

**Regioselektive elektrophile Substitution von Decaboran B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>**  
**Darstellung und Reaktionsverhalten von B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> und H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>**

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-<sup>11</sup>B-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

<b>I. Einleitung</b>	5
<b>II. Theoretischer Teil</b>	7
<b>1. Struktur und Bindungsverhältnisse in Boranen</b>	8
<b>2. Die Wadeschen Regeln</b>	14
<b>3. Magnetische Eigenschaften von Molekülen</b>	18
3.1. Die magnetische Suszeptibilität	18
3.2. Atomistische Deutung der magnetischen Suszeptibilität	19
3.3. Diamagnetismus und Paramagnetismus	20
<b>4. <i>nido</i> - Decaboran(14), B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (I)</b>	22
4.1. Darstellung	22
4.2. Physikalische Eigenschaften	23
4.2.1. Kristallstruktur	23
4.2.2. <sup>11</sup> B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> (I)	24
4.3. Chemische Eigenschaften von B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> (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

<b>5. Regioselektive Chlorierung von <i>nido</i> - Decaboran (14) (I)</b>	38
<b>5.1. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,4-Trichlorodecaboran (14),     1,2,4-Cl<sub>3</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (II)</b>	39
5.1.1. <sup>11</sup> B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von (II)	43
5.1.2. Massenspektrometrische Charakterisierung von (II)	45
<b>5.2. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14),     1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (III)</b>	47
5.2.1. <sup>11</sup> B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von (III)	48
<b>5.3. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,3,4,5-Pentachlorodecaboran (14),     1,2,3,4,5-Cl<sub>5</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> (IV)</b>	51
5.3.1. <sup>11</sup> B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von (IV)	52
<b>5.4. Diskussion der <sup>11</sup>B-NMR-Daten der Tetrahalogenide     1,2,3,4-X<sub>4</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> ( X = Cl, Br, I )</b>	55
<b>6. (2n+2) – <i>closo</i> – Nonahydrnonaborat (2-) [B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> und   seine Derivate</b>	58
<b>7. Perhalogenierte (2n) – <i>closo</i> – B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> - Cluster ( X = Cl, Br, I )</b>	62
<b>7.1. Darstellung von (2n) – <i>closo</i> - Nonachlorononaboran (9), B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (V)</b>	64
7.1.1. <sup>11</sup> B-NMR-spektroskopisch Charakterisierung von (V)	64
7.1.2. MAS- <sup>11</sup> B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von (V)	70
7.1.3. Massenspektrometrische Charakterisierung von (V)	73
7.1.4. Cyclovoltammetrische Charakterisierung von (V)	76
<b>7.2. Darstellung des Radikalanions (2n+1) – <i>closo</i> – Nonachloronona-     borat (1-) [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>·-</sup> (VI)</b>	81
7.2.1. ESR-spektroskopische Charakterisierung von (VI)	83
7.2.2. Magnetisches Verhalten von [Cp <sub>2</sub> Fe(III)][B <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> ] (VII)	87
7.2.3. Magnetisches Verhalten von [Cp <sub>2</sub> Co(III)][B <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> ] (VIII)	99
<b>7.3. Darstellung von (2n+2) - <i>closo</i> - Nonachlorononaborat (2-)     [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> (IX)</b>	105
7.3.1. <sup>11</sup> 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. $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung von (XI)	112
7.5.2. $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung von (XI)	114
7.5.3. Massenspektrometrische Charakterisierung von (XI)	118
<b>III. Zusammenfassung</b>	121
<b>IV. Summary</b>	128
<b>V. Experimenteller Teil</b>	135
<b>1. Allgemeine Arbeitsbedingungen</b>	135
1.1. <i>nido</i> - Decaboran (14) (I)	135
1.2. Autoklaven	135
1.3. Glasdruckrohre	136
<b>2. Charakterisierungsmethoden</b>	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- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie	138

<b>3. Präparative Vorschriften</b>	139
<b>3.1. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,4-Trichlorodecaboran (10) (II)</b>	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
<b>3.2. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14) (III)</b>	144
<b>3.3. Darstellung von <i>nido</i> - 1,2,3,4,5-Pentachlorodecaboran (14) (IV)</b>	144
<b>3.4. Darstellung von (2n) – <i>closo</i> - Nonachlorononaboran (9) (V)</b>	145
3.4.1. Methode a	145
3.4.2. Methode b	146
<b>3.5. Darstellung von Iodwasserstoff</b>	147
<b>3.6. Darstellung von [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (XIII)</b>	148
<b>3.7. Darstellung von [Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (XIV)</b>	149
<b>3.8. Darstellung von [Ph<sub>4</sub>P][B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (XV)</b>	150
3.8.1. Methode a	150
3.8.2. Methode b	150
<b>3.9. Darstellung von H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (XI)</b>	151
<b>3.10. Darstellung von [Cp<sub>2</sub>Co(III)][B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (VIII)</b>	152
<b>3.11. Darstellung von [Cp<sub>2</sub>Fe(III)][B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (VII)</b>	152
<b>VI. Anhang</b>	154
<b>1. Abkürzungen</b>	154
<b>2. Formelverzeichnis</b>	155
<b>VII. Literaturverzeichnis</b>	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.<sup>[1,2]</sup>

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.<sup>[3]</sup>

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.<sup>[4]</sup>

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 B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (**I**) dargestellt werden konnte. Diese Verbindungen wurden sowohl massenspektrometrisch wie auch <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch charakterisiert, wobei sich zeigte, dass die Geometrie des B<sub>10</sub> -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.<sup>[5-7]</sup>

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  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch,  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch sowie cyclovoltammetrisch charakterisiert wurde. Röntgenstrukturuntersuchungen an den genannten *closo*- $\text{B}_9$ -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  $\text{B}_6$ -Oktaeder in einigen kristallinen Boriden und das  $\text{B}_{12}$ -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,<sup>[8]</sup> wonach Longuett-Higgins 1943 erstmals die BHB – Dreizentren–H-Brückenbindung postulierte.<sup>[9]</sup>

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 ).

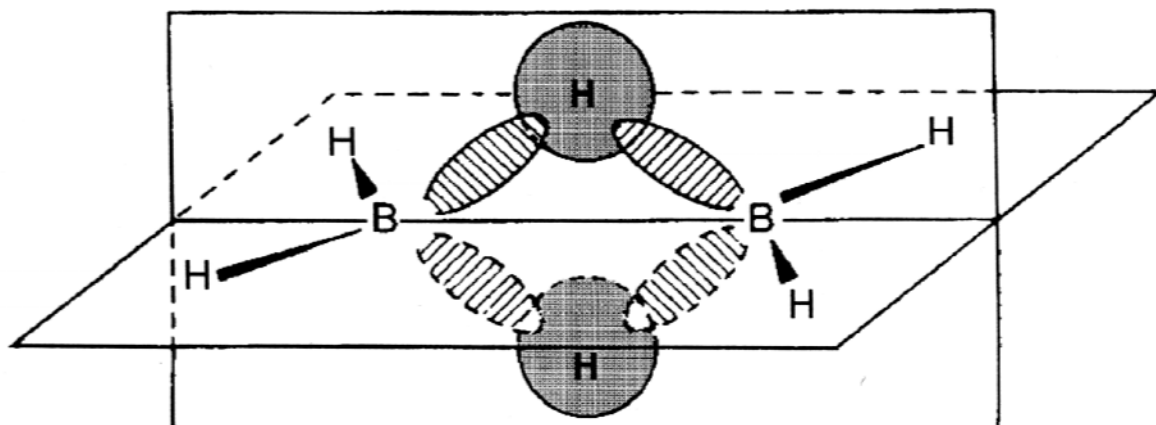


Abb. 1: Bindungsverhältnisse in Diboran,  $B_2H_6$

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:

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

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

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

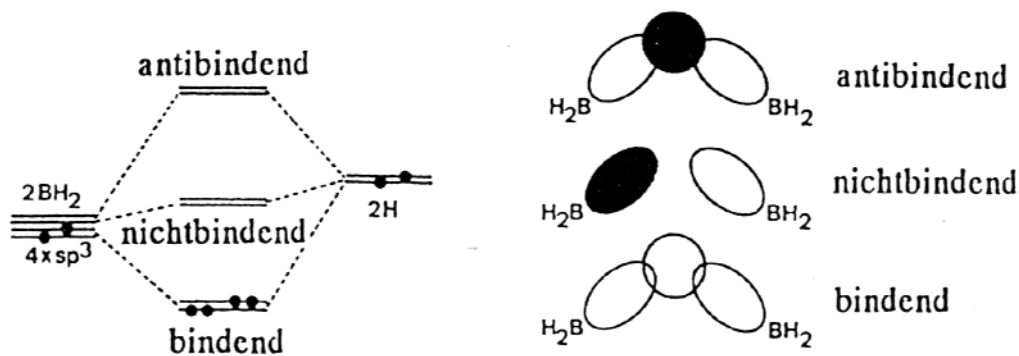


Abb. 2: Qualitatives Energieniveaudiagramm für eine BHB-Brückenbindung ( links ) sowie der Darstellung der dazugehörigen Atomorbitalüberlappung ( rechts )

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.<sup>[11]</sup>

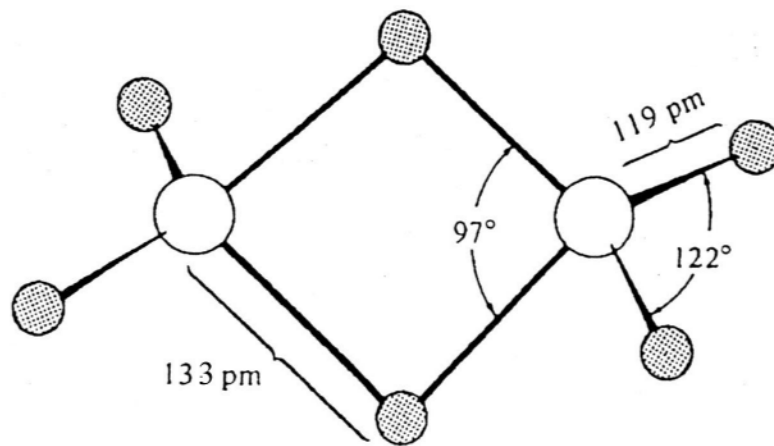


Abb. 3: Molekülstruktur von Diboran,  $B_2H_6$

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.<sup>[10]</sup>

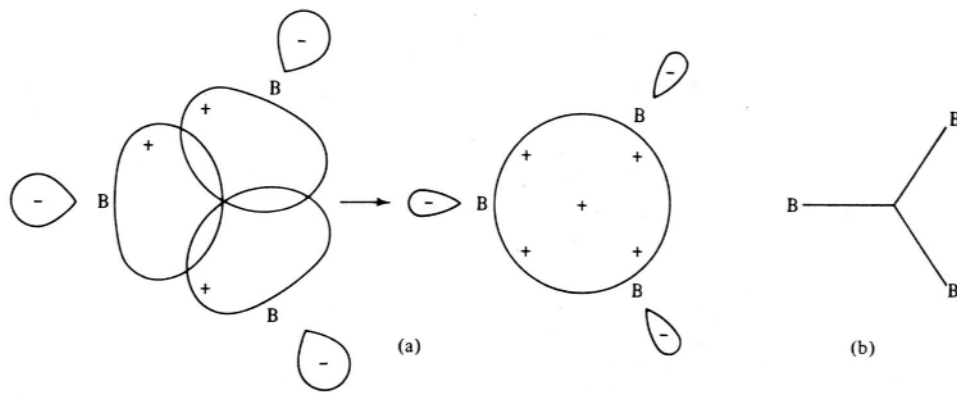


Abb. 4: geschlossene Zweielektronen-Dreizentren – BBB - Bindung  
( a: Bildung aus drei Boratomorbitalen; b: vereinfachte Darstellung )

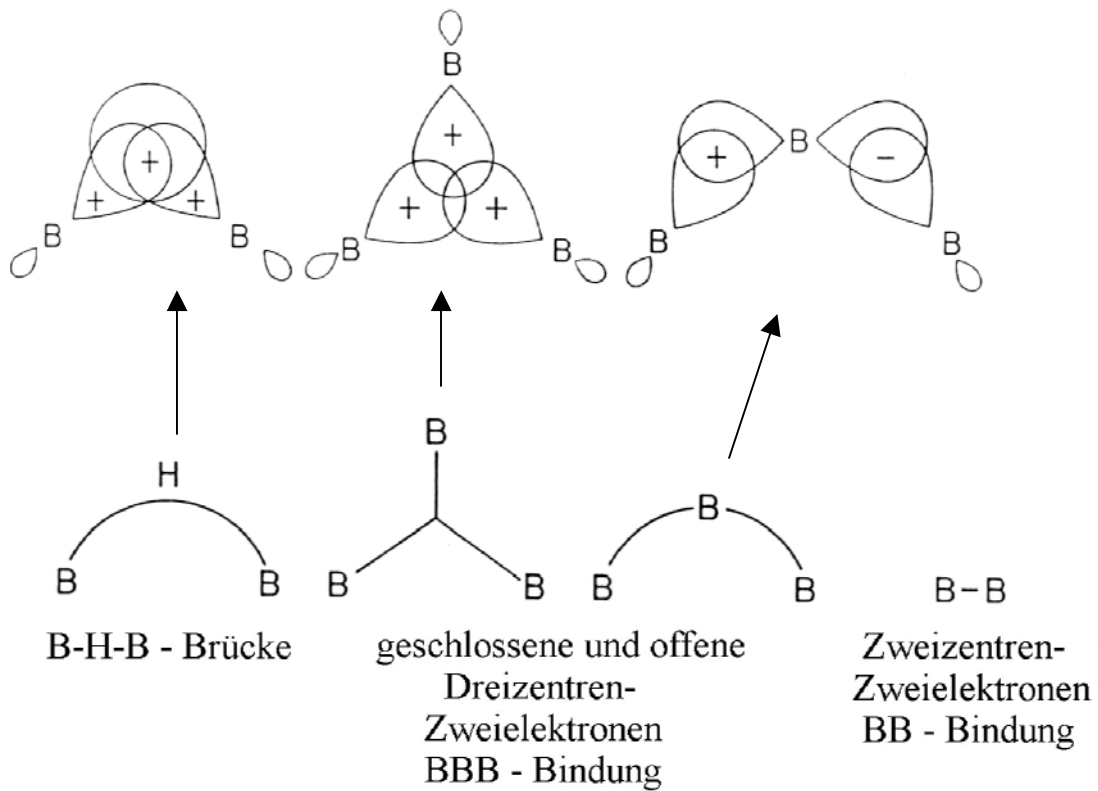


Abb. 4 b: Die vier möglichen Strukturbindungselemente der Borane

Mit dieser Bindungsbeschreibung entwickelte Lipscomb eine Topologie der Borhydride.<sup>[12]</sup>

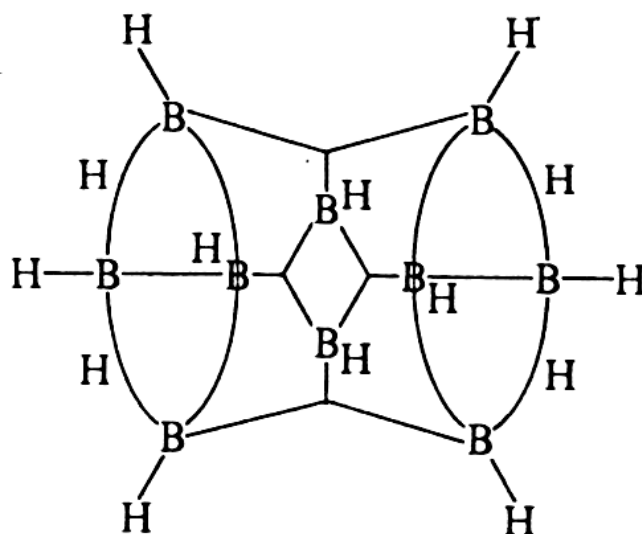


Abb. 5: Topologische Valenzstrichformel von  $B_{10}H_{14}$  (I)

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.<sup>[13]</sup>

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 Carbaborane und andere p – Block - Cluster angewendet werden.

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

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 Iksaeder 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  $B_nH_{n+8}$ .

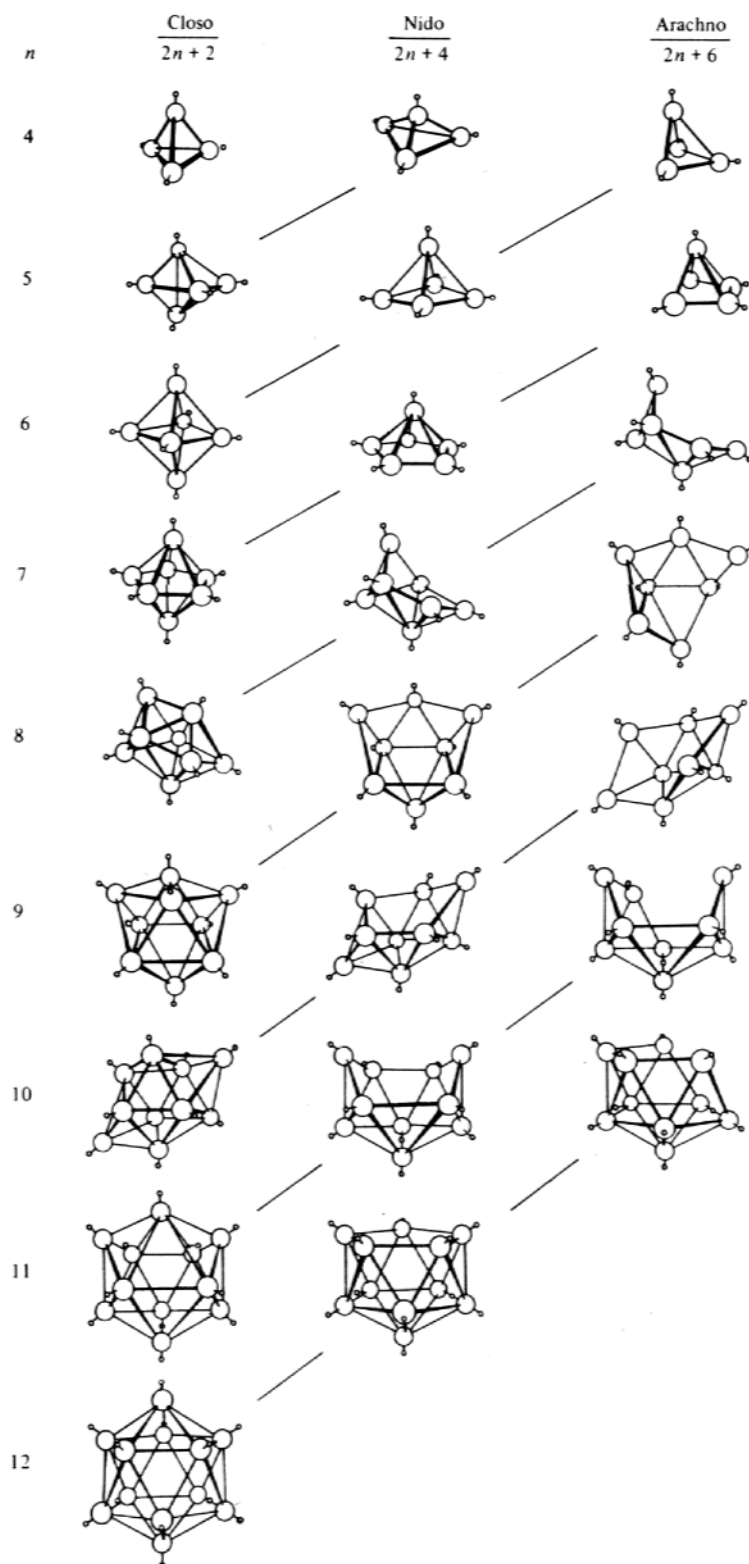
Die Strukturbeziehungen zwischen den ersten drei Reihen sind in Abbildung 9 dargestellt, wobei die diagonalen Verbindungslinien die Umwandlung zwischen *closo* -, *nido* - und *arachno* - Clustern durch Entfernung von Borecken von links unten nach rechts oben wiedergeben.<sup>[14]</sup> In den waagrechten 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  $B_{\text{innen}}$  auf.

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

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

wobei  $\mu_r$  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  $\chi$  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  $\chi_v$ , als auch auf die Masse, man erhält dann entsprechend die Massensuszeptibilität  $\chi_g$ . Durch Multiplikation mit dem molaren Volumen bzw. mit der molaren Masse erhält man die sogenannte Molsuszeptibilität  $\chi_m$ .

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

	diamagnetische Stoffe [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	paramagnetische Stoffe [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
$\chi_v$	$-10^{-5}$ bis $-10^{-4}$	$+10^{-5}$ bis $+10^{-3}$
$\chi_m$	$-10^{-4}$ 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  $\mu_B$  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:

$$\chi_{\text{para}}(T) = \chi_0 + \frac{C}{T} \quad (3.4.)$$

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

$\chi_0$  = temperaturunabhängiger Anteil

Die Konstante C ( Curie-Konstante ) steht in direkter Beziehung zum magnetischen Moment  $\mu_{\text{mag}}$  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  $\gamma$  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), B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>

B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (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.<sup>[1]</sup> Es handelte sich dabei um eine kontrollierte Pyrolyse von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 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 [B<sub>11</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup> zu (I), wobei als Oxidationsmittel KMnO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> verwendet werden. Die Ausbeuten betragen etwa 40 %, das Anion [B<sub>11</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup> lässt sich aus der Reaktion von NaBH<sub>4</sub> mit B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> oder B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> gewinnen.<sup>[15, 16]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von (I) beruht auf der Reaktion von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mit äquimolaren Mengen an M[B<sub>5</sub>H<sub>8</sub>] (M = Li, Na, K) in Ether mit Ausbeuten bei 25 %.<sup>[17, 18, 19]</sup>

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.<sup>[20]</sup> Das als Nebenprodukt entstehende  $\text{B}_5\text{H}_9$  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  $99,7\text{ }^\circ\text{C}$ , der bei  $213\text{ }^\circ\text{C}$  unzersetzt siedet. Die Substanz besitzt bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  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  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[17, 12]</sup>

### 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**).<sup>[22]</sup> 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.<sup>[23]</sup>

Das Molekül  $^{10}\text{B}_{10}\text{D}_{14}$  mit der Zusammensetzung von 98,4 %  $^{10}\text{B}$  und 80,1 % D wurde bei  $-160\text{ }^\circ\text{C}$  vermessen; es zeigt eine  $\text{C}_{2v}$  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  $\beta$  beträgt  $90,10 \pm 0,1^\circ$ , die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ist  $Z = 8$ .

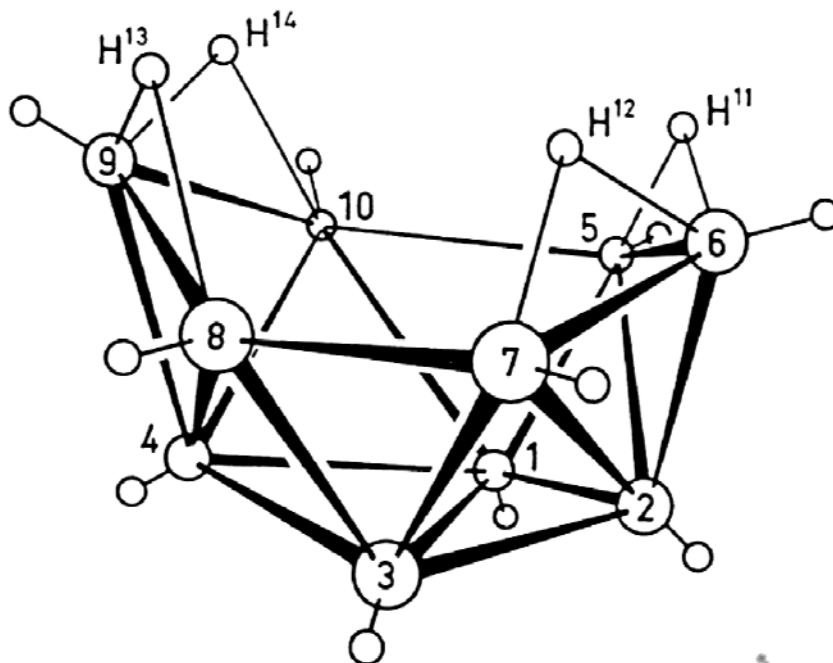


Abb. 10: Molekülstruktur von *nido*– Decaboran (14), B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (**I**)

#### 4.2.2. <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von *nido*– Decaboran (14) (**I**)

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

Das 64,210 MHz-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum für (**I**) zeigt durch die Symmetrie des B<sub>10</sub> – 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.

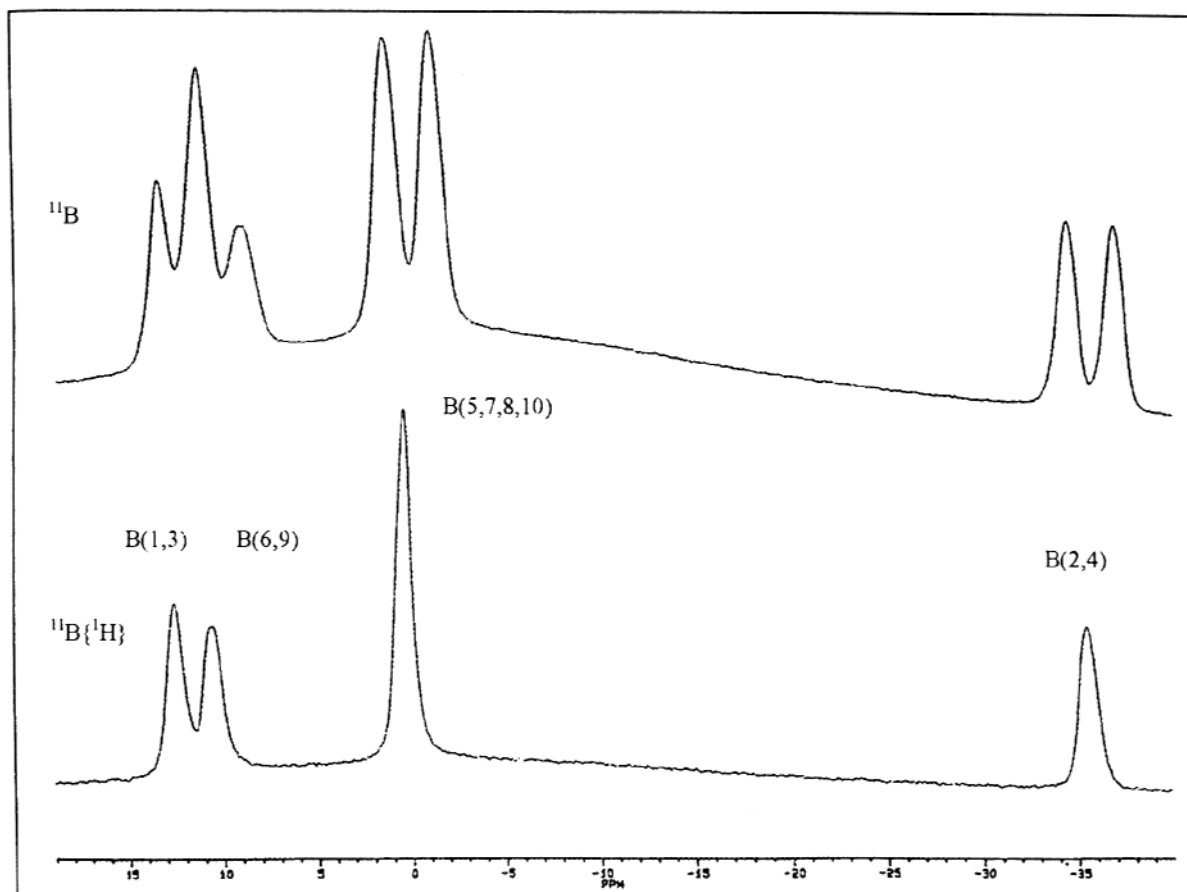


Abb. 11: 64,210 MHz- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  (I) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Tab. 4.2.: Chemische Verschiebungen  $\delta$ , Kopplungskonstanten J und relative Intensitäten von B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (**I**)

Atomposition	$\delta$ [ppm]	<sup>1</sup> 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

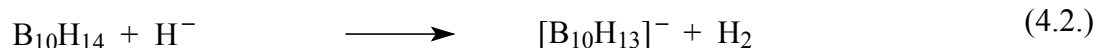
### 4.3. Chemische Eigenschaften von *nido*– Decaboran (**14**) (**I**)

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: <sup>[26]</sup>



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.

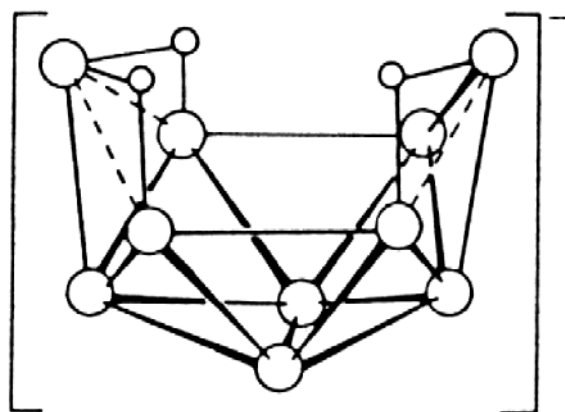
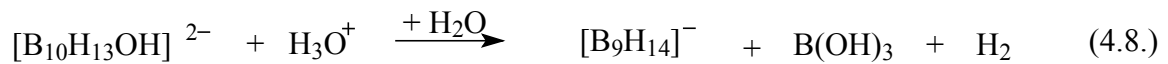
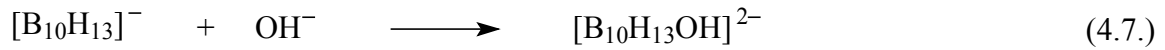


Abb. 12: Molekülstruktur des Clusteranions  $[B_{10}H_{13}]^-$

[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> ist in wässrig – alkalischen Lösungen instabil und geht unter Aufnahme eines Hydroxid – Ions und anschließendem Clusterabbau in [B<sub>9</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup> über:



Unter drastischeren Bedingungen lässt sich durch NaH ein weiteres Brückenwasserstoffatom abspalten, wobei Na<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>] gebildet wird:

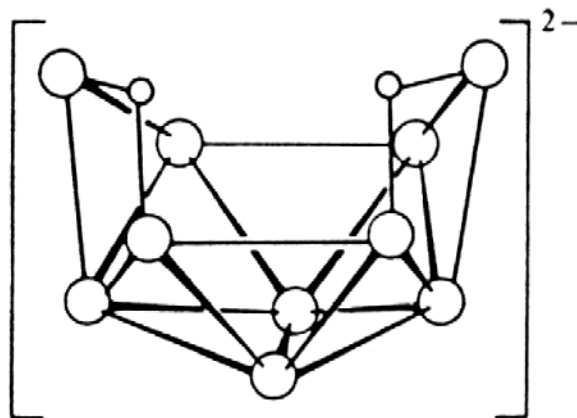
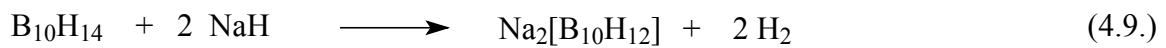


Abb. 13: Molekülstruktur des Clusterdianions [B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>

Abbildung 13 zeigt die Struktur des [B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> - Dianions, welches für viele Metallionen als formal zweizähniger 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:

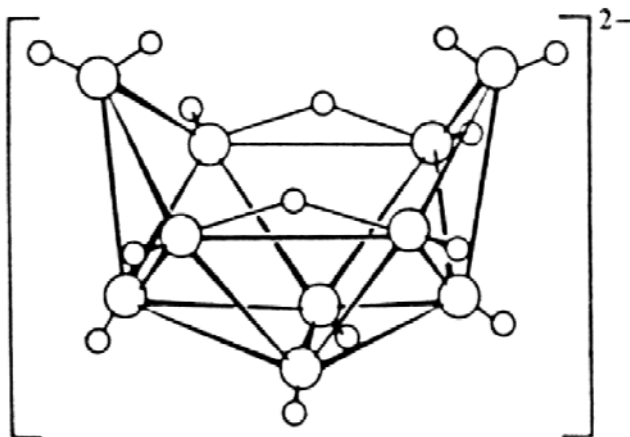
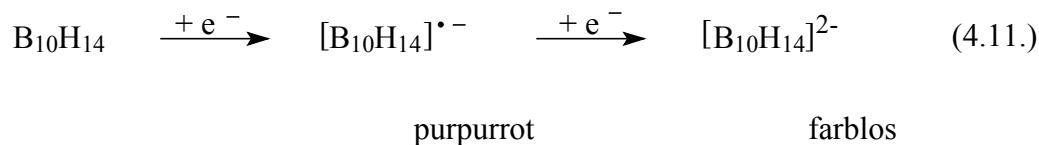


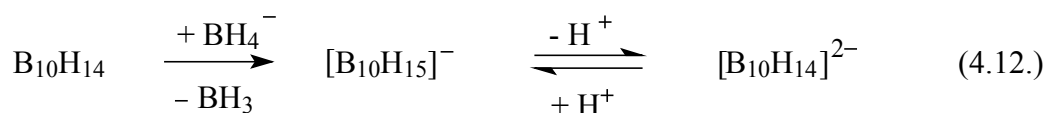
Abb. 14: Molekülstruktur des Clusterdianions  $[B_{10}H_{14}]^{2-}$

Cyclovoltammetrische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei obiger Reaktion das purpurrote Radikalanion [B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>]<sup>•-</sup> als instabile, kurzlebige Zwischenstufe entsteht:



Dieses Tetradecahydrido – *arachno* – decaborat [B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>]<sup>2-</sup> lässt sich formal als ein Dihydridaddukt des in Substanz unbekanntes *closo* – Borans B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> beschreiben.

Auch durch Verwendung von BH<sub>4</sub><sup>-</sup> in wässrig – alkoholischer Lösung lässt sich über die Zwischenstufe [B<sub>10</sub>H<sub>15</sub>]<sup>-</sup> durch Protonenabstraktion das [B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>]<sup>2-</sup> darstellen.<sup>[46]</sup>



Die Struktur nach Abb. 14 zeigt, dass die zusätzlichen zwei Elektronen den Elektronenmangel insofern ausgleichen, als zwei verbrückenden H-Atome in B-H<sub>terminal</sub> – 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 B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> – Molekül (**I**).<sup>[27]</sup>

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.<sup>[28]</sup> 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.

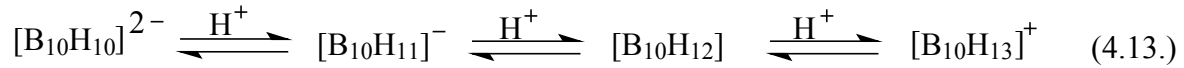
Entsprechend erhielten R. L. Williams et. al. Anfang der sechziger Jahre bei Friedel – Crafts – Alkylierungen an (I) mit Methylhalogeniden in Gegenwart von Aluminiumtrihalogeniden ein Gemisch aus bis zu vierfach methylierten Decaboranen mit fast ausschließlicher Substitution an den Positionen B (1 –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

#### 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.<sup>[33]</sup>

Durch Reaktion von [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> - Salzen mit Supersäuren wie etwa Trifluormethansulfonsäure entsteht nach mehrfacher Protonierung das intermediäre Clusterkation [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, das als starkes Elektrophil das positive Zentrum für einen nucleophilen Angriff darstellt:



Mittels dieser Reaktion erhält man in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das isomerenfreie, nur an Position B (6) monosubstituierte Produkt.<sup>[34]</sup>

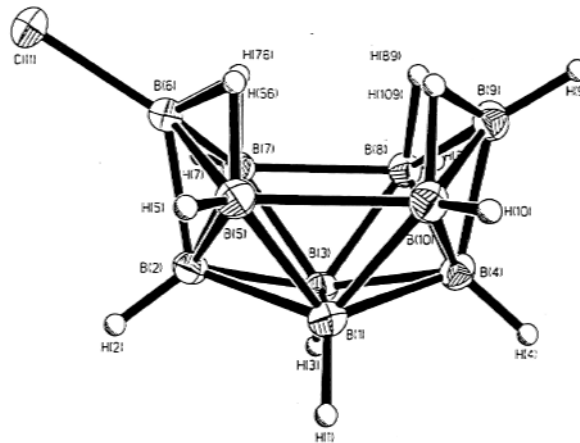


Abb. 15: Molekülstruktur von 6-C1B<sub>10</sub>H<sub>13</sub><sup>[34]</sup>

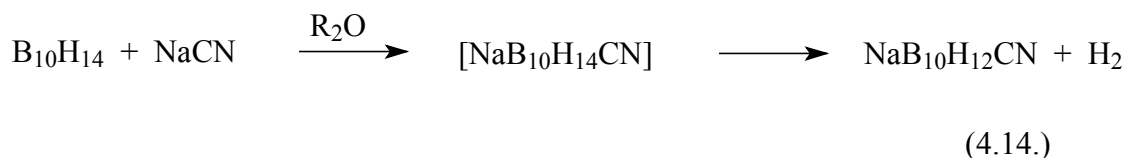
#### 4.3.5. Adduktbildung

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

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

Ausgangsion	[B <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ] <sup>-</sup>	[B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ] <sup>2-</sup>	[B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ] <sup>2-</sup>	[B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	[B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>
Derivat	LB <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	[LB <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ] <sup>-</sup>	L <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	[LB <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>-</sup>	L <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>8</sub>

Die Liganden L können sowohl anorganischer, neutral organischer oder anionischer Natur sein.<sup>[36]</sup> 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.<sup>[37]</sup>

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:

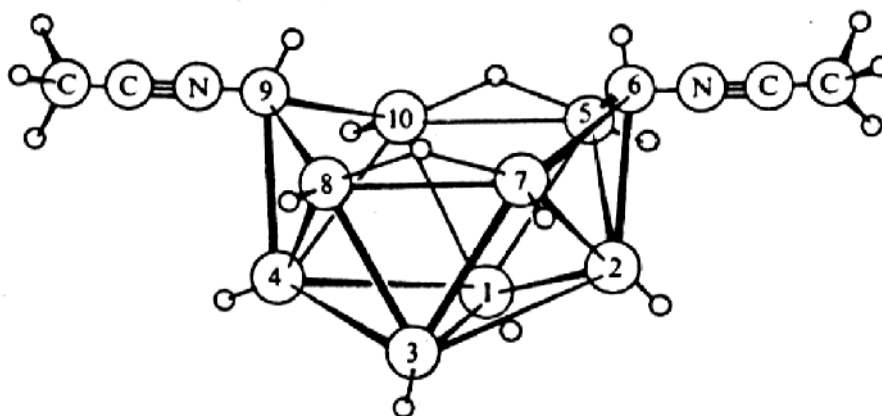
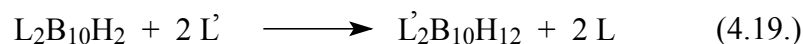


Abb. 16: Molekülstruktur von  $6,9-(CH_3CN)_2B_{10}H_{12}$

Ein alternativer Darstellungsweg für B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>L<sub>2</sub> – Derivate ist der irreversible Austausch gegen nucleophilere Liganden mit stärkerer Bindung an den Grundcluster:

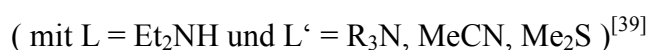


Es ergibt sich eine Stabilitätsreihenfolge, die den entsprechenden Lewisbasenstärken analog ist:



Verantwortlich für die starke Bindung von etwa Pyridin an das B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> – Fragment ist die Möglichkeit der Rückbindung der delokalisierten Elektronen des B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> – Clusters mit den leeren  $\pi$  - Orbitalen des Pyridins.

Ein wichtiger Syntheseweg für unsymmetrische L<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> – Addukte ergibt sich aus der Protolyse von L [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> nach



Auf Röntgenstrukturanalysen basierend ergab sich, dass durch Subtraktion eines Hydridions H<sup>-</sup> durch einen Ligand mit freiem Elektronenpaar eine topologisch entsprechende Struktur erzeugt wird, somit ist der *arachno* – Cluster B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>L<sub>2</sub> isoelektronisch und strukturell eng mit dem [B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>]<sup>2-</sup> - Dianion verwandt, welches formal als Addukt des hypothetischen *closo* – B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> mit 2 zusätzlichen Hydridionen betrachtet werden kann.

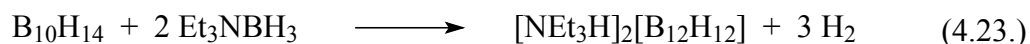
## 4.3.6. Clusteraufbau, Clusterdegradation

$B_{10}H_{14}$  (**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*- $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .<sup>[93,94,95]</sup>



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



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  $B_9H_{13}CH_3CN$ .<sup>[37]</sup>

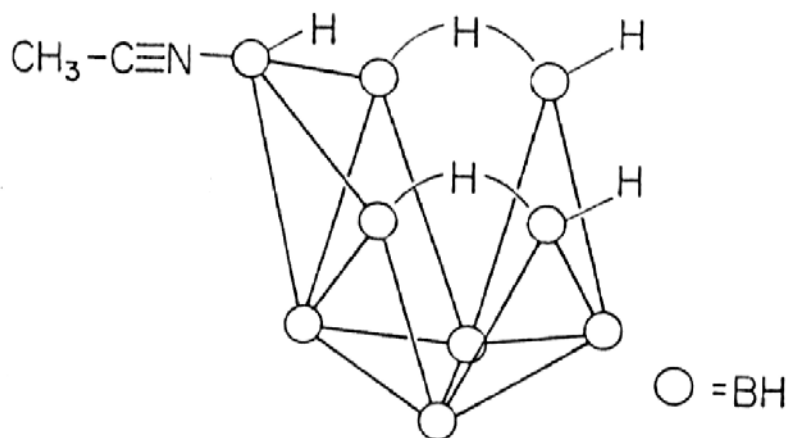
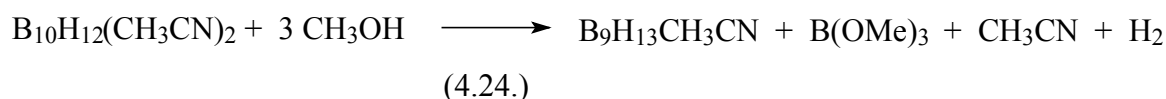


Abb. 17 a: Molekülstruktur von  $B_9H_{13}CH_3CN$

Beachtenswert ist, dass das gebildete Addukt topologisch äquivalent zum bisher nicht bekannten [B<sub>9</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup> - Anion ist, welches durch Protonenaufnahme zum neutralen B<sub>9</sub>H<sub>15</sub> mit der topologischen Bezifferung 6330 übergeht.<sup>[43, 44]</sup>

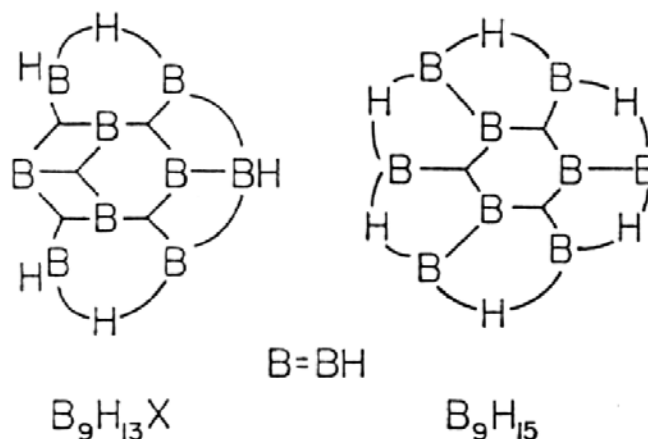


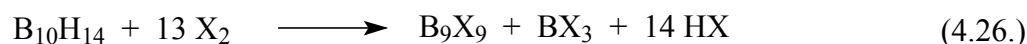
Abb. 17 b: topologische Molekülstrukturen der Cluster B<sub>9</sub>H<sub>13</sub>X (links) und B<sub>9</sub>H<sub>15</sub> (rechts)

Durch kontrollierte Solvolyse von (I) in Gegenwart nichtionischer Liganden werden Derivate des Typs LB<sub>9</sub>H<sub>13</sub> gebildet, die sich isoelektronisch zum [B<sub>9</sub>H<sub>14</sub>]<sup>-</sup> verhalten.<sup>[97,98]</sup>

Weiterhin kann durch Hydrolyse von LB<sub>10</sub>H<sub>13</sub><sup>-</sup> (L = EtNH<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>NH, Et<sub>3</sub>N, Ph<sub>3</sub>P) unter Degradation des Borgerüsts an Position B(6) in quantitativer Ausbeute LB<sub>9</sub>H<sub>13</sub> erhalten werden nach:



Des weiteren wurde in unserer Arbeitsgruppe gefunden, dass bei der Perhalogenierung von (I) eine Clusterdegradation zum entsprechenden (2n) - *closo* - B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> (X = Cl, Br, I) erfolgt.<sup>[34, 92]</sup> 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  $\text{BH}^-$ -Gruppe durch die isoelektronische  $\text{CH}$ -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.

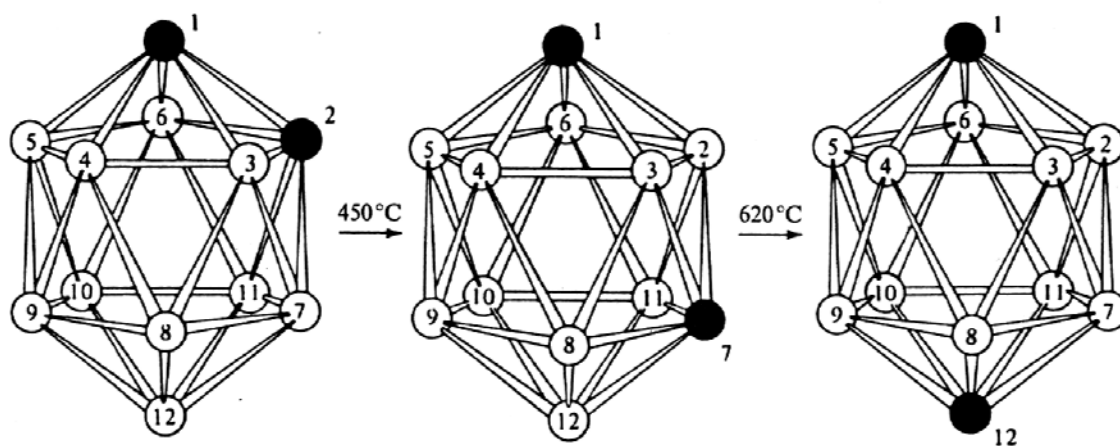
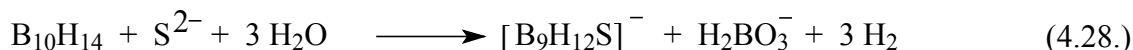


Abb. 18: Struktur der drei Isomeren von Dicarba-*closo*-dodecaboran sowie den entsprechenden Isomerisierungstemperaturen

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 Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> als Katalysator eine Mischung aus 1- und 2-fach substituierten Verbindungen erhalten werden.<sup>[47]</sup> 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.

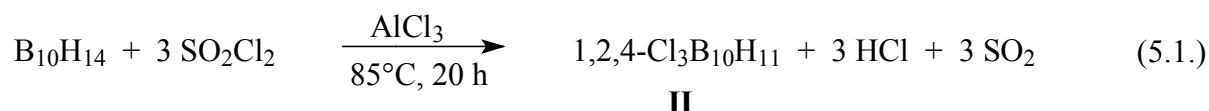
Da elektrophile Reaktionen zwischen (I) und elementarem Chlor unter Verwendung von Friedel – Crafts - Katalysatoren im wesentlichen zu Produktgemischen führten, sind diese Umsetzungen für selektive Halogenierungen am B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> - Cluster nicht geeignet. Verwendet man dagegen das besser 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.<sup>[20]</sup>

Als Lewis-Säure-Katalysator kommt bei Mehrfachchlorierung am Decaboran - Cluster nur  $\text{AlCl}_3$  in Frage, da bei Verwendung anderer  $\text{AlX}_3$  - Salze Halogenaustauschreaktionen zu beobachten sind. Der Einsatz anderer Metallhalogenide, die sich nach beendeter Reaktion leichter entfernen lassen (z.B.  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), liefern keine Halogenierung, da die entsprechenden Lewis - Aciditäten zu gering sind, um höhere elektrophile Substitution an **(I)** zu erhalten.

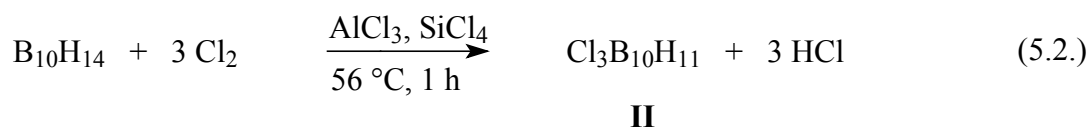
### 5.1. Darstellung von *nido* - 1,2,4-Trichlorodecaboran (**14**), 1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (**II**)

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  $\text{AlCl}_3$  als Lewissäure bei  $85\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt:



Nach Abdestillieren des überschüssigen Sulfurylchlorids im Vakuum wird das Reaktionsprodukt in Dichlormethan digeriert, das  $\text{AlCl}_3$  kann aufgrund seiner geringen Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hierbei abgetrennt werden. **(II)** fällt nach dem Abdampfen des Lösungsmittel als farbloses,  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch reines Produkt mit einer Ausbeute von 80 % an.

Eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit kann erreicht werden, wenn **(I)** in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  ( 1: 5 ) in einer Tetrachlorsilanlösung unter Einleiten von elementarem Chlor bei  $56\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt wird:



Nach Entfernen des  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum und Aufnahme des Rohproduktes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann **(II)** entsprechend obiger Aufbereitung als reines farbloses Produkt erhalten werden.

Die Schwierigkeiten, die sich beim Umgang mit SiCl<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen entsprechend der Reaktionsgleichung 5.2. ergeben, lassen sich umgehen, indem man (I) mit überschüssigem AlCl<sub>3</sub> (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 SiCl<sub>4</sub> und Abtrennen des AlCl<sub>3</sub> mittels Dichlormethan kann (II) nach Abdampfen des Lösungsmittels als reines mikrokristallines Produkt in guter Ausbeute erhalten werden.

Die relativ aufwendige Abtrennung des Lewisäurekatalysators AlCl<sub>3</sub> 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<sub>z</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>] · n H<sub>2</sub>O

mit z = Ladung des Kations Me

n = Wassergehalt der Formeleinheit<sup>[51, 52]</sup>

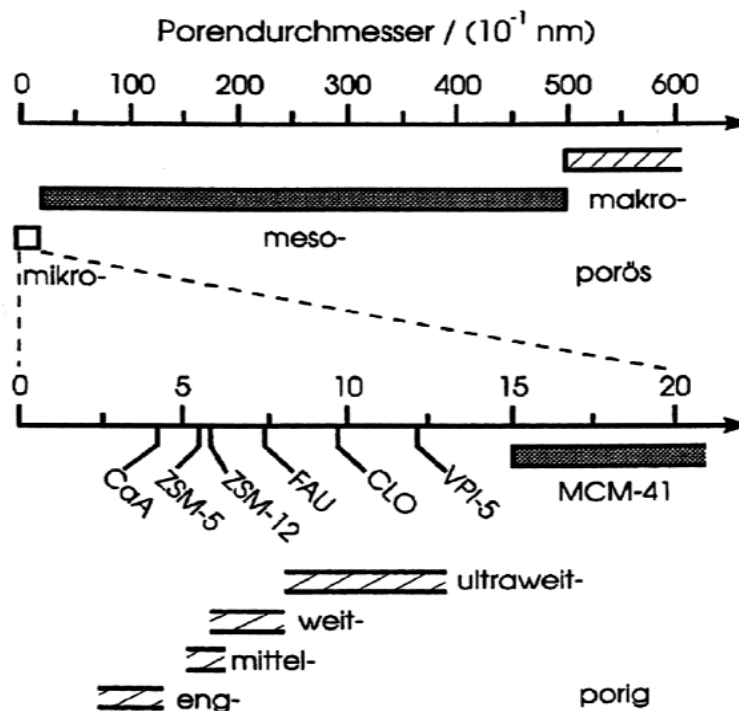
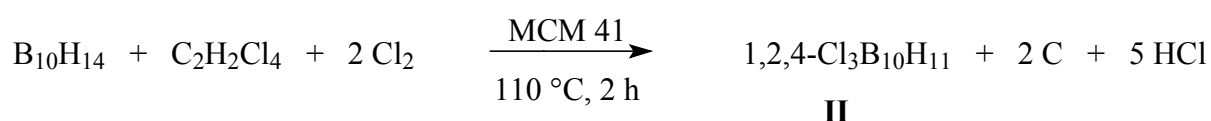


Abb. 19: Porendurchmesser makro-, meso- und mikroporöser Feststoffe

Das amorphe mesoporöse Alumosilikat 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.

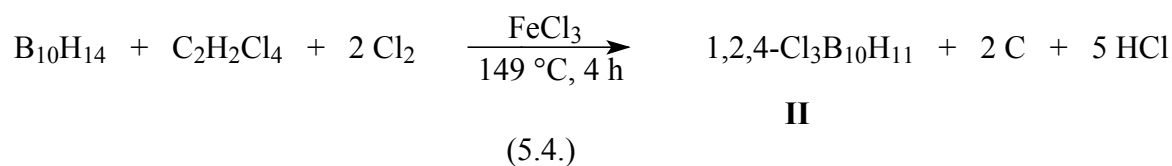
Das bei obiger Reaktion verwendete Alumosilicat MCM 41 lässt sich leicht synthetisieren, indem zunächst ein aus Silicium- und Aluminium - Quellen dargestelltes Hydrogel in Anwesenheit eines Templates zur Reaktion gebracht wird.

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.<sup>[53, 54]</sup>

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

einstellbaren Acidität werden sie in zunehmendem Maße in heterogen katalysierten Synthesen eingesetzt.<sup>[49, 50]</sup>

Ersetzt man den Katalysator AlCl<sub>3</sub> 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 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> befreit und mehrmals mit warmem CCl<sub>4</sub> ausgewaschen. Dieser Reinigungsschritt muss jedoch mindestens dreimal wiederholt werden, da das im Rückstand vorliegende paramagnetische FeCl<sub>3</sub> eine Charakterisierung durch <sup>11</sup>B-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 CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, ist jedoch in aliphatischen Lösungsmitteln unlöslich. In THF tritt innerhalb weniger Stunden Zersetzung unter Etherspaltung ein, wobei durch die zunehmende Viskosität der Lösung eine <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht mehr durchführbar ist.

5.1.1.  $^{11}\text{B}$ -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  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum 4 Linien als Dubletts erscheinen.

2 Linien erweisen sich als Singulett, 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.

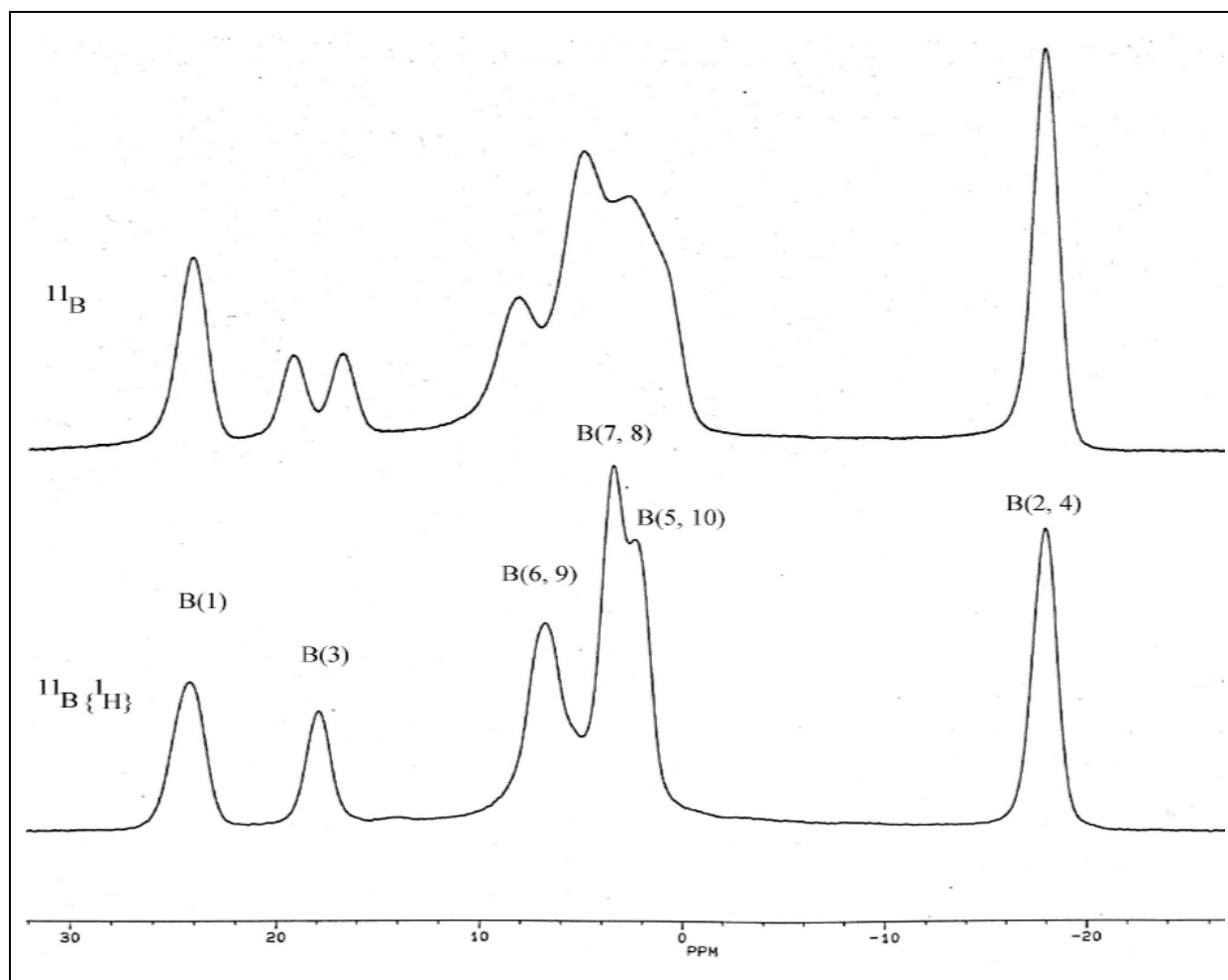


Abb. 20: 64,210 MHz- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von 1,2,4- $\text{Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Das <sup>11</sup>B-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 <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ( <b>I</b> )	δ [ppm]	Cl <sub>3</sub> B <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ( <b>II</b> )	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



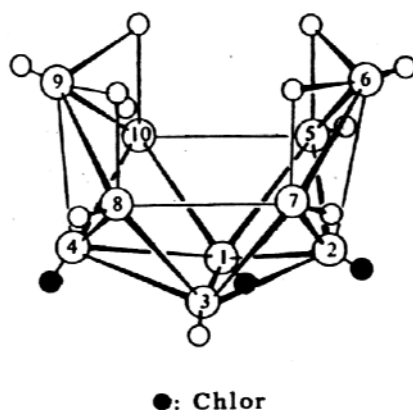


Abb. 21: Molekülstruktur von *nido*-1,2,4-Trichlorodecaboran (14) (**II**), abgeleitet aus dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum

### 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  $\text{M}^+$  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  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2$  aus  $\text{M}^+$ , 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  $\text{BH}_3$ -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 B<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Cl<sup>+</sup> entspricht.

Diese ausgeprägte Zerfallsreihe führt unter weiterer Abspaltung von HCl/BH –Fragmenten über B<sub>8</sub>H<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> bei  $m/e = 124$  über B<sub>7</sub>HCl<sup>+</sup> bei  $m/e = 112$ , B<sub>5</sub>HCl<sup>+</sup>, B<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup>, B<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>, B<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> bis zum Chlorwasserstoff bei  $m/e = 36$ .

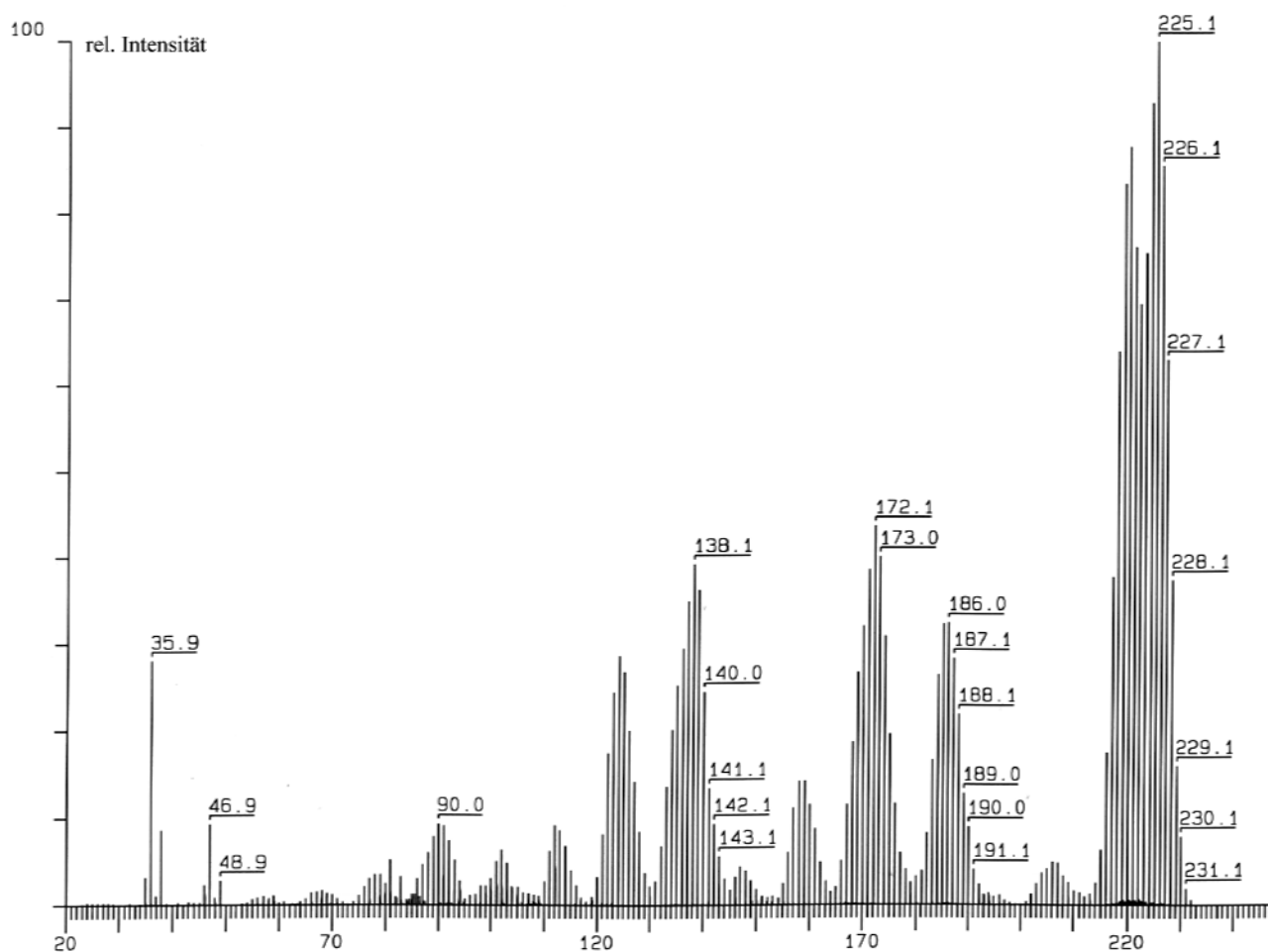


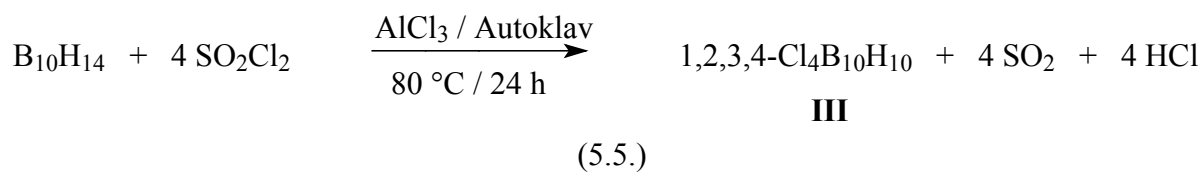
Abb. 22: Massenspektrum von 1,2,4-Cl<sub>3</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (II)

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 SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird **(III)** mittels CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> von Aluminiumchlorid abgetrennt, welches weitestgehend im Rückstand zurückbleibt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird **(III)** in einer Ausbeute von 78 % der Theorie erhalten. <sup>11</sup>B-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 B<sub>10</sub>-Clusterabbau führen, wobei neben BCl<sub>3</sub> und HCl im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zusätzlich perhalogenierte Cluster wie B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> **(V)** bzw. B<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub> in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden können.

**(III)** löst sich gut in Halogenalkanen wie etwa CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 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)** Cl<sub>3</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> tritt auch bei **(III)** in THF innerhalb kurzer Zeit Zersetzung unter Etherspaltung ein, so dass Ether als Lösungsmittel für mehrfach chlorierte B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>-Derivate generell nicht zu verwenden sind.

#### 5.2.1. <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von *nido*-1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14) **(III)**

**(III)** zeigt im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-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<sub>2v</sub>-Symmetrie.

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

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

$$2 : 2 : 4 : 2$$

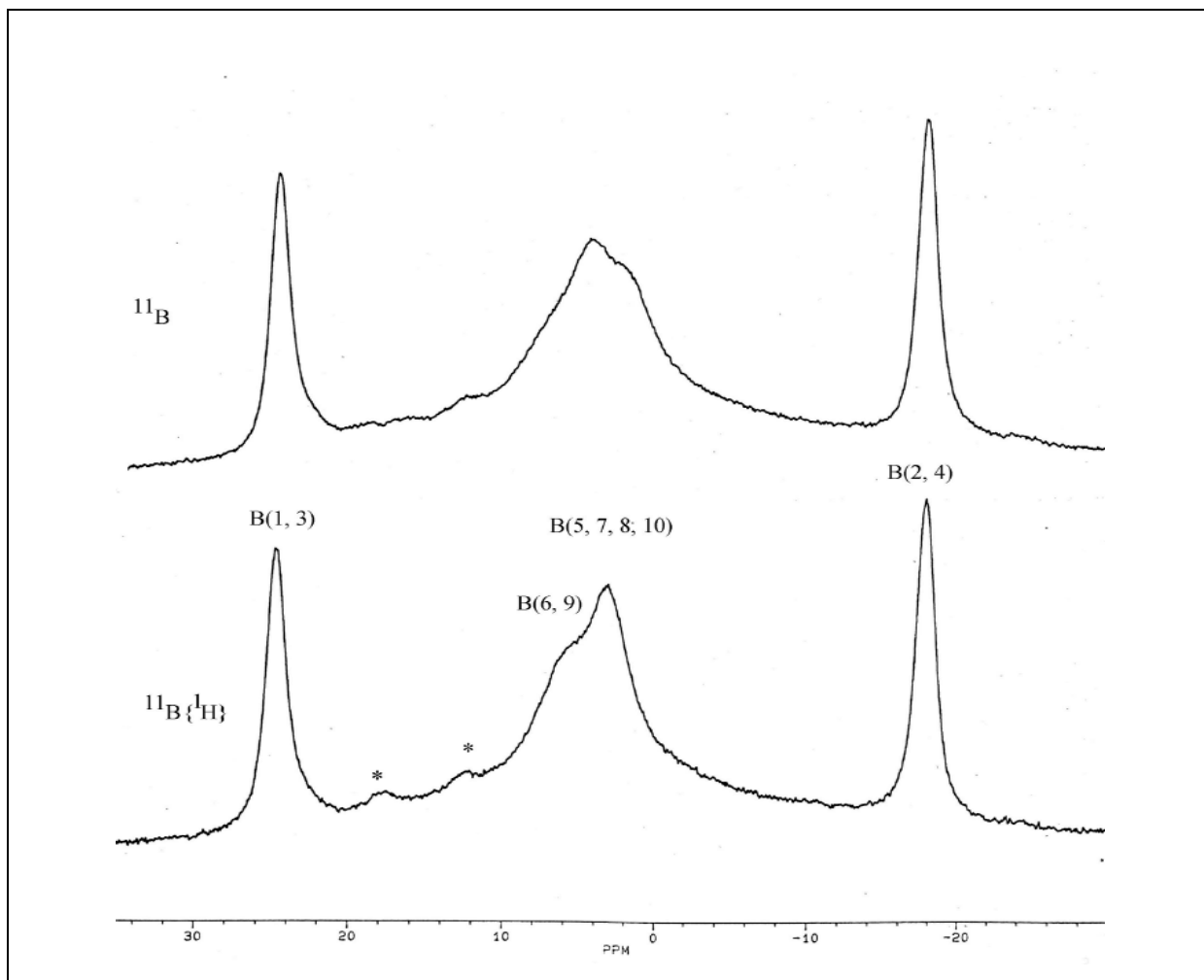


Abb. 23 a: 64,210 MHz- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von 1,2,3,4- $\text{Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (**III**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   
( \* Nebenprodukte )

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 entschirmen; 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 <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum erklärt.

Tab. 5.2.: Chemische Verschiebungen von *nido*-1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14) **(III)** und *nido*-B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (14) **(I)**

B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> <b>(I)</b>	δ [ppm]	Cl <sub>4</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> <b>(III)</b>	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

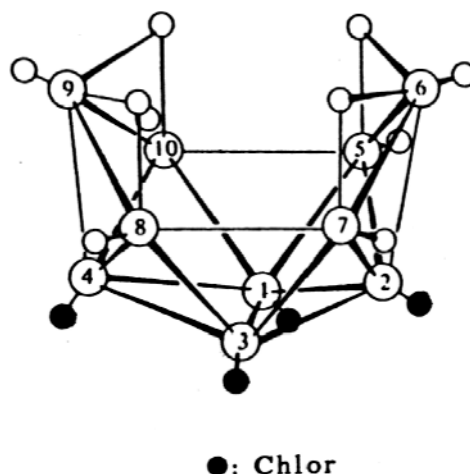


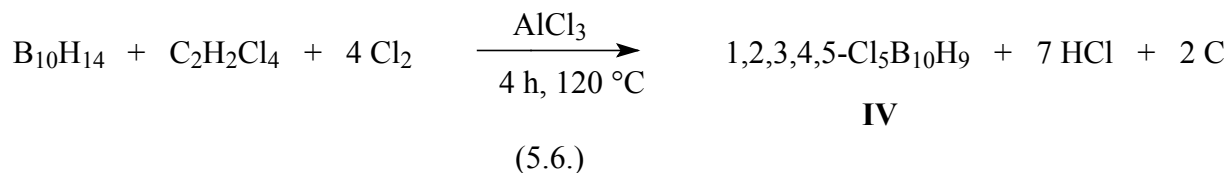
Abb. 23 b: Molekülstruktur von *nido*-1,2,3,4-Tetrachlorodecaboran (14) (III), abgeleitet aus dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum

### 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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  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-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> im Vakuum bei 50 °C und extrahiert den verbleibenden braunen Rückstand mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, ist jedoch im Gegensatz zu 1,2,4-Cl<sub>3</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (II) und 1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (III) in CHCl<sub>3</sub> und CCl<sub>4</sub> kaum noch löslich. In aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln ist die Verbindung vollkommen unlöslich.

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

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

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

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

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



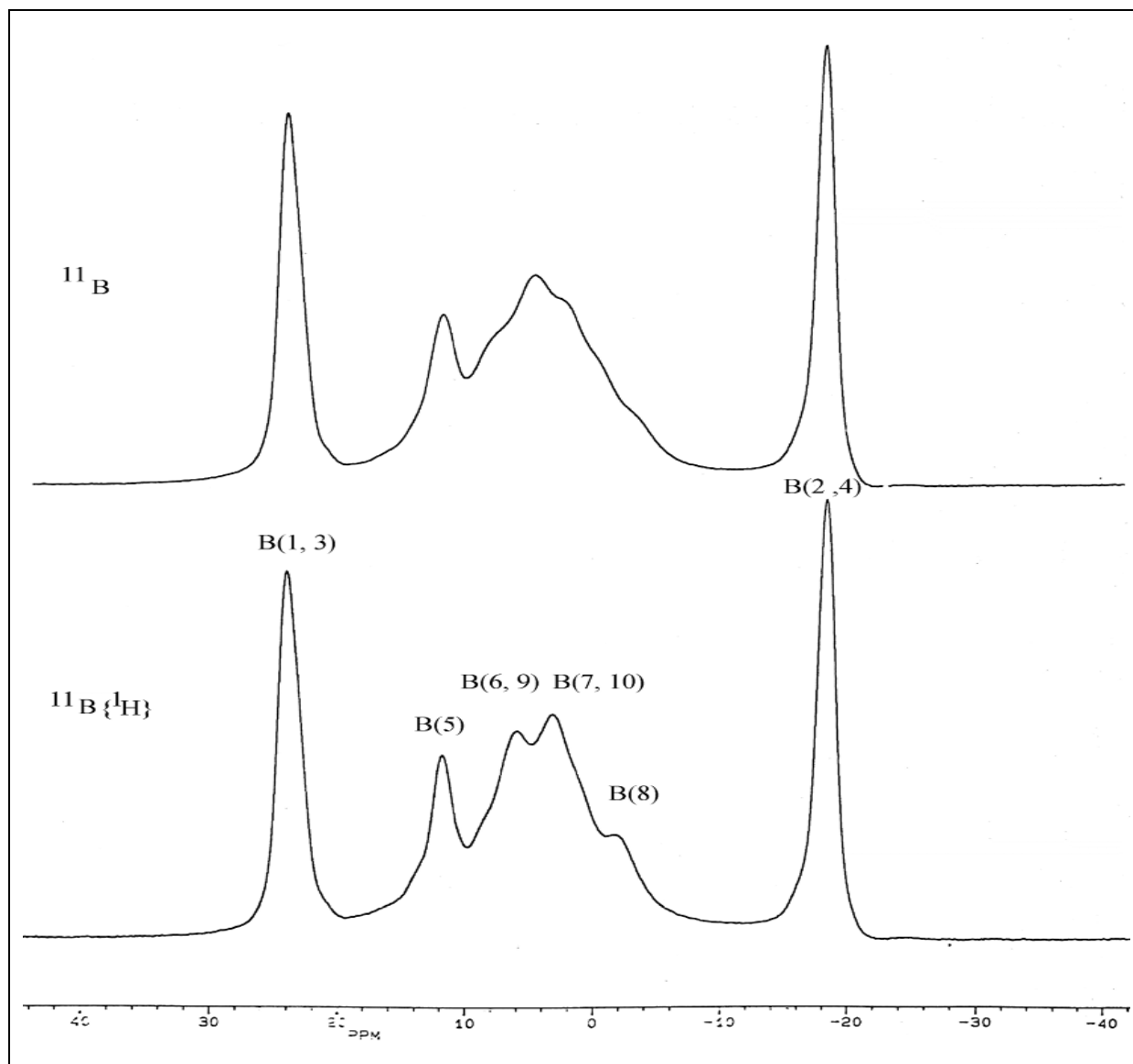


Abb. 24: 64,210 MHz- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von 1,2,3,4,5- $\text{Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$  (**IV**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Vergleicht man das  $^{11}\text{B}$ -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)**

$B_{10}H_{14}$ <b>(I)</b>	$\delta$ [ppm]	$Cl_5B_{10}H_9$ <b>(IV)</b>	$\delta$ [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

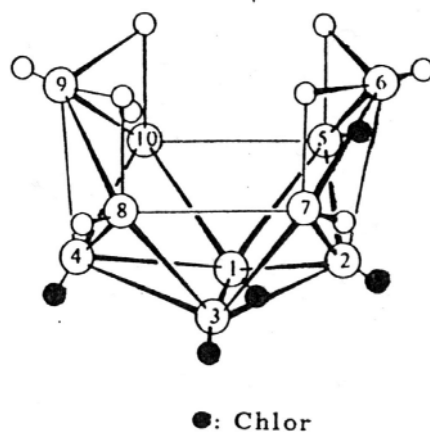


Abb. 25: Aus dem  $^{11}B$ -NMR-Spektrum abgeleitete Molekülstruktur von 1,2,3,4,5-Pentachlorodecaboran (14) **(IV)**

#### 5.4. Diskussion der $^{11}\text{B}$ -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  $\text{AlBr}_3$  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.<sup>[45]</sup>

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.<sup>[34]</sup>

Tab. 5.4.: Experimentelle  $^{11}\text{B}$ -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)
<b>B<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	+ 13,6	- 35,7	+ 10,4	+ 0,2
<b>Cl<sub>4</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub></b>	+ 25,9	- 17,9	+ 6,1	+ 3,1
<b>Br<sub>4</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub></b>	+ 16,7	- 26,6	+ 5,8	+ 0,4
<b>I<sub>4</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub></b>	+ 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-I<sub>4</sub> $B_{10}H_{10}$ : die chemischen Verschiebungen sämtlicher Borpositionen sind nahezu gleich.

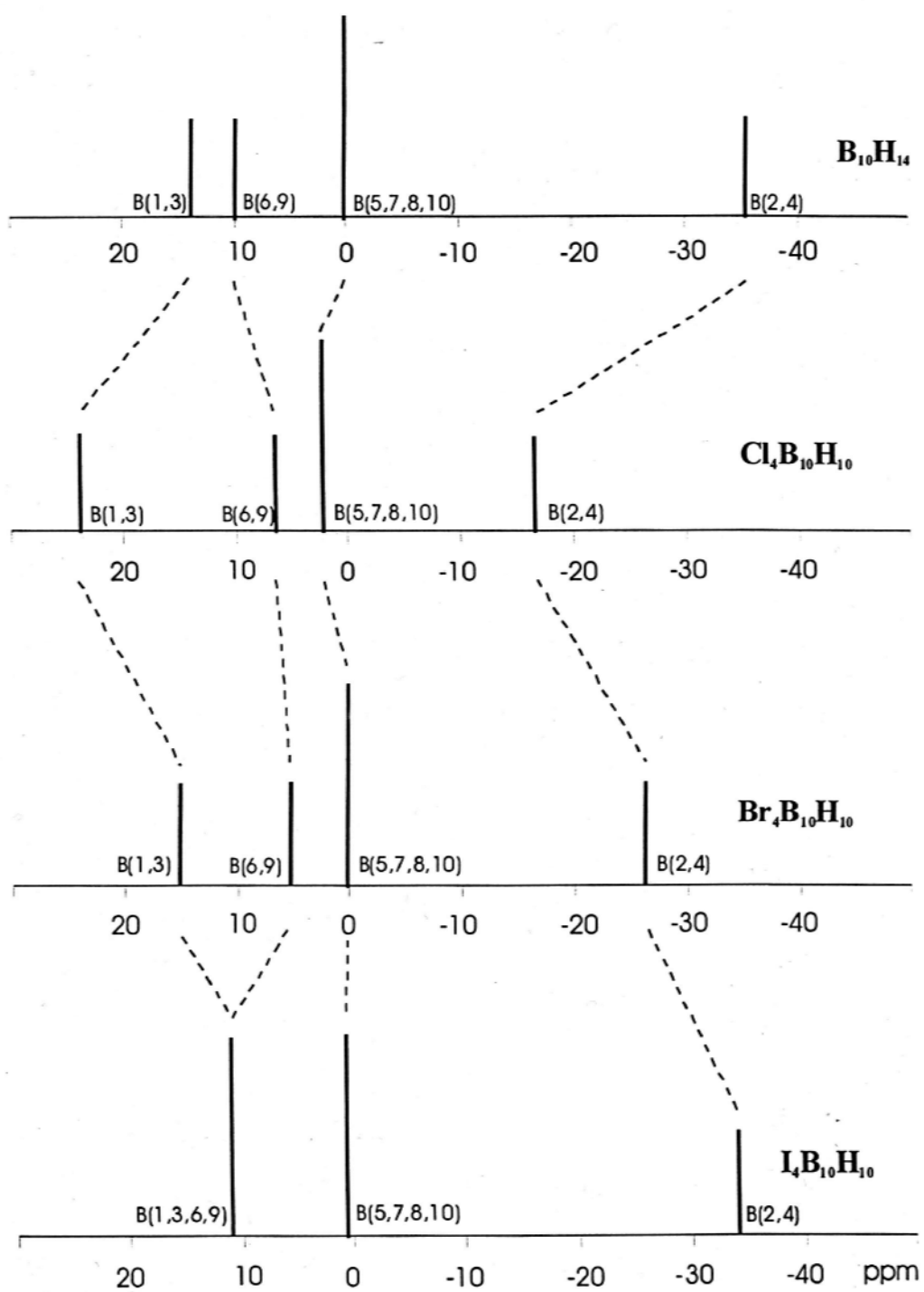


Abb. 26: Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Werte der *nido*-Tetrahalodecaborane

## 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* -  $\text{B}_9\text{H}_{13}$  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*- $\text{B}_9\text{H}_{15}$  und *i*- $\text{B}_9\text{H}_{15}$  sowie letztlich das verknüpfte *conjuncto* - Boran  $\text{B}_9\text{H}_{17}$ , 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.<sup>[55]</sup>

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

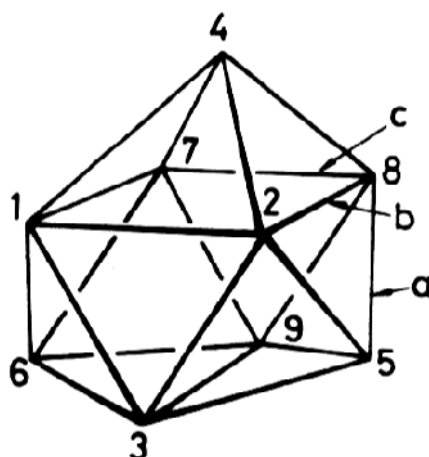


Abb. 27:  $D_{3h}$  - Symmetrie von  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$

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  $[Bi_9]^{5+}$ .<sup>[56]</sup>

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 <sub>3h</sub>	O <sub>h</sub>	D <sub>5h</sub>	D <sub>2d</sub>	D <sub>3h</sub>	D <sub>4d</sub>	C <sub>2v</sub>	I <sub>h</sub>
LUMO	e'	t <sub>2u</sub>	e <sub>2</sub> '	a <sub>2</sub>	a <sub>2</sub> '	e <sub>3</sub>	/	g <sub>g</sub>
HOMO	e''	t <sub>2g</sub>	e <sub>2</sub> '	b <sub>2</sub>	a <sub>2</sub> '	e <sub>1</sub>	/	g <sub>u</sub>

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.<sup>[57]</sup>

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.<sup>[58]</sup>

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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (V),  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  und  $[\text{Bi}_9]^{5+}$  in Tabelle 6.2. angegeben sind.

Tab. 6.2.: Strukturdaten von  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (V) und verwandten Clustern

Cluster	Anzahl der Gerüstelektronenpaare	Bindungslängen [pm]			Verhältnis c/b
		a	b	c	
$\text{B}_9\text{Cl}_9$	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

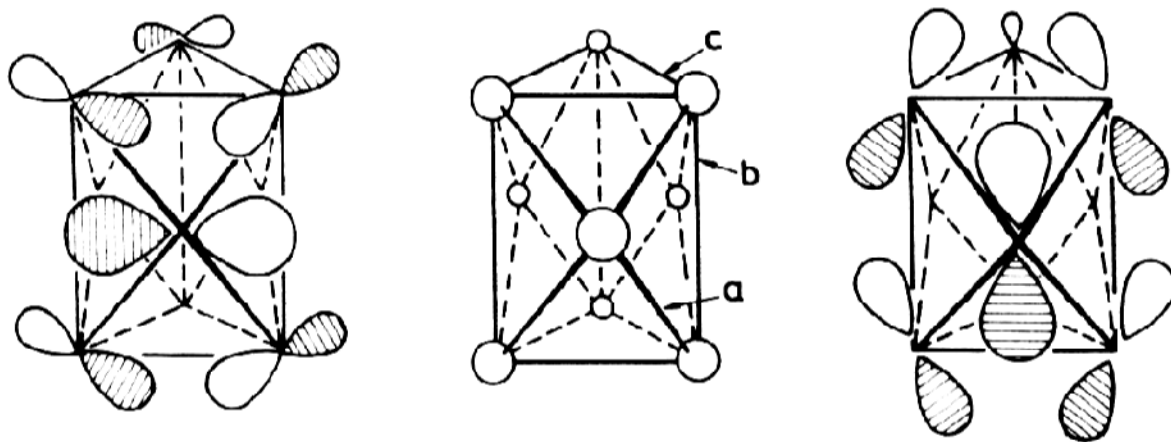


Abb. 28 : Dreifach überkappte trigonal-prismatische Struktur ( $D_{3h}$ ) mit den Grenzorbitalen

von  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ <sup>[59]</sup>



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

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

	<b>Bindungstyp a</b>	<b>Bindungstyp b</b>	<b>Bindungstyp c</b>
<b>HOMO</b>	bindend	bindend	antibindend
<b>LUMO</b>	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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (V) und  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  bei Zunahme des  $c/b$  – Verhältnisses das Prisma gestaucht, also kürzer und breiter wird.<sup>[60]</sup>

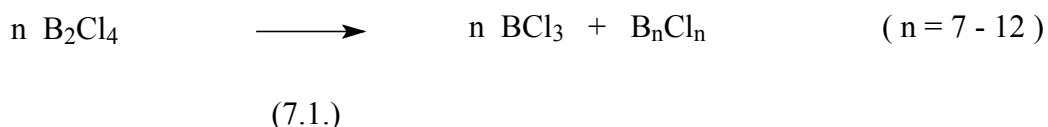
Bei den Metallclustern wird diese Relation erwartungsgemäß durch die Zunahme des antibindenden Charakters kleiner, der von dieser Tendenz abweichende Wert von [Ge<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> ist zurückführbar auf die deutliche Verringerung der D<sub>3h</sub> – Symmetrie im Kristall.

## 7. Perhalogenierte (2n) – *closo* - B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>-Cluster

Einfache Borhalogenide wie etwa die Bortrihalogenide BX<sub>3</sub> oder Dibortetrachlorid B<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (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<sub>n</sub>X<sub>n</sub>, die sich den Einschränkungen der Gerüstelektronenzahl – Struktur - Korrelation nach Wade entziehen können.

Obwohl das *hypercloso* - Boran B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (V) schon 1964 aus den Endprodukten der thermischen Zersetzung von Dibortetrachlorid massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte, dem 1971 die massenspektrometrische Charakterisierung des homologen B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> folgte, war über die chemischen und strukturellen Eigenschaften dieser perhalogenierten Cluster B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> (X = Cl, Br) noch wenig bekannt.<sup>[61, 62]</sup>

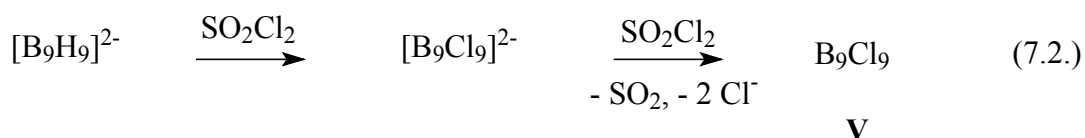
Erst 1970 erfolgte eine unvollständige Strukturaufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse von B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (V). Die bisher zur Darstellung der (2n) - Borane verwendete Thermolyse von B<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (X = Cl, Br) lieferte für experimentelle und analytische Zwecke zu geringe Ausbeuten.<sup>[5, 6, 7, 63, 64, 65]</sup>



Aufgrund der hohen apparativen und experimentellen Anforderungen zur Synthese der Tetrahalogendiborane wurden Versuche unternommen, die perhalogenierten B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> - 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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**) weiterreagieren, wobei das verwendete  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  sowohl als Chlorierungsmittel wie auch als Oxidationsagens fungierte:<sup>[64, 66]</sup>



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  $\text{B}_9\text{Br}_9$  bzw.  $\text{B}_9\text{I}_9$  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.<sup>[34, 45]</sup>

Aufgrund dieser gezielte Clusterdegradation stehen nun die Möglichkeiten für eine weitreichende Chemie mit den jeweiligen (2n) – *clos*o - Perhalogenonaboranclustern  $\text{B}_9\text{X}_9$  offen.

### 7.1. Darstellung von (2n) – *closo* - Nonachlornonaboran (9), B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (V)

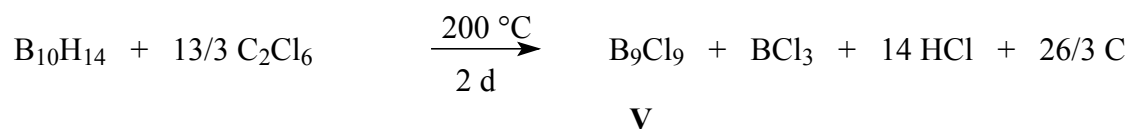
Seit den orientierenden Arbeiten von S. Söylemez war bekannt, dass Sulfurylchlorid in Verbindung mit der Lewisäure AlCl<sub>3</sub> geeignet ist, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (14) (I) unter entsprechenden Reaktionsbedingungen partiell zu chlorieren.<sup>[20]</sup>

Dieser Weg führte jedoch maximal zum dreifach substituierten 1,2,4-Cl<sub>3</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (14) (II), doch gab es erste Hinweise, dass es unter drastischeren Bedingungen möglich sein sollte, unter Clusterabbau B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (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 SO<sub>2</sub> in geschlossenen Systemen unter diesen verschärften Bedingungen als starkes Oxidationsmittel wirkt. So erhält man unter Abspaltung von Chlorwasserstoff einen Totalabbau des B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> - Clusters, das Hauptprodukt der Reaktion stellt lediglich B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> bzw. B<sub>9</sub>I<sub>9</sub>.<sup>[34,45]</sup> Da sich jedoch eine genaue Dosierung der Chlormenge bei Umsetzungen in Autoklaven in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> unter den gegebenen Bedingungen als unmöglich erwies, war diese Methodik zur Darstellung von (V) ungeeignet. So findet bei Chlorüberschuss ein vollständiger Abbau zum BCl<sub>3</sub> 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:<sup>[45]</sup>



(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,<sup>[45]</sup> da der weitere Clusterabbau von (V) zu BCl<sub>3</sub> nur schwer zu kontrollieren ist.

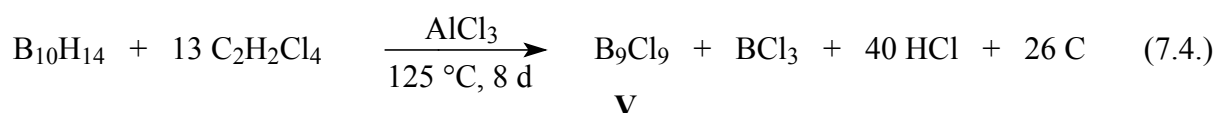
Auf der Suche nach einer Halogenierungsmethode, die (V) in höheren Ausbeuten liefert, stießen wir auf das System 1,1,2,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>/ AlCl<sub>3</sub>.

Erhitzt man ein Gemisch aus (I) und AlCl<sub>3</sub> (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 Cl<sub>3</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> (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 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> im Vakuum entfernt, der verbleibende schwarze Rückstand wird mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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.

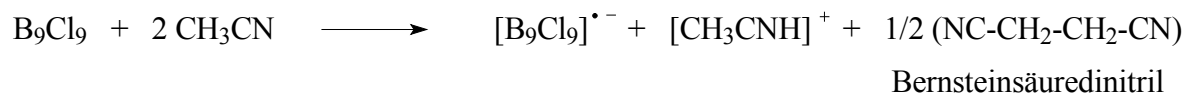
(V) ist verhältnismäßig luftstabil, Zersetzung tritt erst nach mehreren Stunden unter Abspaltung von HCl zu H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ein.

Die thermische Stabilität der Subhalogenide nimmt in der Reihenfolge



ab, was unter anderem daran erkennbar ist, dass ein großer Anteil der B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>-Kristalle bei 350 °C noch kristallin vorliegt, während sich B<sub>9</sub>I<sub>9</sub> bei gleicher Temperatur unter Abspaltung von Iod zersetzt.<sup>[7, 34]</sup>

(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 [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>•-</sup> nach folgender Reaktionsgleichung:



(7.4.1.)

Die analoge Reaktion tritt ein bei B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub>, B<sub>9</sub>I<sub>9</sub> mit CH<sub>3</sub>CN, THF, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O 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.<sup>[34]</sup>

7.1.1.  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung von  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (V)

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

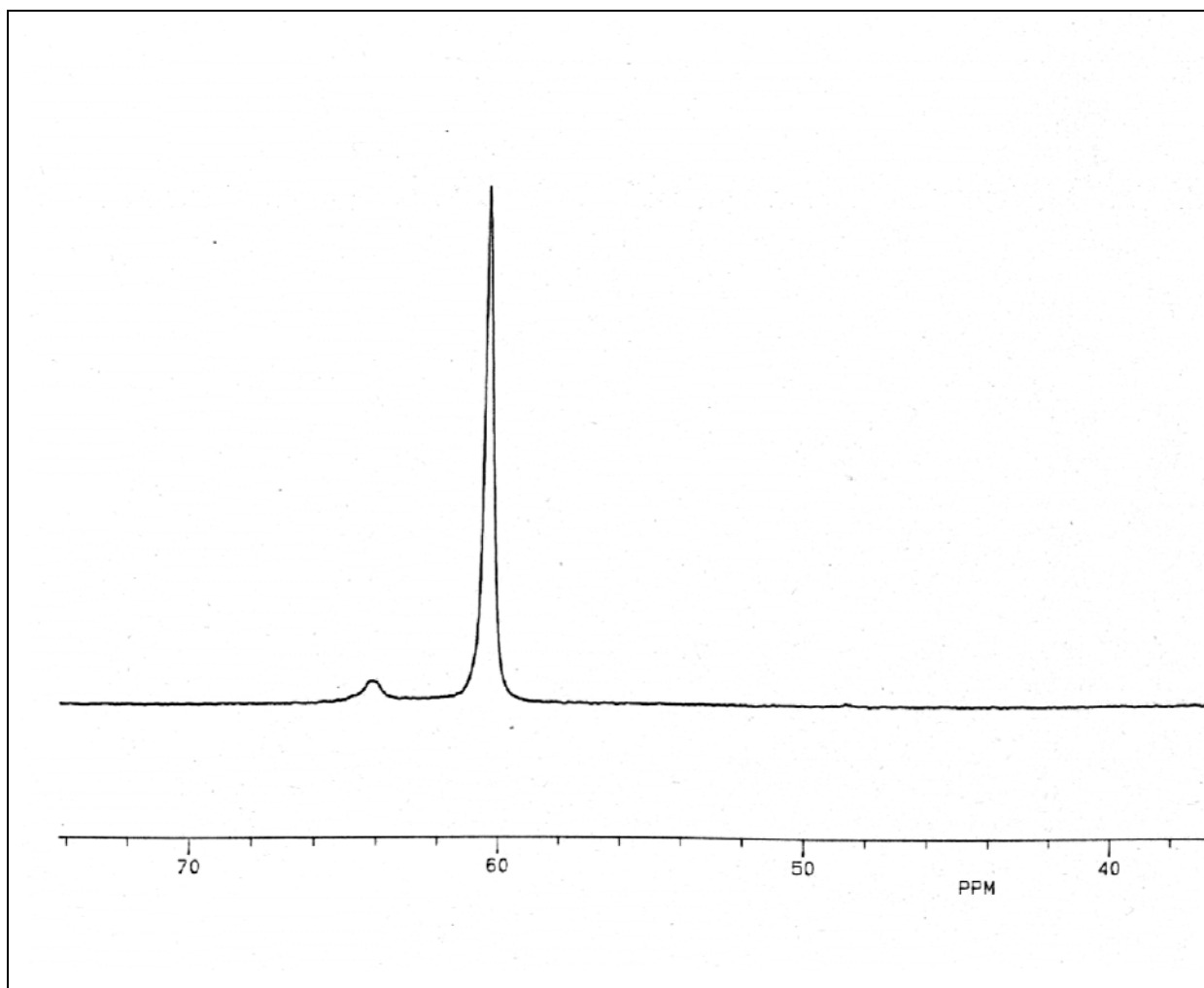


Abb. 29: 64,210 MHz- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $\text{B}_9\text{Cl}_9$ (V) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

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

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-<sup>11</sup>B-NMR-spektroskopischer Untersuchung am Festkörper B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> und [B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> bestätigt werden konnte.<sup>[91,92]</sup>

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<sub>3h</sub> - Symmetrie über eine C<sub>4v</sub> – nach D<sub>3h</sub> - Symmetrie folgt. Die Energiebarriere bei dieser Umlagerung ist verhältnismäßig niedrig, sie beträgt weniger als 0,1% der Gesamtenergie jeder Form.<sup>[68]</sup>

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.<sup>[70, 71]</sup>

Die in Abbildung 30 mit (a), (a') und (a'') bezeichneten Strukturen stellen die gleiche trigonal-prismatische Anordnung mit D<sub>3h</sub> - Symmetrie dar, jedoch aus unterschiedlichen Perspektiven. Die Strukturordnung (b) zeigt ein einfach überkapptes Archimedisches Antiprisma mit C<sub>4v</sub> - Symmetrie, während Anordnung (c) auf C<sub>2v</sub> - 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<sub>2v</sub> - Struktur ablaufen sollte, während die Umlagerung über das dreifach überkappte trigonale Prisma nicht erlaubt ist.<sup>[67, 70]</sup> Dies ist im Einklang mit dem <sup>11</sup>B-NMR-Befund, wonach [B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> - Dianionen statische Struktur besitzen, d. h. man findet 2 <sup>11</sup>B-NMR - Linien im Verhältnis 2 : 1 (6 : 3).



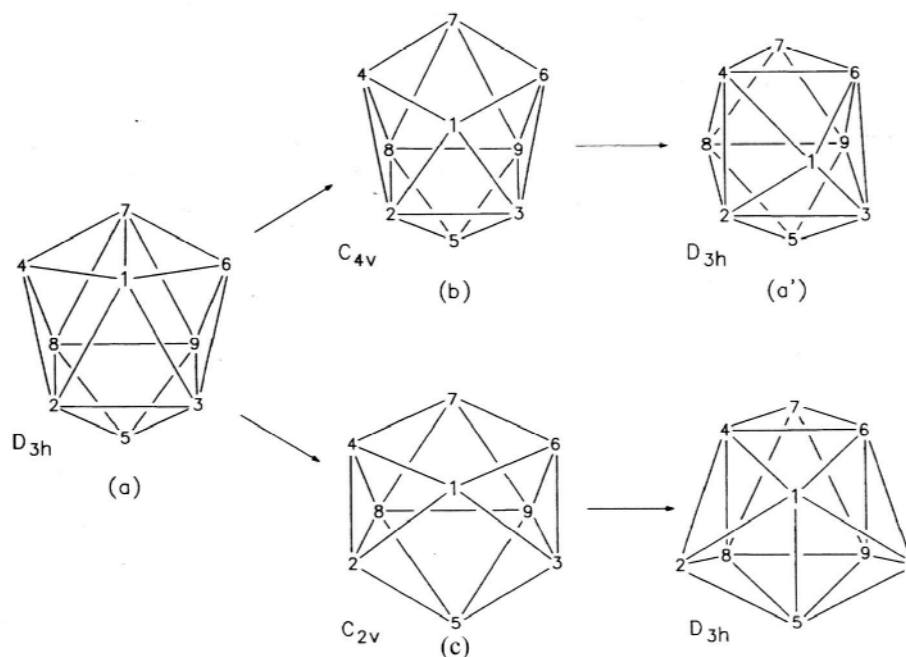


Abb. 30: Intramolekulare Umlagerung nach dem „diamond-square-diamond“ (DSD) - Mechanismus

Da beim Vergleich der <sup>11</sup>B-NMR-Werte von B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> (X = Cl, Br, I) kaum Differenzen in den chemischen Verschiebungen auftreten, kann die in der Literatur häufig als Bor-Halogen - Wechselwirkung zitierte p<sub>π</sub> - p<sub>π</sub> - Rückbindung als Ursache für die Begründung einer starken Wechselwirkung zwischen Bor und Halogensubstituenten ausgeschlossen werden.<sup>[45, 64, 72]</sup>

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 B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> bestätigt werden.<sup>[45, 72, 91, 92]</sup>

Tab. 7.1.1.: Vergleich der chemischen Verschiebungen der B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> - Cluster

(X = Cl, Br, I)

Cluster	B <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> (I)	B <sub>9</sub> Br <sub>9</sub>	B <sub>9</sub> I <sub>9</sub>
Chem. Verschiebung $\delta$ [ppm]	60,2 <sup>[45]</sup>	61,5 <sup>[45]</sup>	62,5 <sup>[34]</sup>

7.1.2. MAS-<sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (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.<sup>[73]</sup>

Durch schnelle Rotation der Probe in einem speziellen Winkel von 54,7° (MAS = Magic Angle Spinning) relativ zum statischen Feld B<sub>0</sub> kann die anisotrope Verbreiterung, die durch Dipol - Dipol - Wechselwirkung verursacht wird, ausgemittelt werden.<sup>[74, 75]</sup>

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 <sup>11</sup>B mit  $I = 3/2$ , so beeinflussen anisotrope Wechselwirkungen des Quadrupols mit dem elektrischen Feldgradienten Linienform und Anzahl der Resonanzen.

Bei ausreichend schneller Rotationsfrequenz  $\nu_{\text{rot}}$  führt diese Methode zu schmalen Linien, die nicht durch Rotationsseitenbänder überlagert sind, das heißt die  $\nu_{\text{rot}}$  muss sehr viel größer als der Frequenzbeitrag der Wechselwirkung sein.<sup>[76]</sup>

In Abbildung 31 ist das temperaturabhängige MAS-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> 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 B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> – 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-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> 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.<sup>[68,70,71]</sup>

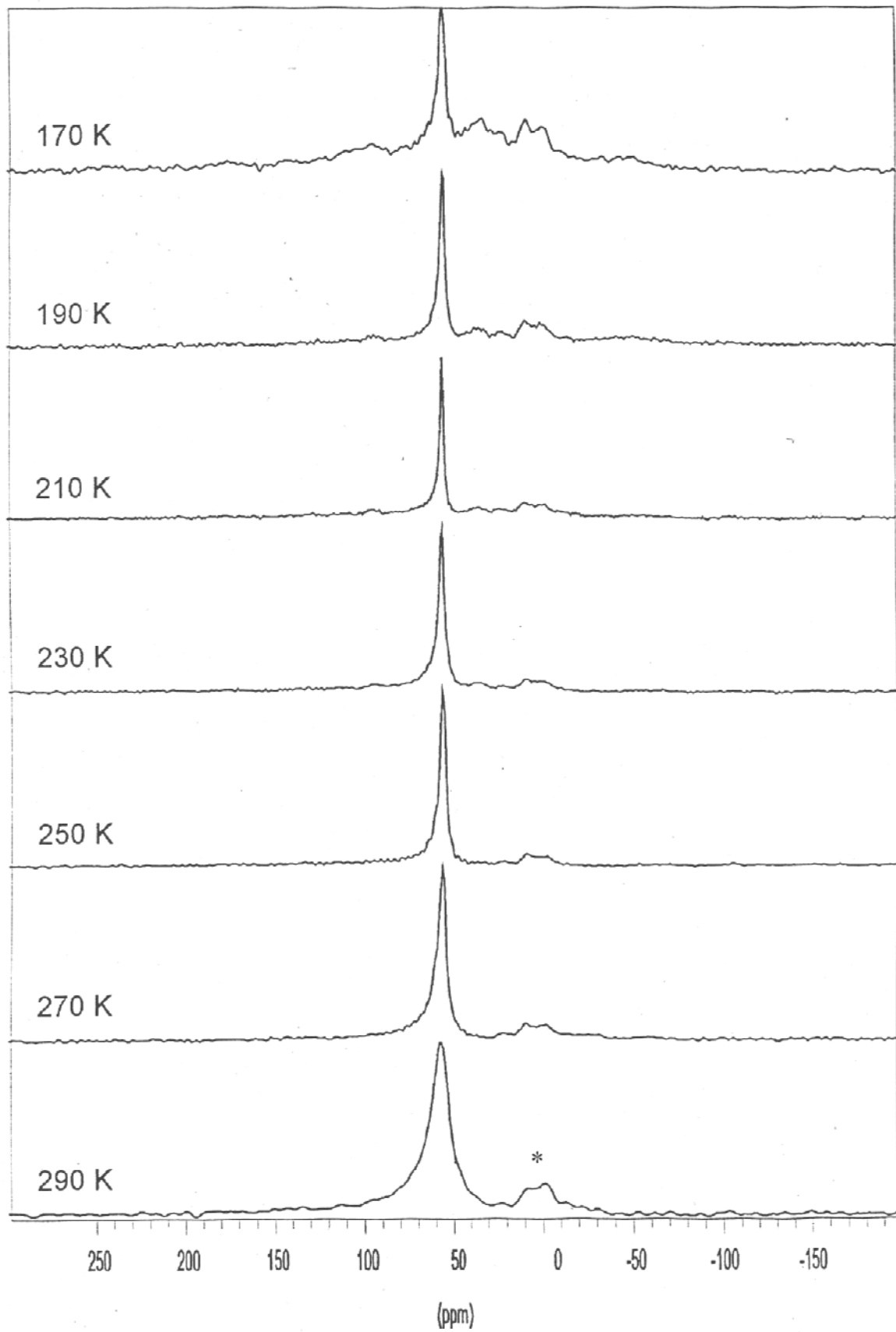


Abb. 31: Temperaturabhängiges 160,47-MHz-MAS-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (V)  
(\* Verunreinigungen)

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  $\tau_A$ , so ergibt sich für die Energiedifferenz  $\Delta U$  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.<sup>[84]</sup>

### 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 Fragmentsignalsreihen zu erhalten.<sup>[7]</sup>

Bei einer Ionisierungsspannung von 70 eV kann die Signalsreihe 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 BCl<sub>3</sub> führt zum Ion B<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub><sup>+</sup>, das bei einem m/e – Verhältnis = 181 auftritt.

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

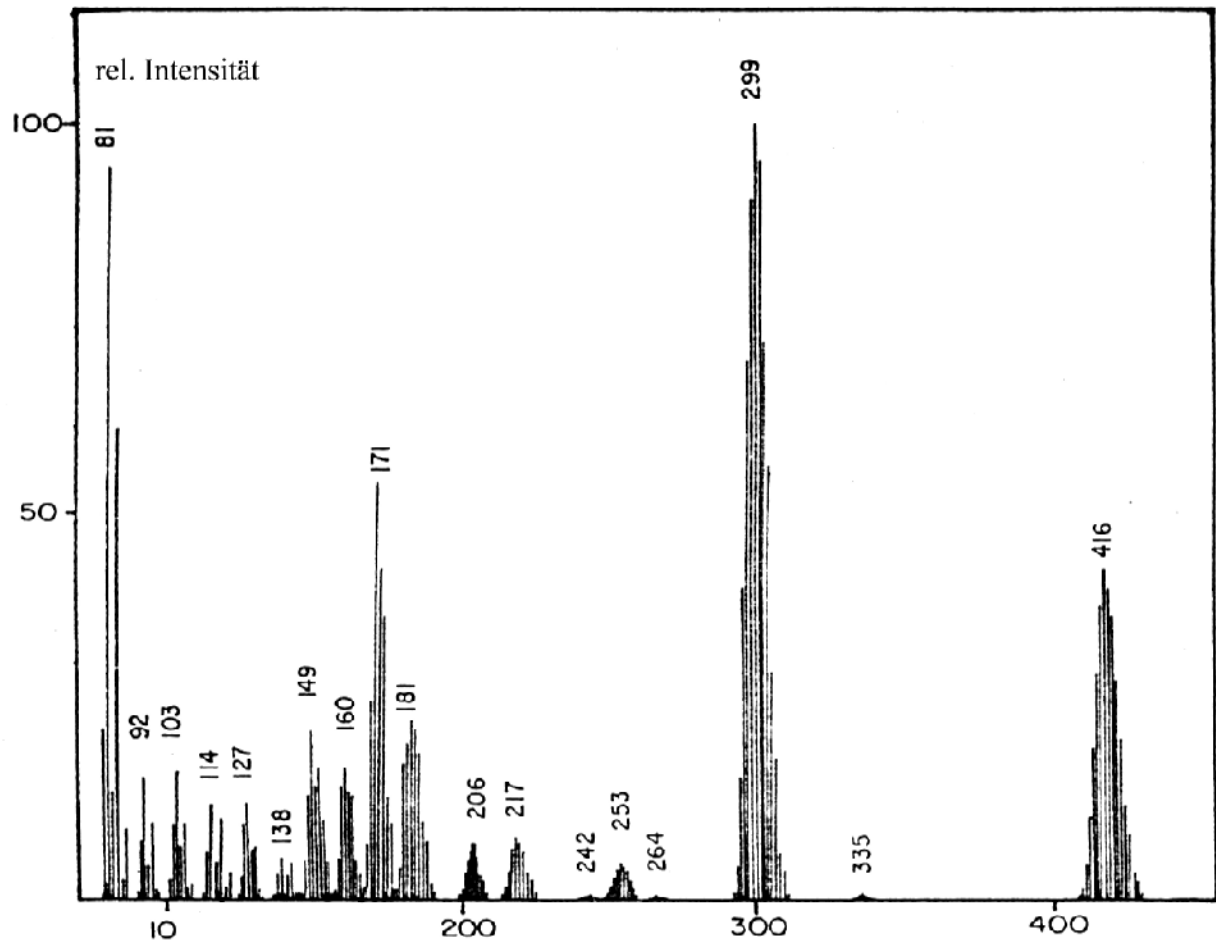


Abb. 31: 70 eV-Massenspektrum von B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (V)

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 B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (V)

Über die Redox Eigenschaften der perhalogenierten Cluster B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> (X = Cl, Br, I) wurde erstmals 1978 berichtet, als E. H. Wong und R. F. Kabbani (V) durch oxidative Chlorierung aus [B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> darstellen konnten.<sup>[6]</sup>

Weitergehende Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass die [B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> - Cluster drei stabile Oxidationsstufen ausbilden können, was E. H. Wong 1980 durch cyclische Voltammetrie und Polarographie experimentell belegen konnte.<sup>[64, 66]</sup>

Daraufhin bestimmte W. Bowden 1982 durch elektrochemische Versuche die Redoxpotentiale der Systeme B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> / [B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>-</sup> / [B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>[77]</sup>

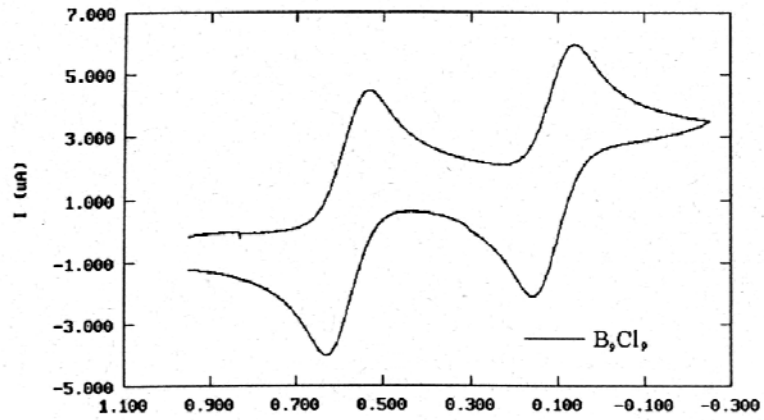
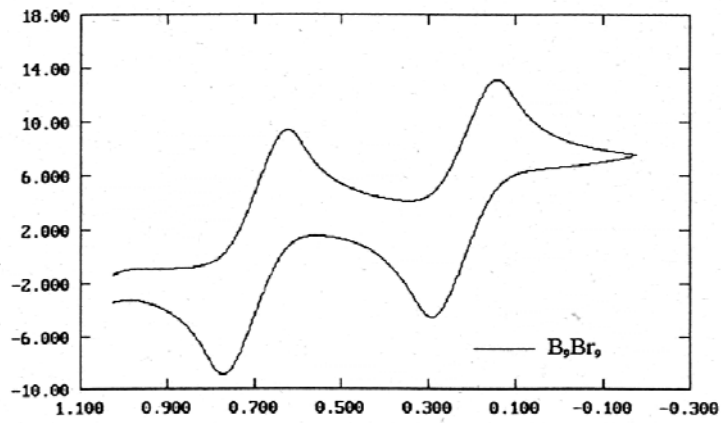
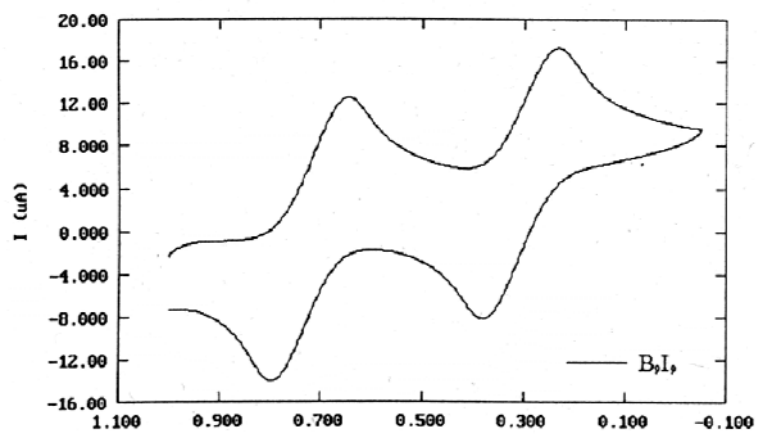
Die Ergebnisse von Bowden waren mit großem Fehler behaftet, da B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> unter Aufnahme von zwei Elektronen reduziert wird und somit ein kräftiges Oxidationsmittel darstellt. Die zur Ermittlung der Redoxpotentiale der zwei Reduktionsstufen verwendete Referenzelektrode Ag/AgCl wird jedoch von B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> angegriffen, was eine exakte Referenzierung gegenüber der Potentialkurve verhindert.

Der oft eingesetzte Standard Ferrocen reagiert mit B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (V) und B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> unter Bildung schwerlöslicher Niederschläge, so dass wir das System Thianthren / Thianthrenium als inerten Standard verwendeten.<sup>[34, 45]</sup>

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 ersten 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 B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> - Polyeder

	B <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> (I)	B <sub>9</sub> Br <sub>9</sub>	B <sub>9</sub> I <sub>9</sub>
$I_{pa, 1}$ [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 B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> - Polyeder

	B <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> (I)	B <sub>9</sub> Br <sub>9</sub>	B <sub>9</sub> I <sub>9</sub>
$I_{pa, 2}$ [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 B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> wurden mit einer standardisierten Dreielektronenanordnung aufgenommen.

Die Arbeits – und Gegenelektrode bestanden aus Glas – Kohlenstoff, als Referenzelektrode kam eine Platinelektrode zum Einsatz. Als Lösungsmittel wurde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{B}_9\text{X}_9$  – 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  $\text{B}_9\text{X}_9$  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 B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> die in Tabelle 7.1.6. aufgeführten Werte für die Halbstufenpotentiale und die daraus berechenbare Stabilitätskonstanten:

Tab. 7.1.6.: Cyclovoltammetrisch bestimmte Halbstufenpotentiale für B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>  
( X = Cl, Br, I )

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

Wobei gilt: E<sub>1</sub><sup>1/2</sup> = Potential des Redoxpaares B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> / [B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>-</sup>  
E<sub>2</sub><sup>1/2</sup> = Potential des Redoxpaares [B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>-</sup> / [B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>

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 [B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>-</sup> chemisch durch Komproportionierung aus der Neutralverbindung B<sub>9</sub>X<sub>9</sub> und dem Dianion [B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> darzustellen.

Die Oxidationskraft nimmt von B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (V) über B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> zum B<sub>9</sub>I<sub>9</sub> zu, der Unterschied in den Redoxpotentialen zwischen E<sub>1/2</sub> (B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub>) / E<sub>1/2</sub> (B<sub>9</sub>I<sub>9</sub>) ist jedoch deutlich geringer als die Differenz E<sub>1/2</sub> (B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>) (V) / E<sub>1/2</sub> (B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub>).

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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entschieden.<sup>[77]</sup>

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

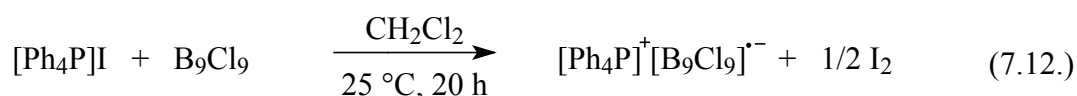
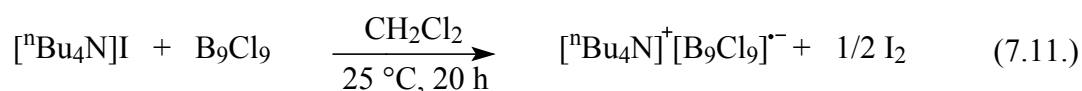
Schon die Untersuchungen von E. H. Wong und R. F. Kabbani zeigten, dass  $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$  durch Elektronenabgabe zur Radikalzwischenstufe (VI) oxidiert werden kann.<sup>[66]</sup>

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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (V) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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.

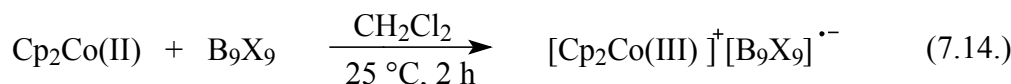
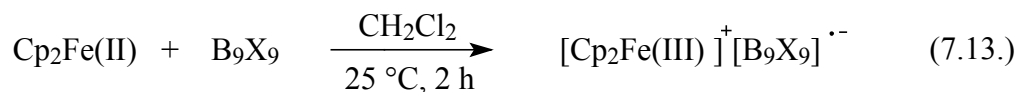
Beide Produkte sind als salzartige Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln wie etwa aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder  $\text{CS}_2$  unlöslich, in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Et}_2\text{O}$  jedoch gut löslich.

Bei Verwendung von Donorlösungsmitteln wie etwa Aceton, Alkohol oder Wasser erfolgt eine sofortige Reduktion des Radikals zu [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> (**IX**), während es in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Schutzgas problemlos längere Zeit haltbar ist.

Da das Radikal-Anion mit einer Stabilitätskonstante K von 1,2 x 10<sup>9</sup> relativ stabil gegenüber Disproportionierung sein sollte, zeigt es im Versuch tatsächlich keinerlei Neigung zur Dimerisierung.

Sowohl B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**V**) wie auch B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> sind aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials in der Lage, Ferrocen Cp<sub>2</sub>Fe und Cobaltocen Cp<sub>2</sub>Co in einer typischen Redoxreaktion zu oxidieren.<sup>[45]</sup>

Es fallen schon bei Raumtemperatur spontan die in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> schwerlöslichen Salze [Cp<sub>2</sub>Fe(III)]<sup>+</sup>[B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (**VII**) bzw. [Cp<sub>2</sub>Co(III)]<sup>+</sup>[B<sub>9</sub>X<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (**VIII**) ( X = Cl, Br ) in quantitativer Ausbeute aus:



Die Reaktionsprodukte lassen sich problemlos mittels einer G4-Fritte vom Lösungsmittel abtrennen, nach dem Trocknen fallen [Cp<sub>2</sub>Fe(III)]B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> und [Cp<sub>2</sub>Fe(III)]B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**VII**) als voluminöse grünliche Pulver an, während [Cp<sub>2</sub>Co(III)]B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**VIII**) und [Cp<sub>2</sub>Co(III)]B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> schmutzigweiße bzw. rostbraune Farbe besitzen.

Bei dem Versuch, B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**V**) mit überschüssigem Metallocen im Verhältnis 1 : 2 umzusetzen, bildet sich nicht das erwartete [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> - Dianion (**IX**), vielmehr kann auch hier entsprechend Gleichung 7.8. lediglich das Radikalanion [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (**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.<sup>[45]</sup>

### 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.

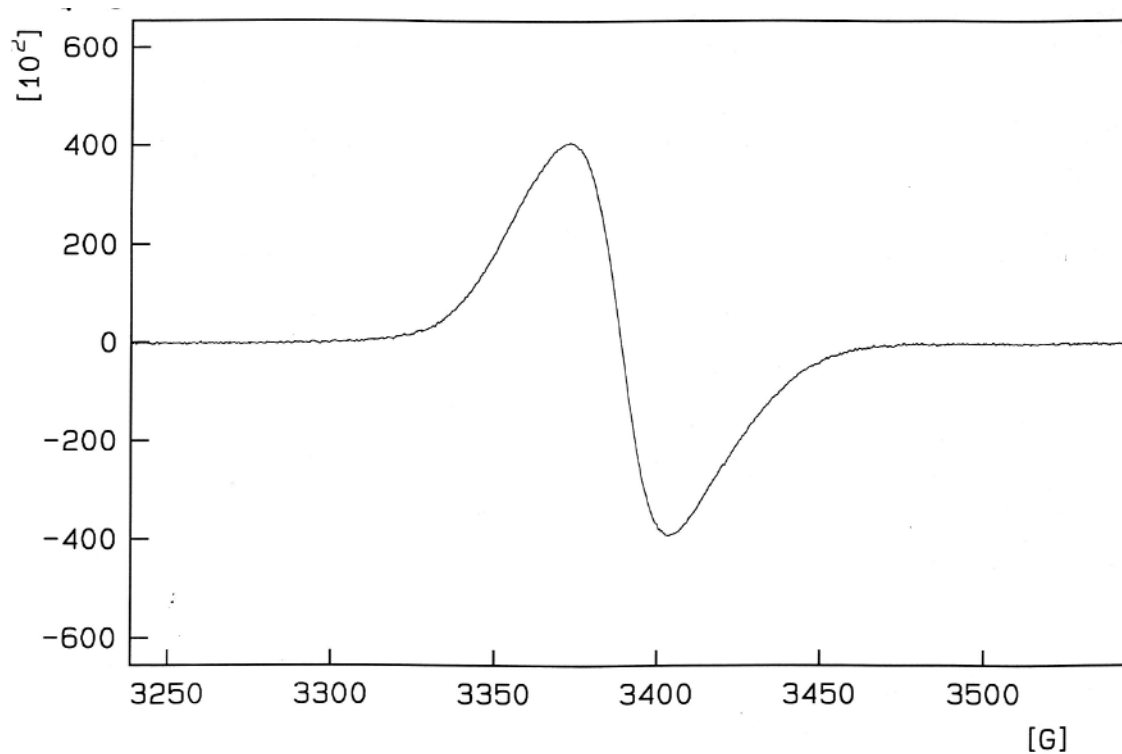


Abb. 36: ESR-Spektrum von  $[Ph_4P][B_9Cl_9]$ (VI) bei 110 K

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.<sup>[79]</sup> 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.<sup>[79]</sup>

Da alle Kerne im Radikalmonoanion [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (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 [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (VI) vorliegenden Isotope

	Kernspin I	nat. Häufigkeit [%]
<sup>10</sup> B	3	19,90
<sup>11</sup> B	3/2	80,10
<sup>35</sup> Cl	3/2	75,77
<sup>37</sup> 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,  $\Delta H$  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 Spinmagnetismus g lediglich einen dimensionslosen Skalar darstellt.<sup>[78]</sup>

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.

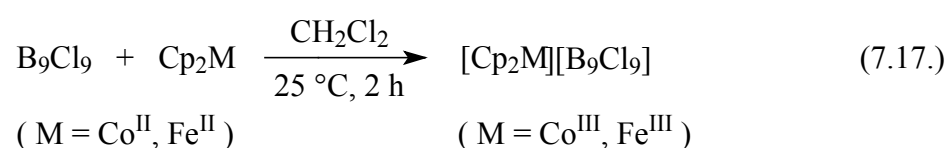
In glasartig erstarrten Schmelzen sowie in polykristallinen Festkörpern ist der Spinaustausch sehr langsam, die Brownsche Molekularbewegung ist damit weitgehendst ausgeschaltet, so dass die anisotrope Wechselwirkung beobachtbar wird.

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  $\chi$ , 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.<sup>[80, 81]</sup>

Diese inneren Kräfte führen bei paramagnetischen Substanzen zu einer Abweichung vom Curie-Gesetz, es muss eine modifizierte, experimentell bestätigte Formel für die molare Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  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.

$\chi_0$  stellt den temperaturunabhängigen diamagnetischen Anteil der molaren Suszeptibilität dar, die Curie - Konstante  $C$  ist stoffspezifisch und hängt mit dem magnetischen Moment  $\mu_{\text{mag}}$  des jeweiligen Materials durch die Beziehung 7.19. zusammen:

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

(  $\mu_0$  = 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.

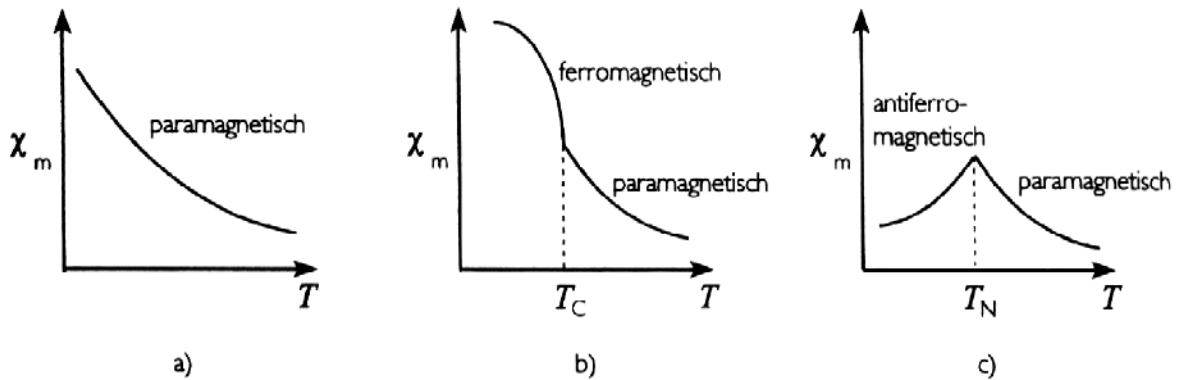


Abb. 37: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bei

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

(  $T_N$  stellt die Néel-Temperatur dar )

Substituiert man innerhalb der Curiekonstanten  $\mu_{\text{mag}}$  gegen  $\mu_{\text{eff}}$  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  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $\mu_{\text{eff}}$  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  $\chi_0$  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  $\chi_o$  der molaren Suszeptibilität bemerkbar und es ergeben sich deutliche Abweichungen von Gleichung 7.23.

Da  $\chi_o$  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  $\mu_o$  den Wert  $\mu_o = 4\pi 10^{-7} \text{ JT}^{-1}$ , die molare Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  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 ( $\text{cm}^3$ ) zugeordnet wird.<sup>[82, 83]</sup>

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

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  $\chi_o$  der molaren Suszeptibilität, erforderlich.

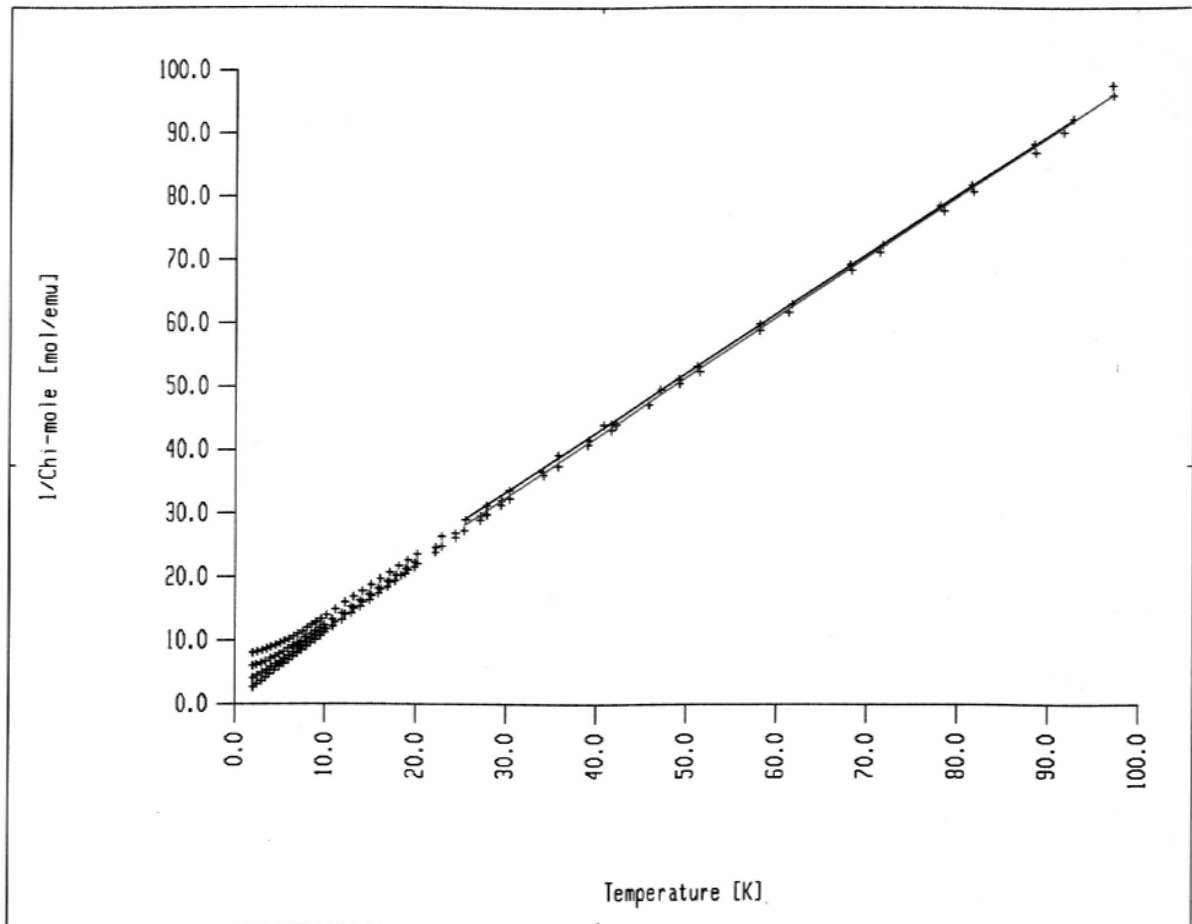


Abb. 38: Bestimmung der molaren Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  von  $[\text{Cp}_2(\text{III}) \text{Fe}][\text{B}_9\text{Cl}_9]$  (VII)

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

diamagnetischer Anteil der molaren Suszeptibilität $\chi_0$ :	$-100 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$
effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}$ :	$2,87 \mu_{\text{B}}$
paramagnetische Curie – Weiss - Ordnungstemperatur $T_c$ :	$-6 \text{ K}$

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

Da in der Verbindung (VII) sowohl das Kation Fe<sup>III</sup> (d<sup>5</sup>) 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  $\mu_{\text{eff}}$  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<sub>c</sub> 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 [Cp<sub>2</sub>Fe(III)]B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (VII)

T	Messwert Temperatur
$\chi_{\text{mol}}$	Messwert molare Suszeptibilität
$\chi^{\text{fit}}$	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	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 [Cp<sub>2</sub>Co(III)][B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (**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 [Cp<sub>2</sub>Fe(III)][B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (**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  $\chi_o$  erforderlich.

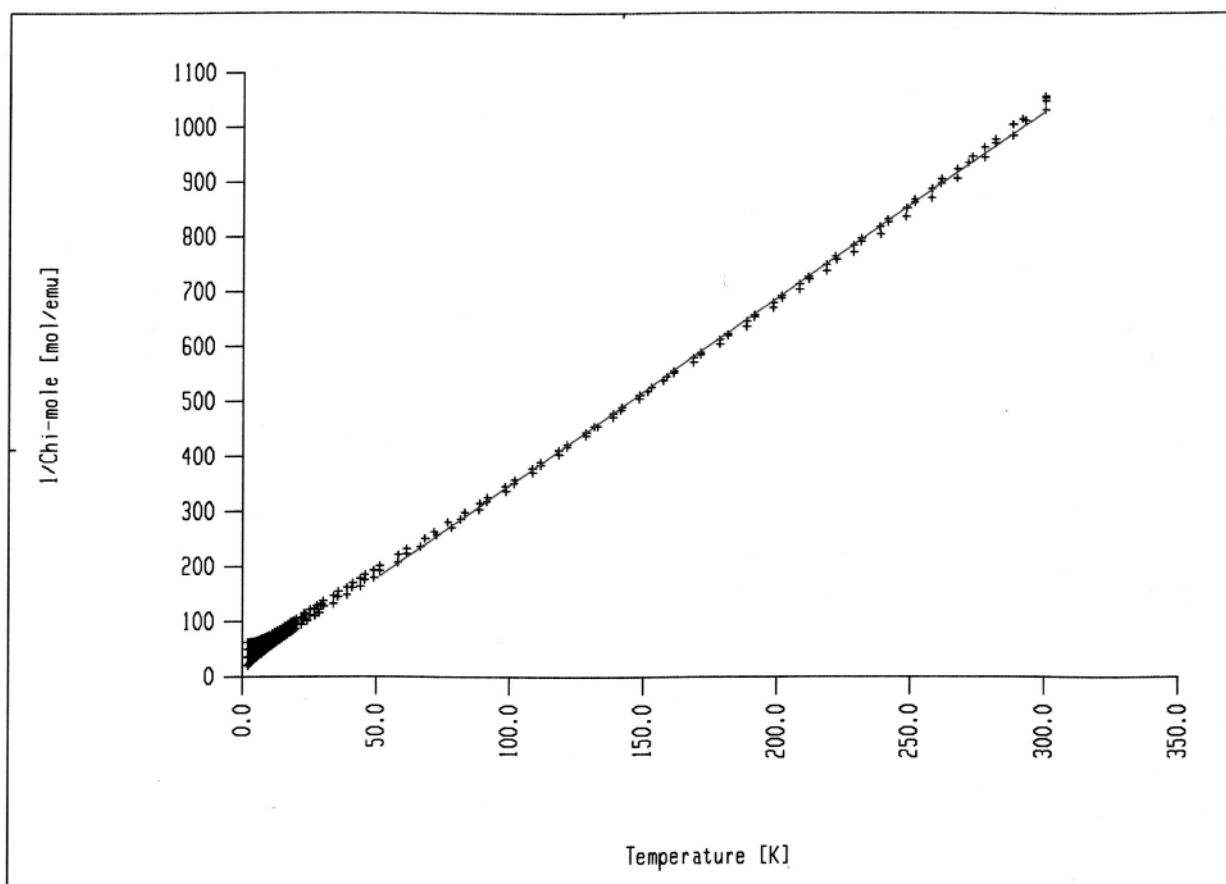


Abb. 39: Bestimmung der molaren Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  von [Cp<sub>2</sub>Co(III)][B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (**VIII**)

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

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

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

Die Abweichung des effektiven magnetisches Momentes  $\mu_{\text{eff}}$  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  $-2 \text{ K}$  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 [Cp<sub>2</sub>Co(III)][B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (VIII)

T	Messwert Temperatur
$\chi_{\text{mol}}$	Messwert molare Suszeptibilität
$\chi^{\text{fit}}$	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)

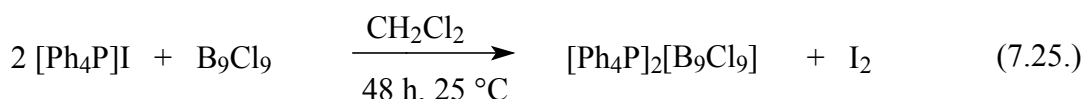
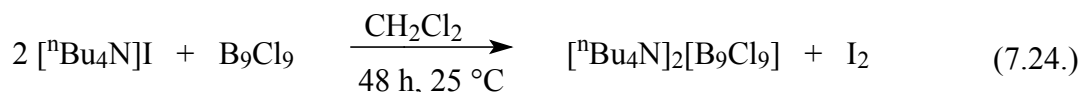
E. H. Wong und R. M. Kabbani konnten 1980 das perchlorierte Boranclusterdianion (IX) in Form seines Tetrabutylammoniumsalzes  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_9\text{Cl}_9]$  darstellen. Synthetisiert wurde es durch oxidative Chlorierung von  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$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

Das Salz, das als luftstabiler, wenig hydrolyseempfindlicher farbloser Feststoff mit einer bis zu 90 % Ausbeute nach obiger Reaktion anfiel, konnte IR-,  $^{11}\text{B}$ -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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (V) oxidiert werden kann, wurde durch W. Bowden weiterhin elektrochemisch (Cyclovoltammetrie, Polarographie) charakterisiert.<sup>[77]</sup>

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  $\text{B}_9$  - Clusterdianionen zu entwickeln.

Da der Borancluster  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich sind:

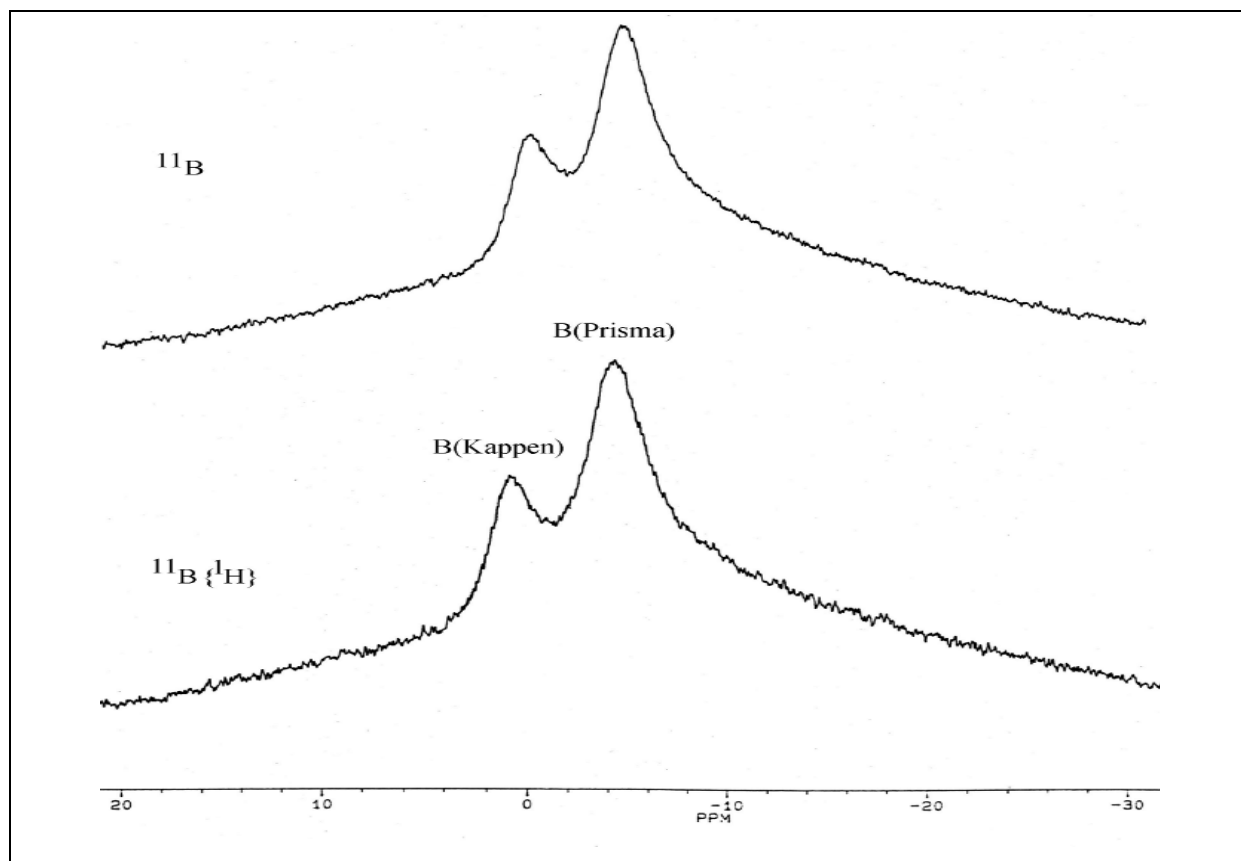
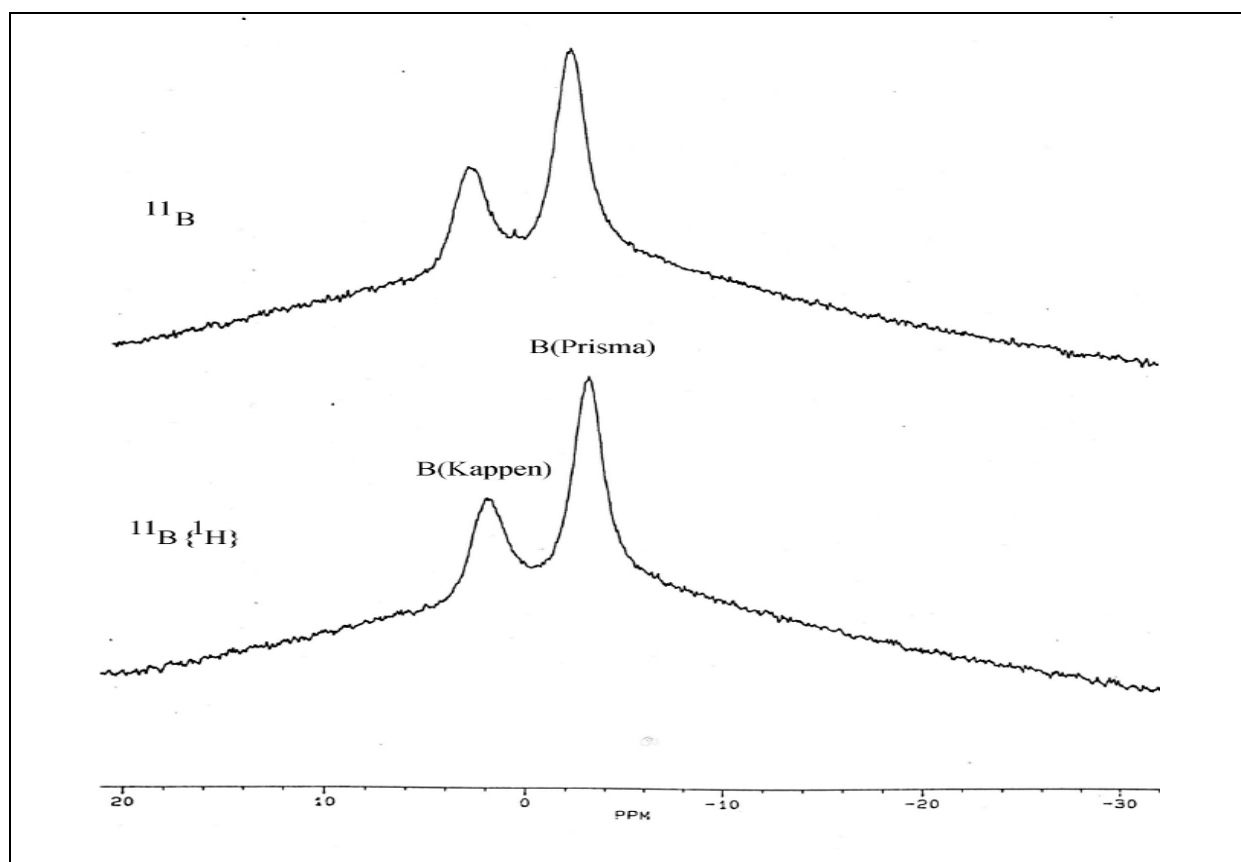


Das bei der Umsetzung als Nebenprodukt entstandene Iod lässt sich nach Abzug des Lösungsmittels fast vollständig im Vakuum entfernen. Letzte Iodspuren werden mit n-Hexan extrahiert, zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch als reines [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] bzw. [Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] charakterisiert werden kann.

### 7.3.1. <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> (**IX**)

Das Anion der Salze [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] und [Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] liefert im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-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.<sup>[66]</sup>

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

Tab. 7.3.: Chemische Verschiebungen von [Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (**IX b**) bzw.[<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (**IX a**) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

	δ [ppm] [ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [B <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> ] ( <b>IX a</b> )	δ [ppm] [Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> [B <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> ] ( <b>IX b</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 [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (**IX a**) die chemischen Verschiebungen von δ = - 1,45 ppm für die Kappenatome bzw. δ = - 5,49 ppm für die Prismenatome erhielten.<sup>[66]</sup>

Durch die Aufnahme von zwei Elektronen verliert der B<sub>9</sub> – 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 B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**V**) um ca. 60 ppm hochfeldverschoben. Diese Hochfeldverschiebung resultiert aus der höheren Elektronendichte, die zu einer stärkeren magnetischen Abschirmung der Boratome im [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> - Dianion (**IX**) führt.

#### 7.4. Darstellung von [HB<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (**X**)

Kellner gelang es in unserem Arbeitskreis erstmals, B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> bei Raumtemperatur mit überschüssigem Iodwasserstoffgas zu [HB<sub>9</sub>Br<sub>9</sub>]<sup>-</sup> bzw. H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> zu reduzieren.<sup>[45]</sup>

Sowohl der neutrale paramagnetische Cluster [HB<sub>9</sub>Br<sub>9</sub>]<sup>-</sup> als auch der diamagnetische Cluster H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Br<sub>9</sub> konnten in unserer Arbeitsgruppe erstmalig dargestellt werden. [HB<sub>9</sub>Br<sub>9</sub>]<sup>-</sup> stellt

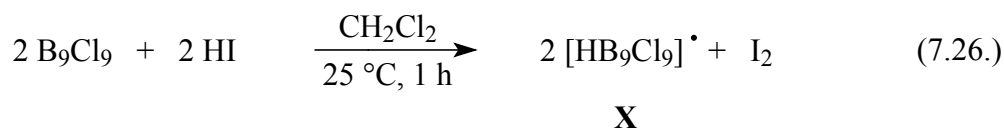


einen neuen Verbindungstyp dar, der mit  $(2n+1)$  - Clusterelektronen nicht nach den Wadeschen Regeln beschrieben werden kann und somit ein wichtiges Bindeglied zwischen den gut charakterisierten  $(2n+2)$  - *closo* - Verbindungen und den  $(2n)$  - *closo* - Verbindungen darstellt.<sup>[91]</sup>

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.

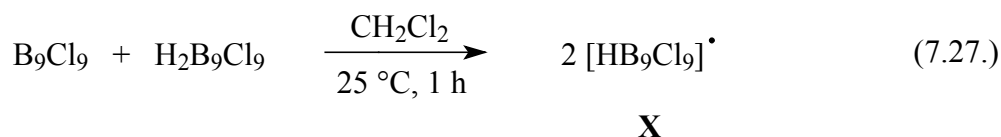
Leitet man mit einem schwachen Argongasstrom als Trägergas getrockneten Iodwasserstoff in eine Lösung von  $B_9Cl_9$  (**V**) in  $CH_2Cl_2$ , so färbt sich die Lösung von gelb über dunkelbraun nach tiefviolett. Die violette Farbe stammt vom freien Iod, das bei der Redoxreaktion als Oxidationsprodukt 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 [HB<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>•</sup> (X)

Das ESR – Spektrum von [HB<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>•</sup> (X) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 Temperaturniedrigung 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.

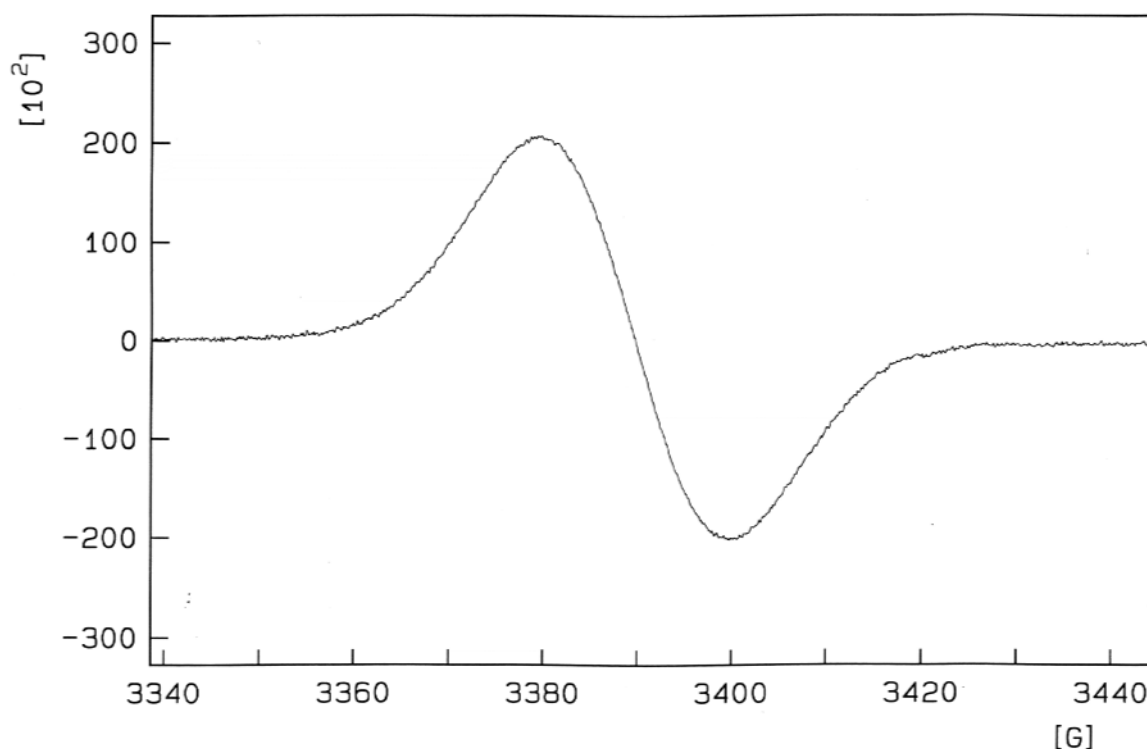


Abb. 42: ESR-Spektrum von [HB<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>•</sup> (X) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 110 K

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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  reagieren mit  $\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unlöslich, somit kann das Produkt problemlos über eine G4-Fritte abfiltriert werden.

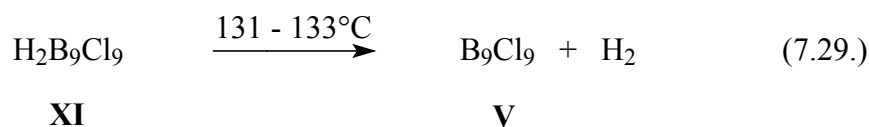
Nach dem Entfernen letzter Iodspuren durch mehrmaliges Extrahieren mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bleibt (**XI**) als farbloses Pulver zurück, das unter trockenem Argon längere Zeit unzersetzt haltbar ist.

(**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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  usw. erfolgt wie bei  $[\text{HB}_9\text{Cl}_9]^-$  sofortige Zersetzung, während bei Verwendung von Ethern wie  $\text{Et}_2\text{O}$  oder THF Etherspaltung auftritt.

(**XI**) ist stark hygroskopisch und zerfließt in kurzer Zeit, wobei die gebildete Flüssigkeit sehr stark sauer reagiert. In  $\text{H}_2\text{O}$  tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von Borsäure ein.

Eine Schmelzpunktsbestimmung ergibt einen Zersetzungsbereich zwischen  $131 - 133 \text{ }^\circ\text{C}$ , wobei  $\text{H}_2$  - Abspaltung und Rückbildung von  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**) erfolgt, das im  $^{11}\text{B}$ -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.

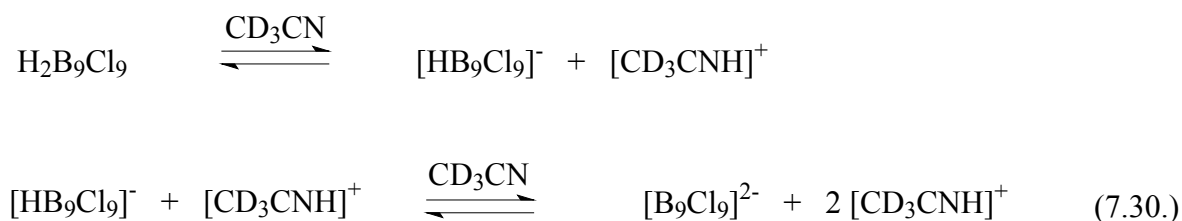
Durch die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen erhöht sich die Anzahl der Gerüstelektronen von  $2n$  auf  $2n+2$ , somit liegt ein neutraler *closo* - Cluster vor, der entsprechend der homologen Formel  $\text{B}_n\text{H}_{2n+2}$  nach den Wade-Regeln ein echtes *closo* - Boran darstellt.<sup>[13]</sup>

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.<sup>[36, 85]</sup>

### 7.5.1 <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Charakterisierung von H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**XI**)

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

Bei Verwendung von Acetonitril d<sub>3</sub> stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



Das vorliegende Gleichgewicht zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die  $^1\text{H}$ -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.

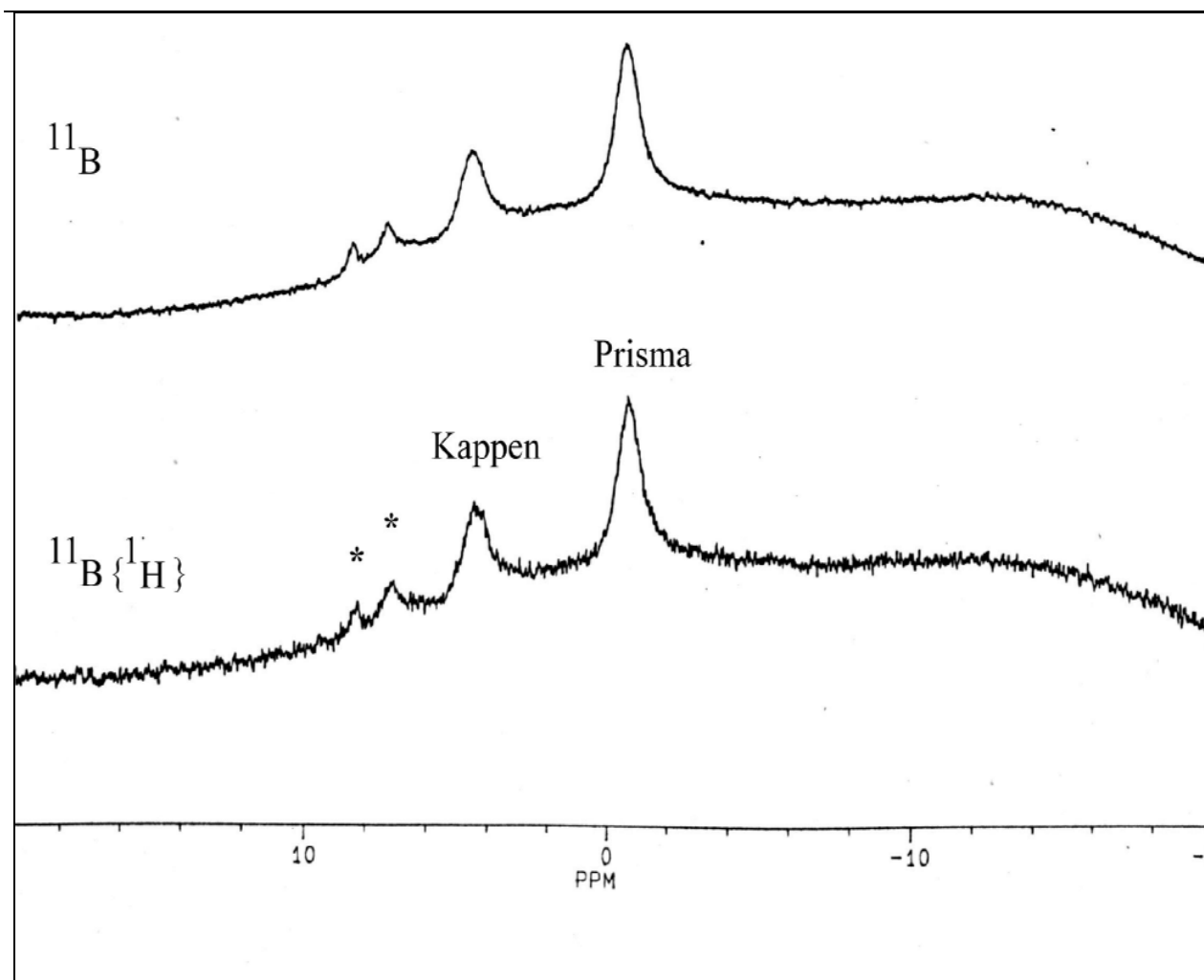


Abb. 43: 64,210 MHz- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**XI**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$

( \* Nebenprodukte )

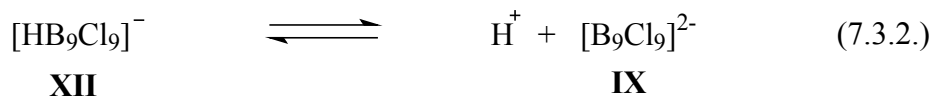
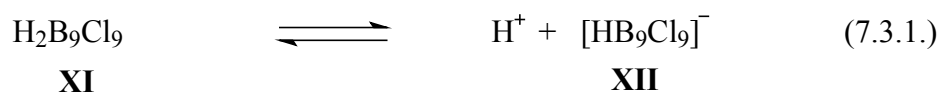
Tab. 7.5.: Chemische Verschiebungen von H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**XI**) in CD<sub>3</sub>CN

	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 B<sub>9</sub> – Cluster in Wechselwirkung treten.

Danach liegt bei der Reaktion zwischen (**XI**) und CD<sub>3</sub>CN ein Gleichgewicht zwischen [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> (**IX**), [HB<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (**XII**) und undissoziiertem H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**XI**) vor, was im folgenden Kapitel beschrieben wird.

(**XI**) stellt eine starke zweibasige Säure dar, die unter Bildung der korrespondierenden Base [B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> (**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<sub>S</sub> und K<sub>B</sub> für die größeren Boranclusteranionen [B<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>]<sup>2-</sup> (n = 10 – 12), die durch die Delokalisation der negativen Ladung über den Polyeder als sehr schwache Brønstedt – Basen beschrieben werden können.<sup>[86]</sup>

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

Löst man (**XI**) in Acetonitril  $\text{d}_3$ , so kann das in Gl. ( 7.30 ) beschriebene Dissoziationsgleichgewicht  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

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

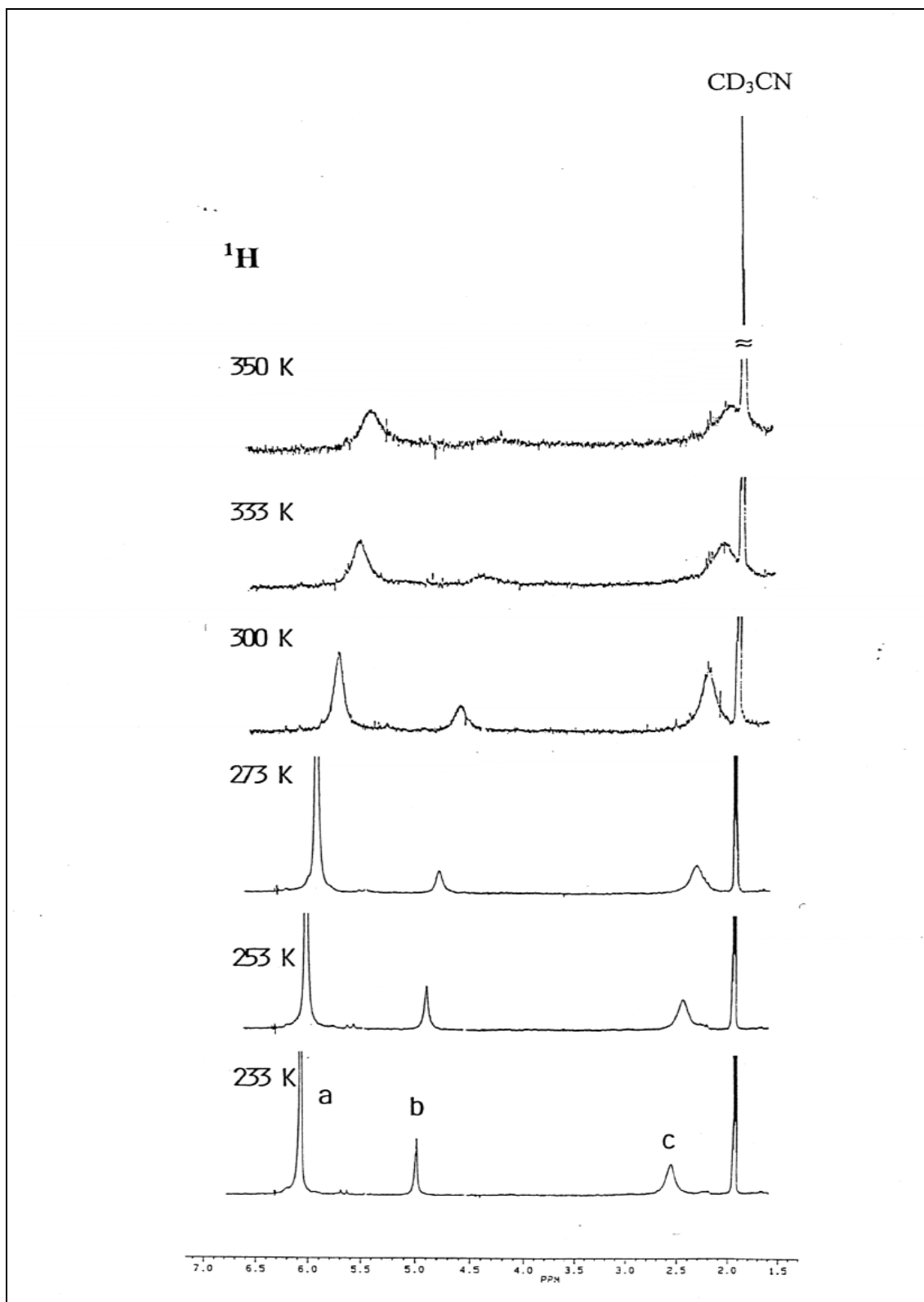
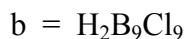


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit des 250,133 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von H<sub>9</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (XI) in CD<sub>3</sub>CN



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  $^1\text{H}$ -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  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte.

Das Auftreten von nur einer  $^1\text{H}$ -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.<sup>[45, 88,91,92]</sup>

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.

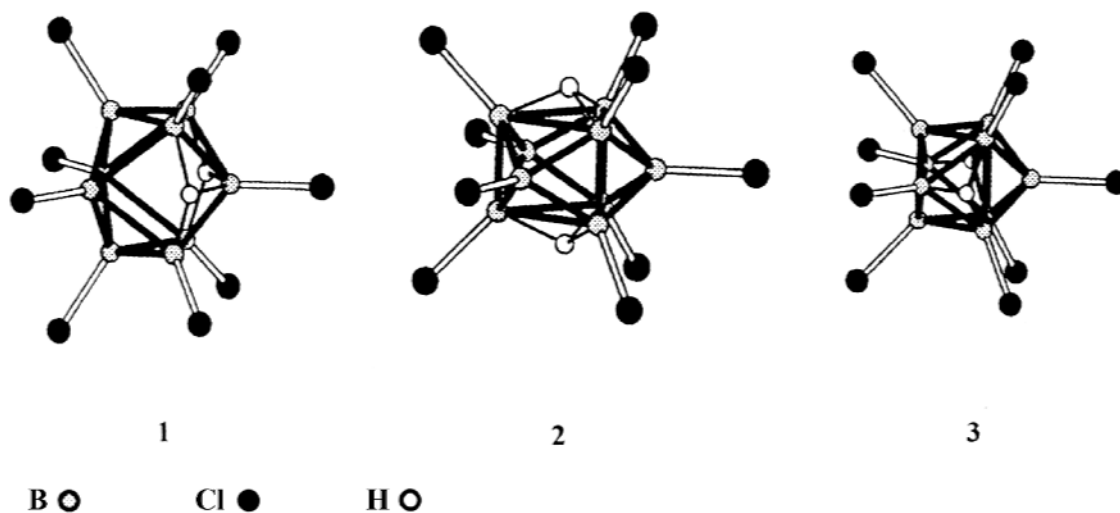


Abb. 45: Positionen der 3 möglichen H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> - Geometrien

Bei der quantenmechanischen Untersuchung von H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**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 H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**XI**)

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

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

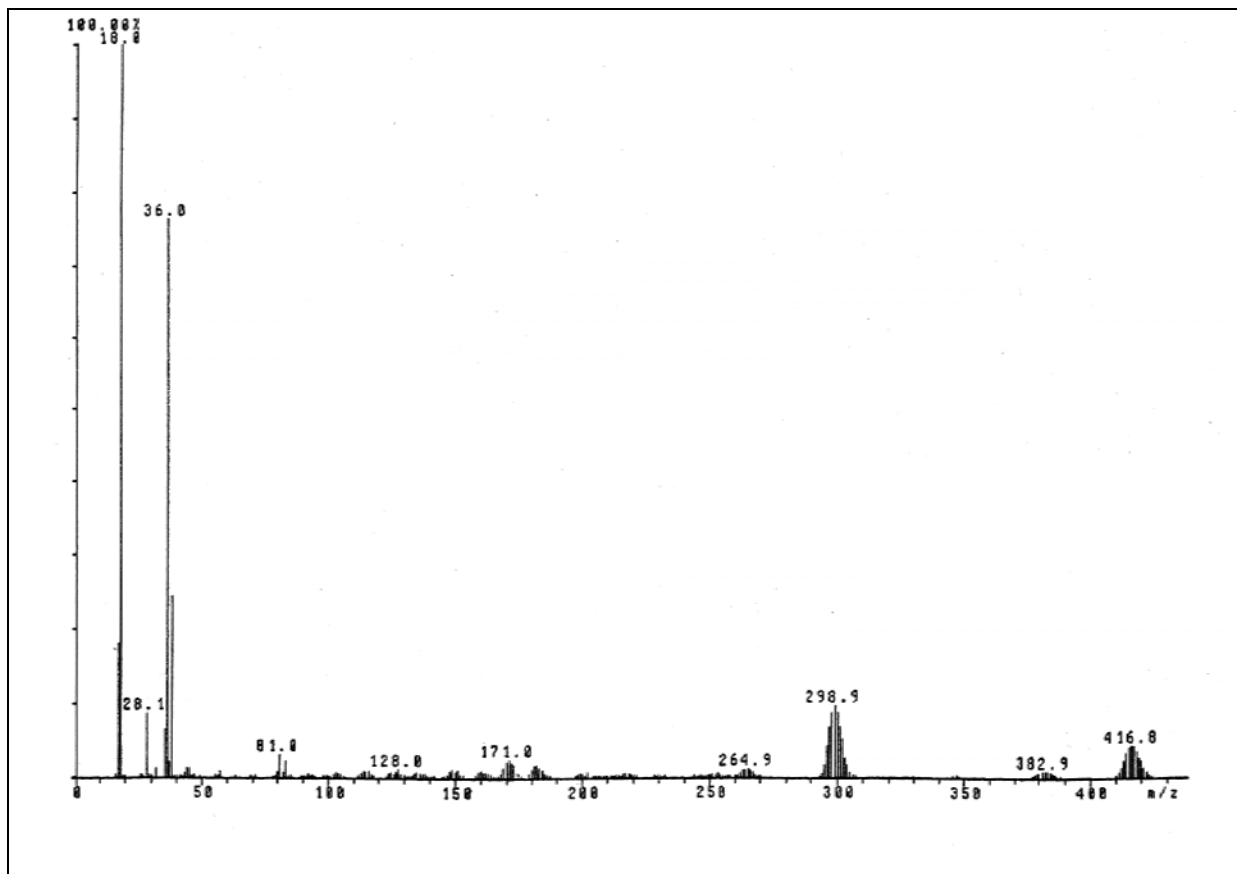


Abb. 46: 70 eV-Massenspektrum von H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (XI)

Da sich (XI) gegenüber B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (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  $\text{HB}_9\text{Cl}_9^+$ , 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  $\text{HB}_9\text{Cl}_8^+$ , dessen Isotopenmuster um  $m/e = 382,9$  erkennbar ist; auch diese Massenserie tritt im Massenspektrum von (V) nicht auf. Durch Abspaltung von Wasserstoff und BCl<sub>3</sub> aus  $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9^+$  resultiert die Signalgruppe um  $m/e = 298,9$ , die dem Molekülion  $\text{B}_8\text{Cl}_6^+$  zugeordnet werden kann, das auch im Massenspektrum von B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> durch Abspaltung von BCl<sub>3</sub> auftaucht. Diese wenig intensive

Signalserie bei  $m/e = 264,9$  gehört zu  $\text{HB}_8\text{Cl}_5^+$ , das durch Abspaltung von HCl und  $\text{BCl}_3$  aus **(XI)** im Massenspektrum erkennbar ist.

Im Gegensatz zum B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> – 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 H<sub>2</sub>B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> **(XI)**

Fragment	m/e - Verhältnis	rel. Intensität
$\text{HB}_9\text{Cl}_9^+$	416,8	8 %
$\text{HB}_9\text{Cl}_8^+$	382,9	3 %
$\text{B}_8\text{Cl}_6^+$	298,9	12 %
$\text{HB}_8\text{Cl}_5^+$	264,9	4 %
$\text{B}_6\text{Cl}_3^+$	171,0	5 %
$\text{HB}_2\text{Cl}_3^+$	128,0	3 %
$\text{BCl}_2^+$	81,0	5 %
$\text{HCl}^+$	36,0	78 %
$\text{Cl}^+$	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.

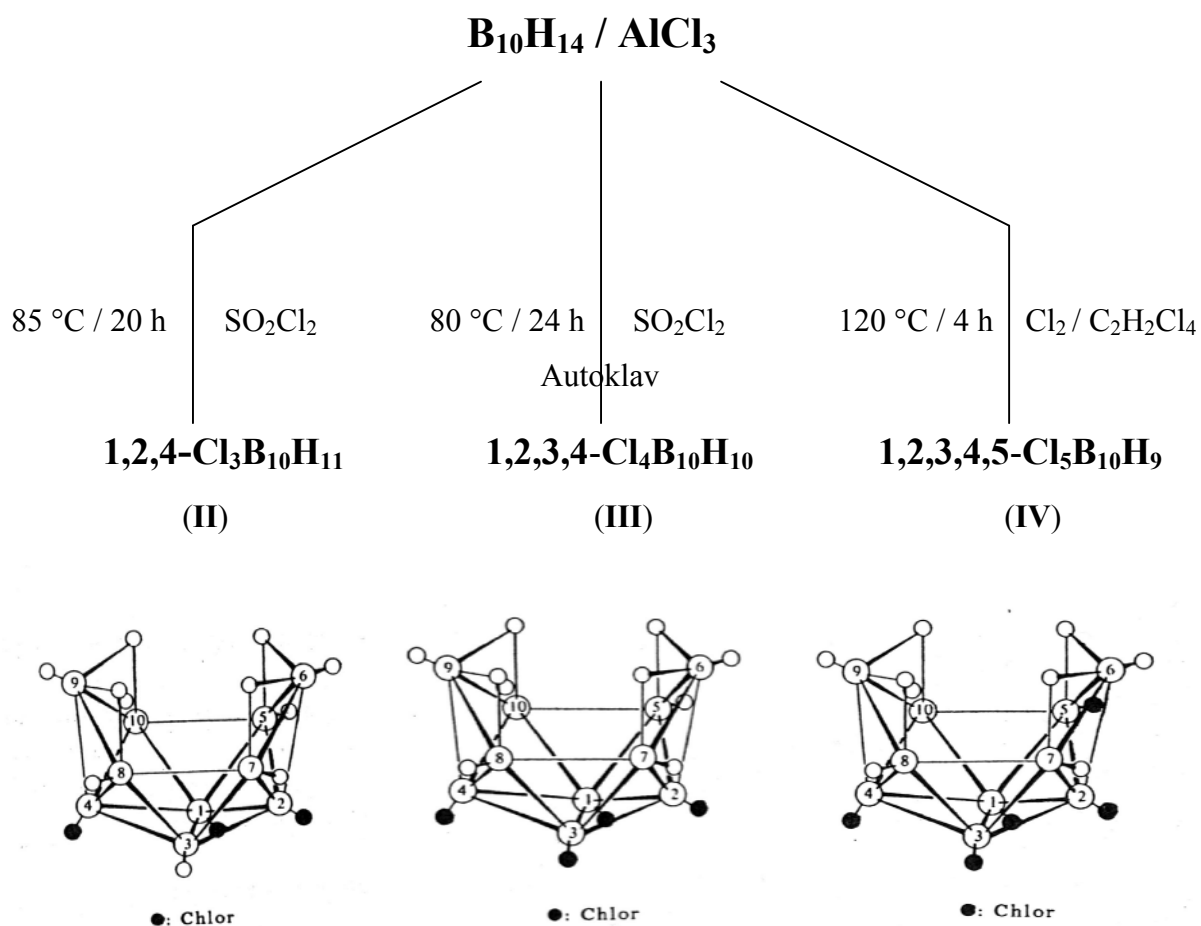


Abb. 47: Molekülstrukturen von  $1,2,3\text{-Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  (**II**),  $1,2,3,4\text{-Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (**III**) und  $1,2,3,4,5\text{-Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$  (**IV**)

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

Im Gegensatz dazu können durch Einsatz verifizierter Halogenierungsmittel in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb einer Woche bei mäßiger Ausbeute dargestellt werden.<sup>[20]</sup> Durch Verwendung von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  im Überschuss ohne weitere Lösungsmittel kann die Reaktionszeit in Gegenwart des Katalysators  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{AlCl}_3$  - Überschuss unter Einleitung von elementarem Chlorgas.

Durch den Ersatz des Lewisäurekatalysators  $\text{AlCl}_3$  gegen die mesoporöse Aluminiumsilikatphase MCM 41 lässt sich die aufwendige Abtrennung von  $\text{AlCl}_3$  aus dem Reaktionsgemisch umgehen.<sup>[48,49,50]</sup> 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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Gegenwart einer äquimolaren Menge an  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{AlCl}_3$  selbst als Chlorierungsmittel fungieren kann.

Alle Derivate wurden  $^{11}\text{B}$ -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  $\text{AlCl}_3$  unter partiellem Abbau des  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  - Clusters das Subhalogenid (2n) -  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**):

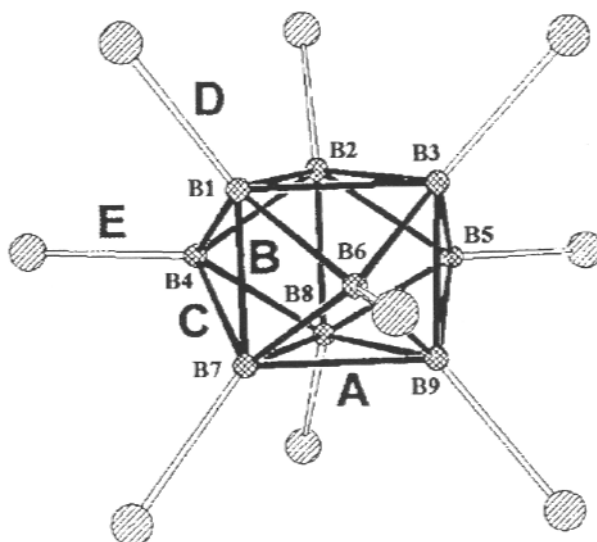
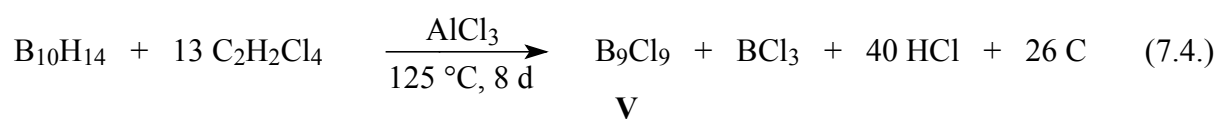


Abb. 48: Molekülstruktur von (2n) - *closo*- $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**)

(**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.<sup>[13]</sup>

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  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  erhalten werden.<sup>[5,6,7]</sup>

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.<sup>[45]</sup>

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.

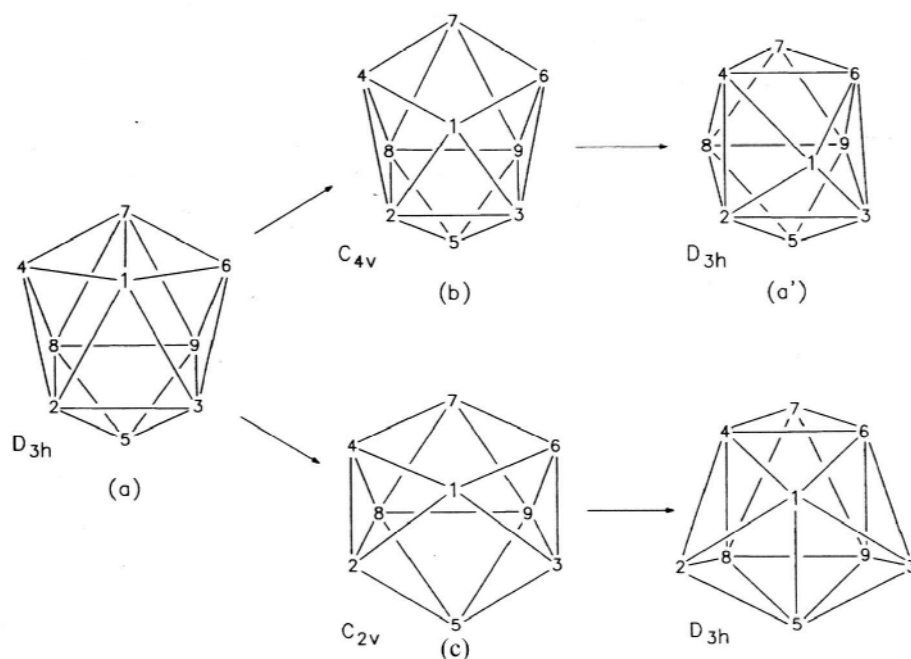


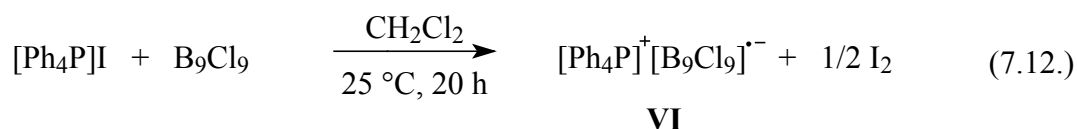
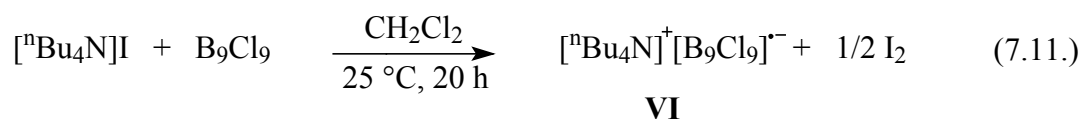
Abb. 49: Intramolekulare Umlagerung nach dem „diamond-square-diamond“ (DSD) - Mechanismus

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  $B_9Cl_9 / [B_9Cl_9]^{1-}$  und  $[B_9Cl_9]^{1-} / [B_9Cl_9]^{2-}$  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  $\chi_{mol}$  im gemessenen Temperaturintervall zwischen 2 – 300 K dem Curie – Weiss – Gesetz bei einem effektivem magnetischen Moment  $\mu_{eff}$  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.

Führt man die chemische Reduktion von (V) mit wasserfreiem gasförmigen HI durch, so verläuft die Reaktion stufenweise über den neutralen paramagnetischen Cluster  $[\text{HB}_9\text{Cl}_9]^\cdot$  (X) zum diamagnetischen Cluster  $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$  (XI):

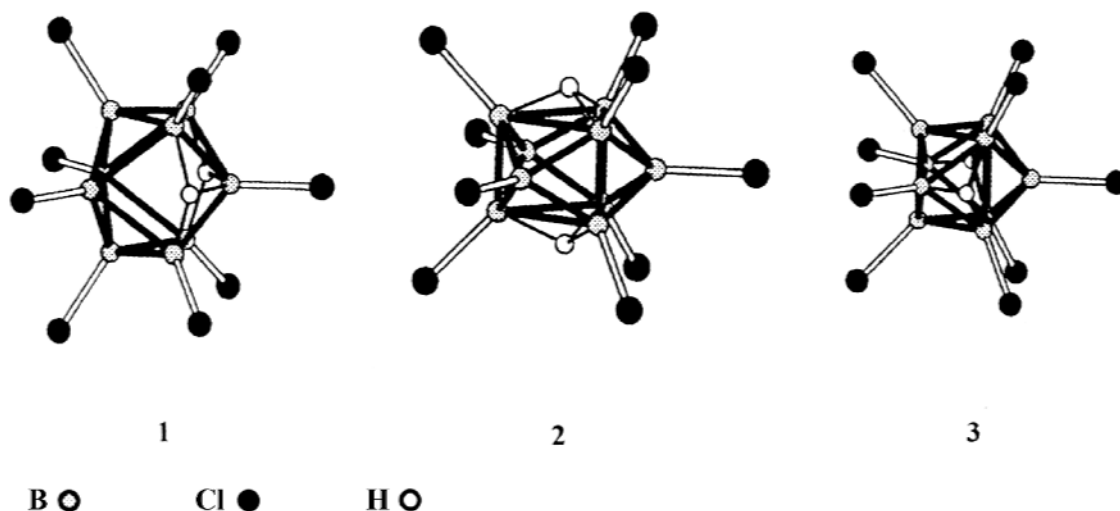
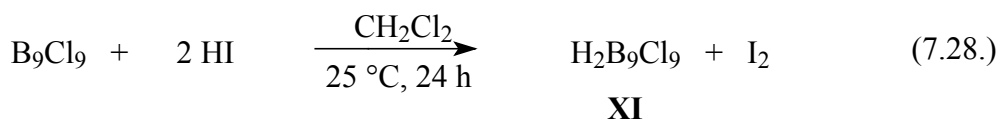
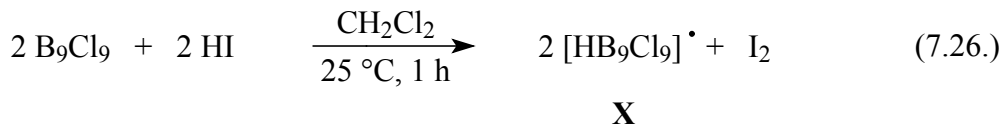
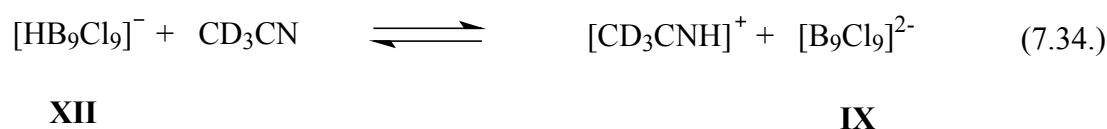


Abb. 50: Positionen der 3 möglichen  $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$  - Geometrien

Bei beiden Clustern handelt es sich um eine der ersten neutralen *closo* - Borane der Serien  $\text{B}_n\text{H}_{n+1}$  und  $\text{B}_n\text{H}_{n+2}$  mit  $n = 9$ .

Das paramagnetische (X) wurde ESR-spektroskopisch charakterisiert, es konnte keine anisotrope Aufspaltung des Signales erkannt werden. Im Vergleich mit den schwereren Homologen  $[\text{HB}_9\text{Br}_9]^\cdot$  und  $[\text{HB}_9\text{I}_9]^\cdot$  sind die Spin-Bahn – Kopplungsbeiträge eher gering, der g-Faktor weicht mit einem Wert von 2.0188 deutlich vom Wert des freien Elektrons mit 2.0023 ab.

Der diamagnetische Cluster  $\text{H}_2\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**XI**) wurde  $^{11}\text{B}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht. Das (2n) – *closo* –Boran wirkt als starke Brønsted-Säure und ist somit in der Lage, Donorlösungsmittel wie etwa  $\text{CD}_3\text{CN}$  zu protonieren, was durch temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nachgewiesen werden konnte; diese zeigen ein typisches Dissoziationsgleichgewicht:



Das Auftreten von nur einer  $^1\text{H}$ -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.<sup>[45,88,91,92]</sup>

Das als Resultat der Protonierung von  $\text{CD}_3\text{CN}$  gebildete Dianion  $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$  (**IX**) ließ sich über die entsprechenden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren leicht identifizieren.

Das Massenspektrum von (**XI**) liefert eine Signalserie bei  $m/e = 417,8$  von  $\text{HB}_9\text{Cl}_9^+$  und durch  $\text{HCl}$ -Abspaltung eine Serie bei  $m/e = 382,9$  durch  $\text{HB}_9\text{Cl}_8^+$ : diese Massenserien treten im Massenspektrum von  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**) nicht auf.

## IV. Summary

Electrophilic substitution under Friedel-Crafts conditions leads to the partially chlorinated derivatives of decaborane (14)  $1,2,4\text{-Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  (**II**),  $1,2,3,4\text{-Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (**III**) and  $1,2,3,4,5\text{-Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$  (**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,  $1,2,3,4,5\text{-Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$  (**IV**) can be synthesized with a substitution degree higher than four.

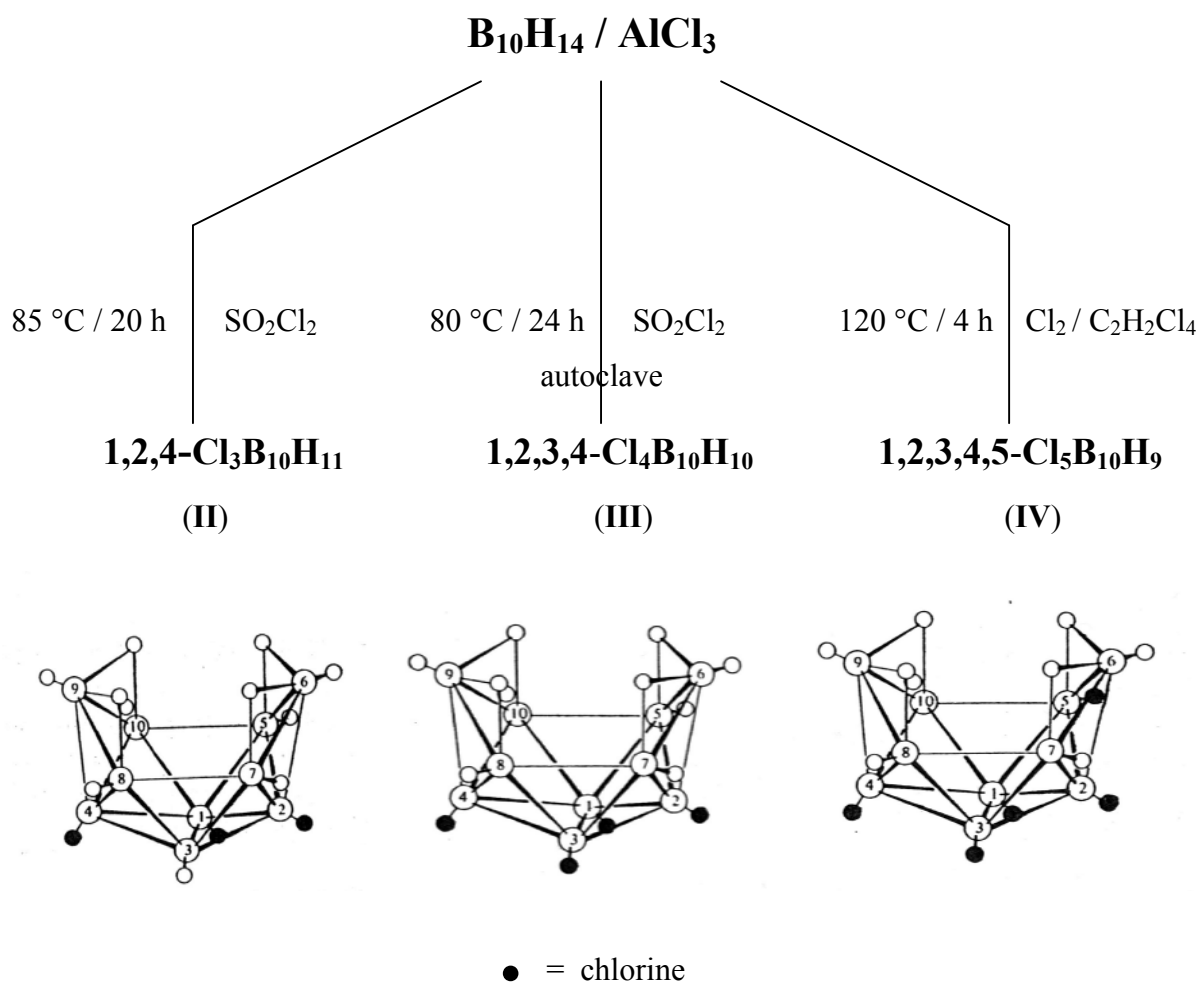


Fig. 47: Molecular structures of  $1,2,4\text{-Cl}_3\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  (**II**),  $1,2,3,4\text{-Cl}_4\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (**III**) and  $1,2,3,4,5\text{-Cl}_5\text{B}_{10}\text{H}_9$  (**IV**)

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.<sup>[47]</sup>

However, regioselective multiple chlorinations at the decaborane cluster with halogenation agents in the presence of  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  within a week in modest yield.<sup>[20]</sup> With  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in excess without other solvents the reaction time could be reduced in the presence of  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{AlCl}_3$  and introduction of chlorine gas.

By replacing the Lewis acid catalyst  $\text{AlCl}_3$  with the mesoporous aluminiumsilicate phase MCM 41 the complex separation of  $\text{AlCl}_3$  from the reaction mixture can be avoided.<sup>[48,49,50]</sup> 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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in presence of an equivalent of  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{AlCl}_3$ .

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

Increase of reaction time to 8 days at 125 °C with  $\text{AlCl}_3$  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**):

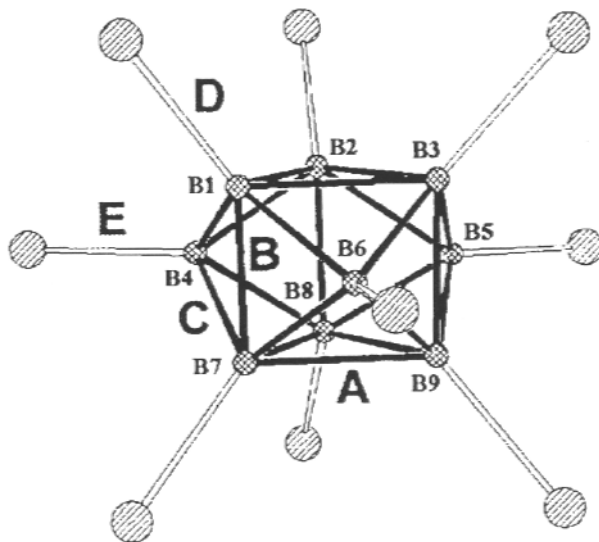
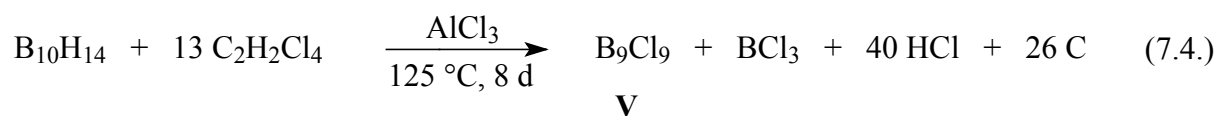


Fig. 48: Molecular structure of  $(2n) - \text{closo} - \text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**)

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 diborane tetrachloride  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ .<sup>[5,6,7]</sup>

With the new synthesis it is possible for the first time to obtain greater amounts of  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**) in good yields for further preparative reactions.

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

As well as the analogous (2n) - *closo* - cluster  $\text{B}_9\text{Br}_9$  and  $\text{B}_9\text{I}_9$  the boron atoms retain a tricapped trigonal prismatic geometry. It has been shown that the  $^{11}\text{B}$ -NMR-spectrum consists only of a singlett due to the dynamic behaviour in solution following the ‘diamond-square-diamond’ - mechanism.

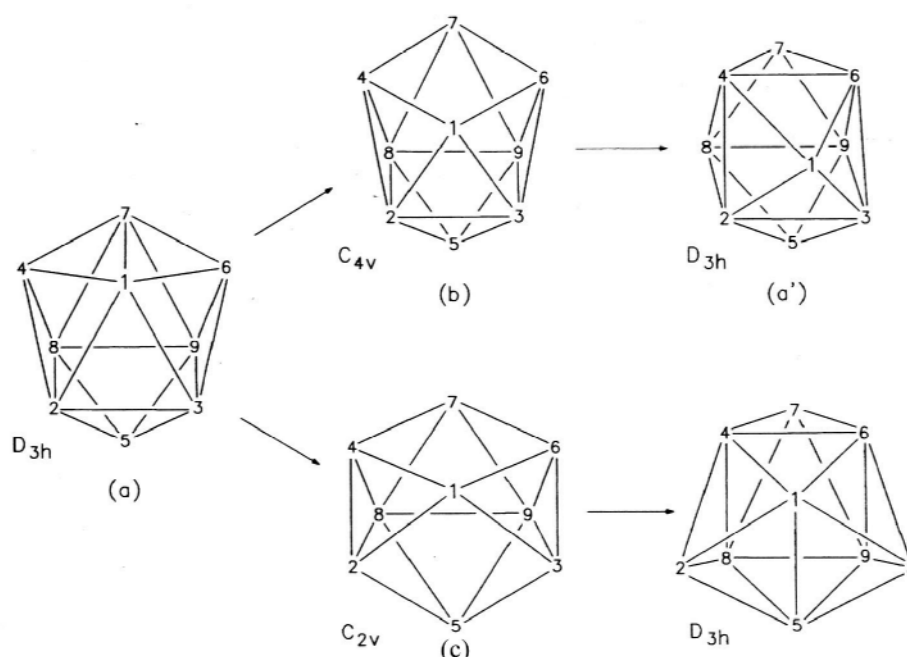
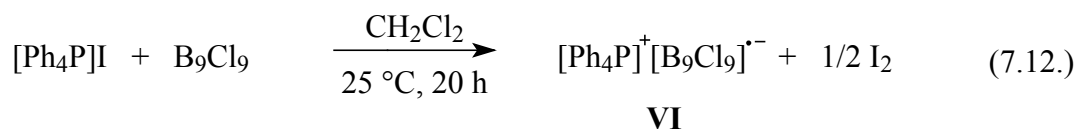
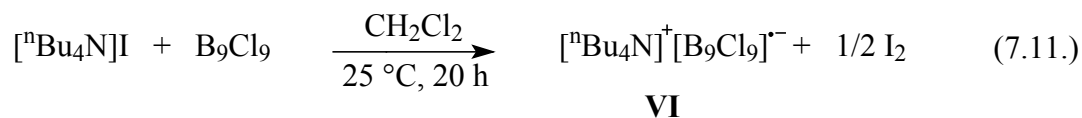


Fig. 49: Intramolekulare Rearrangement following the „diamond-square-diamond“ (DSD) - mechanism

This dynamic behaviour remains also on cooling to 170 K in the solid state, which can be demonstrated by MAS- $^{11}\text{B}$ -NMR-spectra. This is in contrast to the measurements of Kellner who observed 2 resonance signals for  $\text{B}_9\text{Br}_9$  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 cyclic voltammetrically.

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  $\chi_{mol}$  follow the Curie-Weiss-law with an effective magnetic moment  $\mu_{eff}$  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:

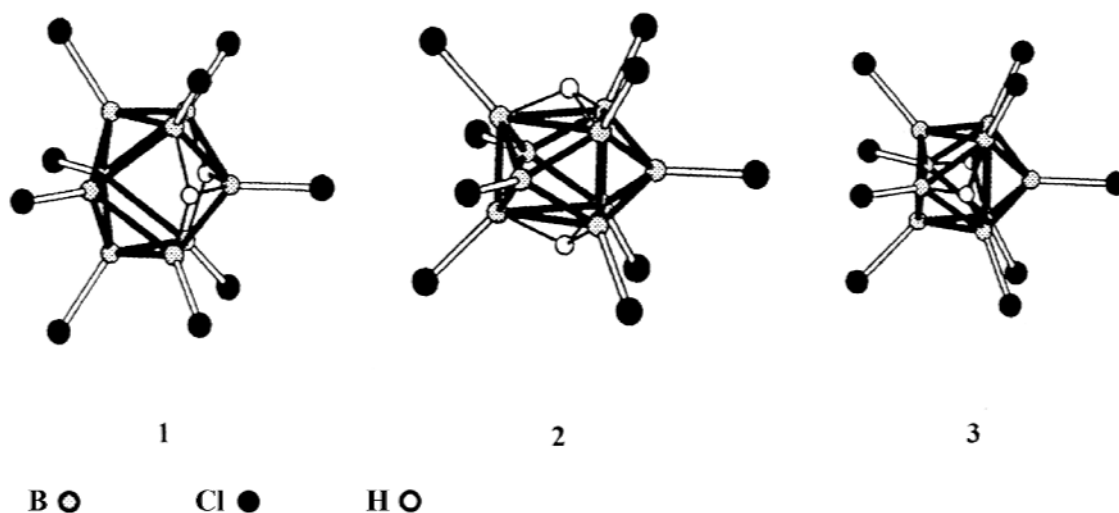
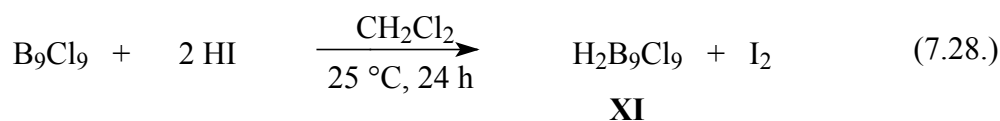
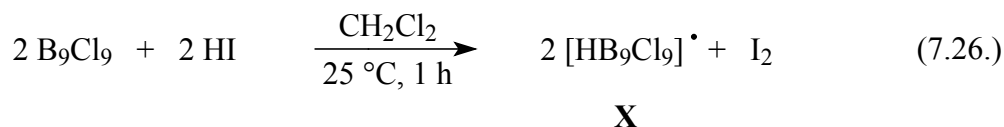
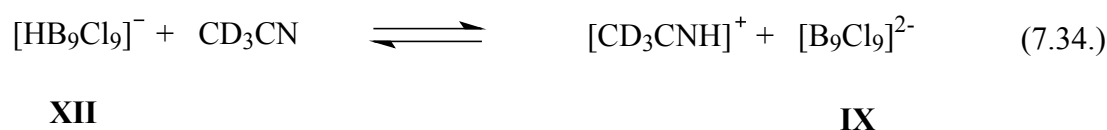


Fig. 50: Calculated positions of the 3 possible  $H_2B_9Cl_9$  – geometries

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  $^{11}\text{B}$ -NMR-,  $^1\text{H}$ -NMR-spectroscopy and mass spectrometry. The (2n) - *closo* - borane acts as a strong Brønsted-acid and protonates donor solvents such as  $\text{CD}_3\text{CN}$ , which was demonstrated by temperature dependent  $^1\text{H}$ -NMR-spectra; these show a typical dissociation equilibrium:



The exhibition of only one  $^1\text{H}$ -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.<sup>[45,88,91,92]</sup>

The corresponding  $^{11}\text{B}$ -NMR-spectra in  $\text{CD}_3\text{CN}$  shows the presence of the dianion  $[\text{B}_9\text{Cl}_9]^{2-}$  (**IX**) as a result of the protonation of  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

The mass spectrum of (**XI**) shows a signal series at  $m/e = 417,8$  of  $\text{HB}_9\text{Cl}_9^+$  and by splitting off  $\text{HCl}$  a series at  $m/e = 382,9$  of  $\text{HB}_9\text{Cl}_8^+$ : these series can not be observed in the spectrum of  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**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<sup>®</sup> (Firma Merck) auf Glaswolle vollständig von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit ist.<sup>[89]</sup>

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und anschließend mit Argon gesättigt.<sup>[90]</sup>

#### 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 <sup>11</sup>B-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  $^{11}\text{B}$ -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  $\text{D}_2\text{O}$  als externer Standard, welcher auf  $\text{BF}_3$ -Etherat als interner Standard referenziert war.

Die  $^1\text{H}$ -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  $\delta$ -Werte für Tieffeld-, negative  $\delta$ -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.<sup>[34, 35]</sup>

Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) in Methylenchlorid in einer Konzentration von 0,1 mol/l verwendet.

## 2.7. MAS- $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie

MAS- $^{11}\text{B}$ -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  $^1\text{H}$ ) 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  $85^\circ C$  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:  $149^\circ C$

$^{11}\text{B-NMR (CD}_2\text{Cl}_2\text{):}$	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)  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  befreit.

Das Produkt wird in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, über einer G4-Fritte abgezogen und zweimal mit je 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen. Das Filtrat wird auf die Hälfte seines



ursprünglichen Volumens eingengt und erneut über eine G4-Fritte filtriert. Nach Auswaschen der Fritte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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)  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{SiCl}_4$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und filtriert über eine G4-Fritte ab.

Der Frittenrückstand, der hauptsächlich aus abgetrenntem Zeolith besteht, wird mehrere Male mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen und anschließend verworfen, während das Filtrat nach dem Einengen bis zur Trockene als farbloses,  $^{11}\text{B}$ -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  $\text{CCl}_4$  (destilliert) und filtriert die gesammelten Extrakte über eine G4-Fritte ab. Dieser Vorgang muss dreimal wiederholt werden, um das im Rückstand vorliegende paramagnetische  $\text{FeCl}_3$ , das eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung verhindern würde, vollständig zu entfernen. Die vereinten, mehrmals mit warmem  $\text{CCl}_4$  nachgewaschenen Filtrate werden im Vakuum bei

40 °C getrocknet, wobei ein farbloses Pulver zurückbleibt, das  $^{11}\text{B}$ -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)  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus dem Druckbehälter ausgespült und über eine G4-Fritte filtriert. Der Rückstand wird noch zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgewaschen, dann wird das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt, wobei ein farbloses  $^{11}\text{B}$ -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

$^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	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)  $\text{AlCl}_3$  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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen. Das Filtrat enthält nach Aussage des <sup>11</sup>B-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 B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (**I**)

Fp: 176 °C

<sup>11</sup> B-NMR ( CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Intensität	<sup>1</sup> J( <sup>11</sup> B <sup>1</sup> 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) B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (**I**) sowie 5 g (37,5 mmol) AlCl<sub>3</sub> ( 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  $\text{BCl}_3$  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)

$^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 60,2\text{ ppm (s)}$

### 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 I<sub>2</sub>

### 3.6. Darstellung von [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub>] (**IX a**)

87 mg (0,426 mmol) B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**V**) und 314,94 mg (0,852 mmol) (<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N)I werden jeweils in 5 ml Dichlormethan (destilliert) unter Schutzgas gelöst. Die (<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N)I - Lösung wird bei Raumtemperatur langsam mit der B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> - 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 <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch als (**IX a**) charakterisiert wurde.

Ausbeute: 368,6 mg (0,41 mmol) = 94% der Theorie, bezogen auf B<sub>9</sub>Cl<sub>9</sub> (**V**)

<sup>11</sup> B-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	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)  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**) und 526 mg (1,14 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PI}$  werden jeweils in 20 ml Dichlormethan gelöst. Dann gibt man die  $\text{Ph}_4\text{PI}$  - Lösung bei Raumtemperatur unter starkem Rühren langsam zur  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  - 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  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie als reines (**IX b**) identifiziert wird.

Ausbeute: 593 mg (0,54 mmol) = 95% der Theorie, bezogen auf  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (**V**)

$^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	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)  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (V) und 84,2 mg (0,183 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PI}$  werden jeweils in 20 ml Dichlormethan gelöst. Die  $\text{Ph}_4\text{PI}$  - Lösung wird langsam zur  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  - 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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (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)  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  (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  $\text{B}_9\text{Cl}_9$  - 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  $B_9Cl_9$  (V)

Elementaranalyse:  $C_{10}H_{10}B_9Cl_9Fe$  (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
<sup>n</sup> Bu:	n-Butyl	IR:	Infrarot
bzw.:	beziehungsweise	j:	Kopplungskonstante
cgs:	Zentimeter-Gramm-Sekunde	L:	Ligand
Cp:	Cyclopentadienyl	K:	Kelvin
CV:	Cyclische Voltammetrie	K <sub>S</sub> :	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 <sub>e</sub> :	Elektronenmasse
E <sup>1/2</sup> :	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 <sub>rot</sub> :	Rotationsfrequenz
Fc:	Ferrocen	γ:	gyromagnetisches Verhältnis
Gl:	Gleichung		
gr.:	griechisch		
h:	Stunde		
Pa:	Pascal		
Δ:	Differenz		
Ph:	Phenyl		
r <sub>B</sub> :	Bohrscher Radius		
s:	Singulett		
sec.:	Sekunde		
Tab.:	Tabelle		
TBAPF:	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat		
T <sub>C</sub> :	Curie-Temperatur		
THF:	Tetrahydrofuran		
t:	Triplett		
UV:	Ultraviolett		
z.B.:	zum Beispiel		
2e-3z:	Zweielektronen-Dreizentren		
2e-2z:	Zweielektronen-Zweizentren		
δ:	chemische Verschiebung		
μ <sub>mag</sub> :	magnetisches Moment		

$\mu_R$ : relative magnetische Permeabilität  
 $\chi$ : 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-<sup>n</sup>butylammoniumsalz  
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-<sup>n</sup>butylammoniumsalz  
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  
64<sup>th</sup>. 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. Plešek, 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  
3<sup>rd</sup> Supplement, 1, (1987), 178, 8<sup>th</sup>Ed.
- [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  
4<sup>th</sup>Supplement 1b, (1996), 8<sup>th</sup> 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, 2<sup>nd</sup> 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. Makhlouf, 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



