstand wird dann im Vakuum getrocknet, wobei ein farbloses Pulver zurückbleibt, das mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie als reines (**IX b**) identifiziert wird.

Ausbeute: 593 mg (0,54 mmol) = 95% der Theorie, bezogen auf B_9Cl_9 (**V**)

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2):	Intensität
$\delta = -4,0$ ppm (s)	2
$\delta = 0,9$ ppm (s)	1

3.8.a Darstellung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{B}_9\text{Cl}_9]^+$ (VI a)

3.8.1. Methode a:

76 mg (0,183 mmol) B_9Cl_9 (V) und 84,2 mg (0,183 mmol) Ph_4PI werden jeweils in 20 ml Dichlormethan gelöst. Die Ph_4PI - Lösung wird langsam zur B_9Cl_9 - Lösung hinzugegeben, wobei sich durch Ausscheidung von Iod die Farbe der Lösung von orangerot nach tiefviolett verändert. Um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten, wird anschließend noch 20 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach beendeter Umsetzung wird das Lösungsmittel mit dem Großteil des ausgeschiedenen Iods im Vakuum abgezogen, wobei letzte noch vorhandene Spuren von Iod durch mehrmaliges Auswaschen mit absolutiertem n-Hexan entfernt werden. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet, es bleibt ein braunes Produkt zurück, das mittels ESR-Spektroskopie als (VI a) charakterisiert wird.

Ausbeute: 130 mg (0,172 mmol) = 94% der Theorie, bezogen auf B_9Cl_9 (V)

3.8.b Darstellung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{B}_9\text{Cl}_9]^+$ (VI a)

3.8.2. Methode b:

188 mg (0,17 mmol) $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{B}_9\text{Cl}_9$ (IX b) und 71 mg (0,17 mmol) B_9Cl_9 (V) werden in jeweils 20 ml Dichlormethan gelöst. Dann gibt man die $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{B}_9\text{Cl}_9]$ - Lösung langsam zur B_9Cl_9 - Lösung hinzu, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches von anfangs orangerot nach rot verändert.

Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man noch 20 h bei Raumtemperatur rühren und zieht anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab, wobei das durch Komproportionierung

entstandene (VI a) in Form eines braunen Pulvers anfällt, das ESR-spektroskopisch charakterisiert werden kann.

Ausbeute: 174 mg (0,291 mmol) = 86% der Theorie, bezogen auf B_9Cl_9 / $[Ph_4P]_2[B_9Cl_9]$

3.9. Darstellung von $H_2B_9Cl_9$ (XI)

Der zur Synthese benötigte Iodwasserstoff wird entsprechend nach der in Abschnitt 3.5. beschriebenen Methode aus einer Lösung von Iod in Tetrahydronaphthalin dargestellt. Jedoch wird der Iodwasserstoff nicht in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten zweiten Kühlfalle ausgefroren, sondern man leitet das Gas direkt in eine CH_2Cl_2 -Lösung von B_9Cl_9 (V).

Die Apparatur zur Iodwasserstoffsynthese ist über ein Gaseinleitungsrohr mit Hahn mit einem 50 ml Dreihalskolben verbunden. Weiterhin ist der Kolben bestückt mit einem Gasableitungsrohr, das zu einem mit Paraffin gefüllten Gasblasenzähler führt. Der bei der nach obiger Methode dargestellte Iodwasserstoff wird mit Hilfe eines konstanten Argonstromes als Trägergas durch die Lösung von 50 mg (0,12 mmol) (V) in 30 ml Dichlormethan geleitet. Die Geschwindigkeit des HI / Argongasstromes wird auf etwa eine Blase / 2 sec eingestellt, um den Austrag von ungenutzt durch die Lösung strömendem HI zu minimieren, wobei die Gesamtmenge des bei der Reaktion dargestellten Iodwasserstoffs ungefähr 10 mmol HI beträgt.

Mit fortdauernder Reaktionszeit ändert die Lösung die Farbe von orangerot nach tiefrot/violett, was von dem bei der Umsetzung entstehendem Iod herrührt. Gleichzeitig fällt langsam ein voluminöser weißer Niederschlag aus, der aus reinem, in CH_2Cl_2 unlöslichem (XI) besteht.

Nach abgeschlossener Reaktion lässt man die Reaktionsmischung noch 24 h in der Kälte stehen, zieht den Niederschlag über eine G4-Fritte ab und wäscht den Rückstand dreimal mit jeweils 5 ml CH_2Cl_2 nach, das gereinigte Produkt wird anschließend im Vakuum getrocknet, wobei ein weißes amorphes Pulver zurückbleibt, das ^{11}B -NMR-spektroskopisch, in CH_3CN gelöst, als reines (XI) identifiziert werden kann.

Ausbeute: 42,8 mg (0,10 mmol) = 86% der Theorie, bezogen auf B_9Cl_9 (V)

^{11}B -NMR (CD_3CN):	Intensität
$\delta = -0,7$ ppm (s)	2
$\delta = 4,4$ ppm (s)	1

3.10. Darstellung von $[Cp_2Co(III)]B_9Cl_9$ (VIII)

175 mg (0,42 mmol) B_9Cl_9 (V) sowie 79,5 mg (0,42 mmol) Cobaltocen werden jeweils in 20 ml Dichlorethan gelöst. Nun tropft man die Cobaltocenlösung langsam zur B_9Cl_9 -Lösung, wobei ein voluminöser schmutzigweißer Niederschlag ausfällt.

Nach vollständiger Zugabe lässt man noch 2 h bei Raumtemperatur rühren, um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten und filtriert anschließend über eine G4-Fritte ab. Der Niederschlag wird mehrmals mit Dichlormethan nachgewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte sowohl durch magnetische Messungen wie auch über ESR-Spektroskopie als (VIII) charakterisiert werden.

Ausbeute: 249,2 mg (0,41 mmol) = 98% der Theorie, bezogen auf B_9Cl_9 (V)

Elementaranalyse: $C_{10}H_{10}B_9Cl_9Co \cdot CH_2Cl_2$ (689,8 g/mol)

berechnet:	C 19,14 %	H 1,74 %	Cl 56,61 %
gefunden:	C 19,01 %	H 1,51 %	Cl 56,56 %

3.11. Darstellung von $[Cp_2Fe(III)]B_9Cl_9$ (VII)

168 mg (0,40 mmol) B_9Cl_9 (V) sowie 75,1 mg (0,40 mmol) Ferrocen werden jeweils in 20 ml Dichlormethan gelöst. Die Ferrocenlösung tropft man nun langsam zur B_9Cl_9 -Lösung hinzu, wobei ein voluminöser grüner Niederschlag ausfällt. Nach vollständiger Zugabe lässt man noch 2 h bei Raumtemperatur rühren, um vollständige Umsetzung zu gewährleisten.

Der Niederschlag wird über eine G4-Fritte abfiltriert, mehrere Male mit Dichlormethan nachgewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte sowohl durch magnetische Messungen wie auch durch ESR-Spektroskopie als (VII) charakterisiert werden.

Ausbeute: 221,7 mg (0,37 mmol) = 92% der Theorie, bezogen auf B₉Cl₉ (V)

Elementaranalyse: C₁₀H₁₀B₉Cl₉Fe (601,8 g/mol)

berechnet:	C 19,95 %	H 1,66 %	Cl 53,09 %
gefunden:	C 19,60 %	H 1,63 %	Cl 52,81 %

VI. Anhang

1. Abkürzungen

Abb.:	Abbildung	HOMO:	höchstes besetztes Orbital
B:	Magnetische Induktion	I:	Kernspin
ⁿ Bu:	n-Butyl	IR:	Infrarot
bzw.:	beziehungsweise	j:	Kopplungskonstante
cgs:	Zentimeter-Gramm-Sekunde	L:	Ligand
Cp:	Cyclopentadienyl	K:	Kelvin
CV:	Cyclische Voltammetrie	K _S :	Säurekonstante
d:	Dublett	lat.:	lateinisch
dsd:	Diamond-square-diamond	LUMO:	niedrigstes unbe- setztes Orbital
d.h.:	das heißt	MAS:	magic angle spinning
d. Th.:	der Theorie	Me	Methyl
e:	Elementarladung	m _e :	Elektronenmasse
E ^{1/2} :	Halbstufenpotential	MHz:	Megahertz
ELF:	Elektronen-Lokalisierungs-Funktion	min.:	Minute
emu:	electromagnetic unit	MO:	Molekülorbital
ESR:	Elektronenspinresonanz	MS:	Massenspektro- metrie
Et:	Ethyl	nat.:	natürlich
Ether:	Diethylether	NMR:	Kernmagnetische Resonanz
eV:	Elektronenvolt	v _{rot} :	Rotationsfrequenz
Fc:	Ferrocen	γ:	gyromagnetisches Verhältnis
Gl:	Gleichung		
gr.:	griechisch		
h:	Stunde		
Pa:	Pascal		
Δ:	Differenz		
Ph:	Phenyl		
r _B :	Bohrscher Radius		
s:	Singulett		
sec.:	Sekunde		
Tab.:	Tabelle		
TBAPF:	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat		
T _C :	Curie-Temperatur		
THF:	Tetrahydrofuran		
t:	Triplett		
UV:	Ultraviolett		
z.B.:	zum Beispiel		
2e-3z:	Zweielektronen-Dreizentren		
2e-2z:	Zweielektronen-Zweizentren		
δ:	chemische Verschiebung		
μ _{mag} :	magnetisches Moment		

μ_R : relative magnetische Permeabilität
 χ : magnetische Suszeptibilität

2. Formelverzeichnis

- I** *nido* - Decaboran (14), $B_{10}H_{14}$
- II** *nido* - 1,2,3-Trichlorodecaboran (14), $1,2,3-Cl_3B_{10}H_{11}$
- III** *nido* - 1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14), $1,2,3,4-Cl_4B_{10}H_{10}$
- IV** *nido* - 1,2,3,4,5-Pentachlorodecaboran (14), $1,2,3,4,5-Cl_5B_{10}H_9$
- V** $(2n) - closo$ - Nonachlorononaboran (14), B_9Cl_9
- VI** $(2n+1) - closo$ - Nonachlorononaboranat (1-), $[B_9Cl_9]^-$
a: Tetra-ⁿbutylammoniumsalz
b: Tetraphenylphosphoniumsalz
- VII** $(2n+1) - closo$ - Nonachlorononaboranat (1-), $[Cp_2Fe(III)]B_9Cl_9$
Ferrociniumsalz
- VIII** $(2n+1) - closo$ - Nonachlorononaboranat (1-), $[Cp_2Co(III)]B_9Cl_9$
Cobaltociniumsalz
- IX** $(2n+2) - closo$ - Nonachlorononaboranat (2-), $[B_9Cl_9]^{2-}$
a: Tetra-ⁿbutylammoniumsalz
b: Tetraphenylphosphoniumsalz
- X** $(2n+1) - closo$ - Monohydrnonachlorononaboran (10), $[HB_9Cl_9]^+$
- XI** $(2n+2) - closo$ - Dihydrnonachlorononaboran (11), $H_2B_9Cl_9$
- XII** $(2n+2) - closo$ - Monohydrnonachlorononaboranat (1-), $[HB_9Cl_9]^-$

VII. Literaturverzeichnis

- [1] A. Stock, K. Friederici, O. Preiss
Ber. Dtsch. Chem. Ges., **45**, (1913), 3353
- [2] A. Stock
Hydrides of Boron and Silicon
Cornell University Press, Ithaca, (1933)
- [3] G. Süß-Fink
Chemie in unserer Zeit, **3**, (1986), 90
- [4] W. N. Lipscomb
Angew. Chem., **89**, (1977), 685
- [5] J. A. Morrison
Chem. Rev., **91**, (1991), 35
- [6] R. M. Kabbani, E. H. Wong
J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1978), 462
- [7] G. F. Lanthier, A. G. Massey
J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, (1970), 1807
- [8] F. Stitt
J. Chem. Phys., **8**, (1940), 981
- [9] H. C. Longuet-Higgins
J. Chem. Phys., **46**, (1949), 268

- [10] Hollemann/Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
91. – 100. Auflage, (1985), Walter de Gruyter, 825
- [11] James E. Huheey
Anorganische Chemie
(1988), Walter de Gruyter, 802
- [12] W. N. Lipscomb
Boron Hydrides
(1963), W. A. Benjamin Inc., New York
- [13] K. Wade
The Key to Cluster Shapes
Chem. Brit., **11**, (1975), 177
- [14] R. W. Rudolph
Acc. Chem. Res., **9**, (1976), 446
- [15] H. C. Miller, N. E. Miller, L. E. Muettterties
J. Amer. Chem. Soc., **85**, (1963), 3885
- [16] G. B. Dunks, K. P. Ordonez
J. Amer. Chem. Soc., **100**, (1978), 2555
- [17] Gmelin
Borverbindungen, **54**, (1983), 129
- [18] R. A. Geanangel, H. D. Johnson, S. G. Shore
Inorg. Chem., **10**, (1971), 2363
- [19] R. A. Geanangel, S. G. Shore
J. Am. Chem. Soc., **89**, (1967), 6771

- [20] S. Söylemez
Dissertation, Universität Stuttgart, (1994)
- [21] R. C. Weast
CRC Handbook of Chemistry and Physics
64th. Edition, (1983-1984), C. R. C. Press. Inc., Boca Raton, Florida, (1984)
- [22] J. C. Kasper, C. M. Lucht, D. Harker
J. Am. Chem. Soc., **70**, (1948), 881
- [23] A. Tippe, W. Hamilton
Inorg. Chem., **8**, (1969), 464
- [24] J. N. Schoolery
Disc. Faraday Soc., **19**, (1955), 215
- [25] R. Schaeffer, J. N. Schoolery, R. Jones
J. Am. Chem. Soc., **80**, (1958), 2670
- [26] G. A. Guter, G. W. Schaeffer
J. Am. Chem. Soc., **78**, (1956), 3546
- [27] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb
J. Chem. Phys., **37**, (1962), 2872
- [28] W. N. Lipscomb
Boron Hydrides, New York-Amsterdam, (1963), 179
- [29] R. L. Williams, I. Dunstan, N. J. Blay
J. Chem. Soc., (1960), 5006
- [30] N. Y. Blay, H. Williams, R. L. Williams
J. Chem. Soc., (1960), 424

- [31] N. Y. Blay, I. Dunstan, R. L. Williams
J. Chem. Soc., (1960), 430
- [32] I. Dunstan, R. L. Williams, N. J. Blay
J. Chem. Soc., (1962), 5012
- [33] J. Plesek, B. Stibr, S. Hermanek
Collect. Czech. Chem. Comm., **31**, (1966), 4744
- [34] K. Vaas
Dissertation, Universität Stuttgart, (1999)
- [35] M. F. Hawthorne, I. J. Mavunkal, G. B. Knobler
J. Am. Chem. Soc., **114**, (1992), 4427
- [36] N. N. Greenwood, H. H. Morris
Mellor's Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry
Vol. 5, Supplement 2, Chapter 24, Longmans, London, (1974)
- [37] R. Schaeffer
J. Amer. Chem. Soc., **79**, (1957), 1006
- [38] I. Dunstan, J.V. Griffiths
J. Chem. Soc., (1962), 1344
- [39] B. M. Graybill, A. R. Pittochelli, M. F. Hawthorne
Inorg. Chem., **1**, (1962), 622
- [40] J. Reddy, W. N. Lipscomb
J. Chem. Phys., **81**, (1959), 610
- [41] J. Reddy, W. N. Lipscomb
J. Amer. Chem. Soc., **81**, (1959), 754

- [42] D. E. Sands, A. Zalkin
Acta Cryst., **15**, (1962), 410
- [43] F. E. Wang, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb
J. Amer. Chem. Soc., **83**, (1961), 491
- [44] F. E. Wang, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb
J. Chem Phys., **35**, (1961), 1335
- [45] R. Kellner
Dissertation, Universität Stuttgart, (1999)
- [46] E. L. Muetterties
Inorg. Chem., **2**, (1963), 647
- [47] R. F. Sprecher, B. E. Aufderheide, G. W. Luther, J. C. Carter
J. Am. Chem. Soc., **96**, (1974), 4404
- [48] L. Puppe
Chemie in unserer Zeit, **20**, (1986), 117
- [49] C. Dartt, M. E. Davis
Catal. Today, **19**, (1994), 151
- [50] P. B. Venuto, P. S. Landis
Adv. Catal., **18**, (1968), 259
- [51] C. T. Kresge, M. E. Leonovicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck
Nature, **359**, (1992), 710
- [52] R. M. Barrer
Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves
(1978), 4973, Academic Press, London, New York, San Francisco

- [53] US Patent 5334368, 02. August 1994
Mobil Oil Corp. (Erf.: J. S. Beck, K. D. Schmitt, J. C. Vartuli)
- [54] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis
Microporous Mater., **2**, (1993), 17
- [55] N. N. Greenwood
in H. W. Roesky (Ed.)
Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements,
Elsevier, Amsterdam, (1989), 49
- [56] M. E. O'Neill, K. Wade
Inorg. Chem., **21**, (1982), 464
- [57] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb
J. Chem. Phys., **22**, (1954), 989
- [58] Gmelin
3rd Supplement, 1, (1987), 178, 8thEd.
- [59] M. E. O'Neill, K. Wade
Polyhedron, **2**, (1983), 963
- [60] R. E. Mulvey, M. E. O'Neill, K. Wade, R. Snaith
Polyhedron, **5**, (1986), 1437
- [61] A. G. Massey, D. D. Urch
Nature, **204**, (1964), 877
- [62] J. Kane, A. G. Massey
J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, (1971), 1195
- [63] M. B. Hursthouse, J. Kane, A. G. Massey
Nature, **228**, (1970), 659

- [64] E. H. Wong
Inorg. Chem., **20**, (1981), 1300
- [65] Gmelin
4thSupplement 1b, (1996), 8th Ed.
- [66] E. H. Wong, R. M. Kabbani
Inorg. Chem., **25**, (1980), 451
- [67] T. Davon, J. A. Morrison
Inorg. Chem., **25**, (1986), 2366
- [68] L. D. Guggenberger, E. L. Muetterties
J. Am. Chem. Soc., **98**, (1976), 7221
- [69] R. B. King
Inorg. Chim. Acta, **49**, (1981), 237
- [70] B. M. Gimarc, J. J. Ott
Inorg. Chem., **25**, (1986), 2708
- [71] D. M. P. Mingos, R. L. Johnston
Polyhedron, **7**, (1988), 2437
- [72] R. Kellner, N. Berger, R. Stöckle, K. Vaas, S. Söylemez, A. Pfitzner, H. Binder,
W. Hönle, Y. Grin, A. Burkhardt, M. Schultheiss, U. Wedig, H. G. von Schnering,
H. Borrmann, A. Simon
Adv. in Boron Chem., (1997), 38
- [73] B. F. Chmelka, J. W. Zwanziger
NMR-Principles and Progress
Springer-Verlag, **33**, (1994), 79

- [74] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades
Nature, **182**, (1958), 1659
- [75] I. J. Lowe
Phys. Rev. Lett., **2**, (1959), 285
- [76] M. M. Maricq, J. S. Wanhg
J. Chem. Phys., **70**, (1979), 3300
- [77] W. Bowden
J. Electrochem. Soc., **129**, (1982), 1249
- [78] A. R. West
Grundlagen der Festkörperchemie
V. C. H. Verlagsgesellschaft mbH, (1992)
- [79] P. W. Atkins
Physikalische Chemie
V. C. H. Verlagsgesellschaft mbH, (1990)
- [80] J. R. Christman
Festkörperphysik, 2. Auflage
(1995), R. Oldenbourg Verlag GmbH, München
- [81] A. Guinier, R. Jullien
Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern
(1992), Carl Hauser Verlag, München, Wien
- [82] C. Gerthsen
Physik
(1995), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg

- [83] O. Kahn
Molecular Magnetism
(1993), Verlag Chemie, New York
- [84] R. K. Harris
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
(1986), Longman Scientific & Technical
- [85] T. Mennekes
Dissertation, Technische Hochschule Aachen, (1992)
- [86] A. Neu, T. Mennekes, U. Englert, P. Paetzold, M. Hofmann, P. von Rague Schleyer
Angew. Chem., **109**, (1997), 2211
- [87] W. Preetz, A. Heinrich, J. Thesing
Z. Naturforsch., B, **43**, (1988), 1319
- [88] W. Hönle, Y. Grin, A. Burkhardt, U. Wedig, M. Schultheiss, H. G. von Schnering,
R. Kellner, H. Binder
J. Solid. State Chem., **133**, (1997), 59
- [89] M. Schütze
Angew. Chem., **70**, (1958), 697
- [90] D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, D.R. Perrin
Purification of Laboratory Chemicals, 2nd Ed.
Pergamon Press, New York, (1980)
- [91] H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, W. Kaim,
U. Wedig, W. Hönle, H.G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt
Z. Anorg. Allg. Chem., **625**, (1999), 1638

- [92] H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Höhle, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiss, R.K. Kremer, H.G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt
Z. Anorg. Allg. Chem., **625**, (1999), 1059
- [93] W.H. Knoth, H.C. Miller, D.C. England, G.W. Parshall, E.L. Muetterties
J. Chem. Soc., **84**, (1962), 1056
- [94] A.R. Pitochelli, M.F. Hawthorne
J. Am. Chem. Soc., **84**, (1960), 3228
- [95] W.H. Knoth, J.C. Sauer, H.C. Miller, E.C. Muetterties
J. Am. Chem. Soc., **86**, (1964), 115
- [96] J.M. Makhlof, W.V. Hough, G.T. Hefferan
Inorg. Chem., **6**, (1967), 1196
- [97] J.B. Leach, M.A. Toft, F.L. Himpsl, S.G. Shore
J. Am. Chem. Soc., **103**, (1981), 988
- [98] M.A. Toft, J.B. Leach, F.L. Himpsl, S.G. Shore
Inorg. Chem., **21**, (1988), 1952
- [99] C.E. Housecraft, R. Snaith, K. Moss, R.E. Mulvey, M.E. O'Neill, K. Wade
Polyhedron, **4**, (1985), 1875
- [100] R.E. Mulvey, M.E. O'Neill, K. Wade, R. Snaith
Polyhedron, **5**, (1986), 1437
- [101] S. Hermanek, D. Hnyk, Z. Havlas
J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1989), 1859

