

## 12 Festkörper-NMR-Spektroskopie an *closo*-Dodekaboraten

### 12.1 Allgemeines

Die Kernresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance = NMR) zählt in der heutigen Zeit zu den wichtigsten analytischen Methoden in der Chemie. Hierbei untersucht man die Eigenschaften von Molekülen, welche Atomkerne mit einem Kernspin  $I \neq 0$  besitzen. Damit ein Atomkern einen Drehimpuls (Spin) besitzen kann, müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. In einem Atomkern mit einer geraden Anzahl von Protonen und Neutronen sind alle Nukleonen gepaart und es resultiert daher kein Gesamtkernspin ( $I = 0$ ). Für alle Atomkerne mit ungerader Protonen- und gerader Neutronenzahl bzw. gerader Protonen- und ungerader Neutronenzahl resultiert ein halbzahliger Kernspin (z. B.  $I = \frac{1}{2}$  für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). Im Gegensatz dazu, erhält man für Atomkerne mit ungerader Protonen- und Neutronenzahl einen ganzzahligen Kernspin (z. B.  $I = 1$  für  $^2\text{H}$ ) [118].

Atomkerne mit einem von Null verschiedenen Kernspin besitzen nun ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$ , welches mit externen und internen lokalen Magnetfeldern in Wechselwirkung treten kann. Diese Tatsache bildet letztendlich die Grundlage für die Anwendung der NMR-Spektroskopie als Meßmethode [119].

Zwischen dem magnetischen Moment und dem Kernspin  $\vec{I}$  besteht folgender Zusammenhang

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I}$$

$\gamma$  entspricht dem gyromagnetischen Verhältnis.

Da der Kernspin gequantelt ist, tritt auch eine Quantisierung für das entsprechende magnetische Moment auf gemäß

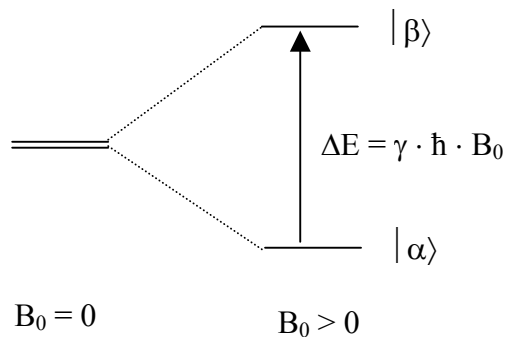
$$|\vec{\mu}| = \gamma \cdot \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)}$$

In einem homogenen, statischen Magnetfeld  $B_0$  können  $\vec{I}$  und damit  $\vec{\mu}$  nur ganz bestimmte Orientierungen einnehmen, die durch die magnetische Kernspinquantenzahl  $m_I$  bestimmt werden. So können sich die magnetischen Momente in  $2I+1$  Winkeln zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  einstellen. Im Falle des Protons ( $^1\text{H}$ ) findet man wegen  $I = \frac{1}{2}$  zwei Einstellmöglichkeiten für das kernmagnetische Moment, und zwar jeweils mit einer

Vektorkomponente in Richtung des äußeren Magnetfeldes oder in entgegengesetzter Richtung. Je nach Stellung des kernmagnetischen Moments zum Feld besitzen die Kerne dabei eine unterschiedliche potentielle Energie

$$E = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \cdot m_I$$

Für Kerne mit  $I = 1/2$  ergeben sich somit zwei Energieniveaus  $E_{1,2} = \pm 1/2 \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$ . Das höhere Energieniveau wird über die Spinfunktion  $|-1/2\rangle = |\beta\rangle$ , das niedrigere über die Spinfunktion  $|+1/2\rangle = |\alpha\rangle$  beschrieben (Abb. 179).



**Abb. 179:** Energiediagramm und erlaubte Übergänge für einen Kern mit  $I = 1/2$

Gleichzeitig führt der Kernspin eine Präzessionsbewegung um die Feldrichtung aus und die entsprechende Präzessionsfrequenz ergibt sich zu  $\omega_0 = \gamma B_0$  (Larmorfrequenz). Durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung (Radiofrequenzfeld) können nun Übergänge zwischen den beiden Energieniveaus induziert werden, wobei die Auswahlregel  $\Delta m_I = \pm 1$  gilt. Als Bedingung für einen Übergang zwischen zwei Spinzuständen erhält man die sogenannte Resonanzbedingung

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = \hbar \cdot \nu_0 = \hbar \cdot \omega_0$$

Die Verteilung der Spins über die einzelnen Energieniveaus wird dabei durch das *Boltzmann-Gesetz* beschrieben

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)$$

$N_\alpha$  und  $N_\beta$  sind die Besetzungszahlen der beiden in Abbildung 179 gezeigten Energieniveaus. Für eine Resonanzfrequenz von  $\nu_0 = 400$  MHz und bei einer Temperatur von 298 K berechnet man für den Quotienten  $N_\beta/N_\alpha$  einen Wert von 0,9999356. Somit wird deutlich, daß die NMR-Spektroskopie im Vergleich zu anderen analytischen Methoden, sehr unempfindlich ist.

## 12.2 Spinwechselwirkungen in der NMR-Spektroskopie

Wechselwirkungen der Spins mit äußeren und inneren Magnetfeldern lassen sich quantenmechanisch über *Hamilton*-Operatoren beschreiben [120].

Während in isotroper Phase, also in Flüssigkeiten, die NMR-Spektren von der *Zeeman*-Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld  $B_0$  ( $\hat{H}_Z$ ), der Abschirmkonstante  $\sigma$  ( $\hat{H}_{CS}$ ) und der skalaren Spin-Spin-Wechselwirkung  $J$  ( $\hat{H}_J$ ) bestimmt werden, kommen im Festkörper zusätzliche Wechselwirkungen hinzu.

Das NMR-Experiment im Festkörper läßt sich somit durch den Gesamt-*Hamilton*-Operator  $\hat{H}_{ges}$  wiedergeben. Dieser läßt sich für ein Kernspinsystem I als Summe zweier Anteile beschreiben, die aus einem internen und einem externen Teil besteht

$$\hat{H}_{ges} = \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{int}$$

$\hat{H}_{ext}$  berücksichtigt die *Zeeman*-Wechselwirkungen ( $\hat{H}_Z$ ) und die Wechselwirkung mit den eingestrahlten Hochfrequenzfeldern ( $\hat{H}_{RF}$ ).  $\hat{H}_{int}$  beinhaltet Wechselwirkungen mit internen Feldern, die Kopplungen mit der lokalen Umgebung (chemische Verschiebung  $\hat{H}_{CS}$ , Quadrupolwechselwirkung  $\hat{H}_Q$ ) und Kopplungen mit anderen Spins (homo- und heteronukleare Dipolwechselwirkungen  $\hat{H}_{II}$  bzw.  $\hat{H}_{IS}$ , skalare Spin-Spin-Kopplung  $\hat{H}_J$ ) einschließen.

Die gesamte Wechselwirkungsenergie eines Kernspins läßt sich dabei als Summe der individuellen Energien ausdrücken

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_{II} + \hat{H}_{IS} + \hat{H}_J + \hat{H}_Q$$

a) Zeeman-Wechselwirkung:

Die Wechselwirkung der magnetischen Momente der Kernspins mit dem externen, statischen Magnetfeld  $B_0$  wird als *Zeeman-Wechselwirkung* bezeichnet. Der entsprechende *Hamilton-Operator*  $\hat{H}_Z$  lautet:

$$\hat{H}_Z = -\gamma\hbar \begin{pmatrix} \hat{I}_X & \hat{I}_Y & \hat{I}_Z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

Das Laborkoordinatensystem ist so definiert, daß  $B_0$  entlang der z-Achse eines kartesischen Koordinatensystems liegt und man erhält somit

$$\hat{H}_Z = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_Z$$

Durch Lösung der Eigenwertgleichungen unter Anwendung des *Zeeman-Operators* auf die Spin-Funktionen  $|I, m_I\rangle$  erhält man die Eigenwerte, die Energien des Spin-Systems im statischen Magnetfeld [121]

$$\hat{H}_Z |I, m_I\rangle = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_Z |I, m_I\rangle = -\gamma\hbar B_0 m |I, m_I\rangle$$

b) Chemische Verschiebung:

Das auf die Probe einwirkende äußere Magnetfeld  $B_0$  besitzt an den verschiedenen Kernen eines Moleküls nicht immer den gleichen Wert. Die örtliche elektronische Umgebung führt zu einer Störung, so daß  $B_0$  am Kern einen im Vergleich zur *Zeeman-Wechselwirkung* geringfügig veränderten Wert  $B_0(1-\sigma)$  besitzt. Auf die Kerne wirkt nun ein verstärktes oder abgeschwächtes effektives Magnetfeld. Das bedeutet, daß durch die elektronische Umgebung in einem Molekül die Resonanzfrequenzen im Vergleich zum "freien" Kernspin verschoben werden [122].

Der *Hamilton-Operator* für die chemische Verschiebung im Laborkoordinatensystem lautet

$$\hat{H}_{CS} = \gamma\hbar \begin{pmatrix} \hat{I}_X & \hat{I}_Y & \hat{I}_Z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

Die Wechselwirkung der chemischen Verschiebung ist anisotrop, was durch den vorherigen Tensor beschrieben wird. Die Anisotropie tritt auf, wenn die Elektronenverteilung in einem Molekül nicht kugelsymmetrisch ist. Damit wird die Resonanzfrequenz eines Kernspins abhängig von der räumlichen Lage der Moleküle bezüglich  $B_0$ .

Aus der Störungsrechnung erster Ordnung wird ersichtlich, daß nur diejenigen Ausdrücke aus  $\hat{H}_{CS}$  die Zeeman-Energien verändern, die mit  $\hat{H}_Z$  kommutieren. Der Operator für die Störenergie lautet dann

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{I}_Z \sigma_{zz} B_0$$

Durch eine Ähnlichkeitstransformation kann weiterhin der chemische Verschiebungstensor diagonalisiert werden. Damit wird dieser aus dem Laborkoordinatensystem in das sogenannte Hauptachsensystem (engl. Principal Axis System) überführt

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

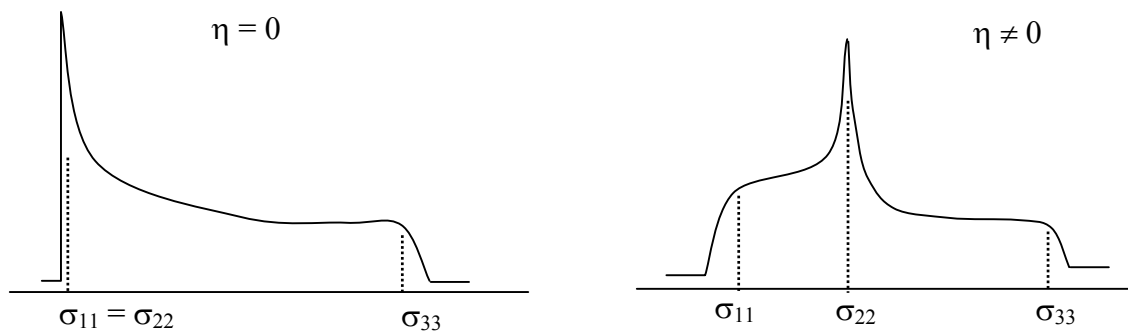
Definitionsgemäß gilt  $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$ . Das Hauptachsensystem ist für jeden Kern mit seiner speziellen elektronischen Umgebung und seiner Lage im Molekül charakteristisch. Bei einer pulverförmigen Probe, in welcher sämtliche Orientierungen der Moleküle vorhanden sind, werden somit die Resonanzfrequenzen aller möglichen Molekülorientierungen im Spektrum sichtbar. Die resultierende Resonanzfrequenz ergibt sich zu

$$\omega = \gamma B_0 \left[ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} (\sigma_{33} - \sigma_{iso}) (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \right]$$

wobei der Asymmetrieparameter  $\eta$  definiert ist als

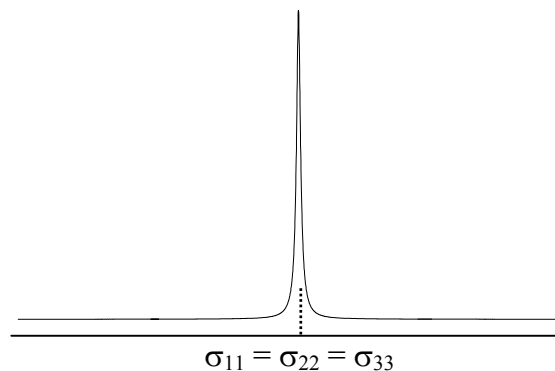
$$\eta = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}}$$

Da im Pulver anstatt einer einzigen Orientierung  $\theta$  eine statistische Winkelverteilung  $f(\theta)$  vorliegt, muß zur Beschreibung der resultierenden Linienform zusätzlich über alle mögliche Molekülorientierungen aufsummiert werden. Abbildung 180 (*links*) zeigt das Pulverspektrum eines Kernes, der von einer Elektronenverteilung umgeben ist, die durch einen axialsymmetrischen Verschiebungstensor repräsentiert wird. Hier ist  $\sigma_{11} = \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$ , was geometrisch einem Rotationsellipsoid entspricht.



**Abb. 180:** Schematisches Pulverspektrum für den Fall eines axialsymmetrischen (*links*) und asymmetrischen (*rechts*) Verschiebungstensors

Für den allgemeinen Fall eines asymmetrischen Verschiebungstensors gilt  $\sigma_{11} \neq \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$  und es resultiert ein Pulverspektrum wie in Abbildung 180 (*rechts*) gezeigt, während im Gegensatz dazu für  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$  d. h. bei kubischer Symmetrie des Verschiebungstensors, ein Spektrum resultiert wie in Abbildung 181 gezeigt wird.



**Abb. 181:** Schematisches Pulverspektrum eines kristallinen Pulvers bei kubischer Symmetrie des Verschiebungstensors

Die Symmetrie der chemischen Umgebung eines betrachteten Kernes wird in der chemischen Verschiebungsanisotropie abgebildet und stellt somit eine wichtige Größe zur Strukturcharakterisierung am Festkörper dar.

Im Unterschied zum Festkörper unterliegen die Moleküle in Flüssigkeiten der *Brownschen* Molekularbewegung. Detektiert wird der isotrope Anteil  $\sigma_{\text{iso}}$ , der wie folgt definiert ist

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

und bei der Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie in Lösung eine entscheidende Rolle spielt.  $\sigma$  läßt sich nicht absolut messen, sondern nur im Vergleich mit einer Referenzprobe, die die gleichen Kerne enthält. Für den Unterschied der Resonanzfrequenzen in einer unbekanntem Probe X und einer Referenzprobe erhält man

$$\omega_X = \gamma B_0(1 - \sigma_X)$$

$$\omega_{\text{ref}} = \gamma B_0(1 - \sigma_{\text{ref}})$$

$$\omega_X - \omega_{\text{ref}} = \gamma B_0(\sigma_{\text{ref}} - \sigma_X)$$

Die chemische Verschiebung  $\delta$  bezogen auf eine Standardsubstanz (z. B. Tetramethylsilan für  $^1\text{H}$ ) wird definiert als

$$\delta = \frac{1}{\omega_{\text{ref}}}(\omega_X - \omega_{\text{ref}}) \approx \sigma_{\text{ref}} - \sigma_X$$

und gewöhnlich in der Einheit ppm (parts per million) angegeben.

### c) Skalare Spin-Spin-Kopplung (J-Kopplung):

Diese beschreibt die indirekte Kopplung zweier Kernspins, die über die Polarisation der vorhandenen Bindungselektronen zustande kommt. Aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Stärke spielt sie in der Festkörper-NMR-Spektroskopie nur eine untergeordnete Rolle. Man findet bei der J-Kopplung oftmals Wechselwirkungen in Bereichen kleiner von 100 Hz. Damit wird sie von stärkeren Wechselwirkungen überlagert und ist somit in der Festkörper-NMR-Spektroskopie nicht sichtbar. Im Gegensatz dazu ist die J-Kopplung in der Flüssigkeits-

NMR-Spektroskopie von großer analytischer Bedeutung. In Lösung bleibt die isotrope Kopplungskonstante  $J$  übrig, die zu charakteristischen Aufspaltungsmustern in den NMR-Spektren führt [119].

d) Dipolare Kopplung:

Diese bezieht sich auf die direkte Wechselwirkung der Kernspins bzw. deren magnetischen Momenten über den Raum hinweg. Dabei beeinflussen die Magnetfelder der Nachbarspins das lokale Magnetfeld eines betrachteten Spins, und damit seine Resonanzfrequenz. Die Größe der dipolaren Kopplung ist abhängig vom Abstand beider Spins und der Richtung des Abstandsvektors zwischen den Spins bezüglich des statischen Magnetfeldes [123].

Der *Hamilton*-Operator für die dipolare Kopplung lautet

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi r_{12}^3} \left[ \hat{I}_1 \hat{I}_2 - 3 \frac{(\hat{I}_2 r_{12})(\hat{I}_1 r_{12})}{r_{12}^2} \right]$$

$\mu_0$  ist die Permeabilität des Vakuums und  $\gamma_1$  bzw.  $\gamma_2$  sind die gyromagnetischen Verhältnisse der entsprechenden Kernspins. Im Ausdruck vor dem Operatorterm ist die dipolare Kopplungskonstante  $\nu_D$  (in Hz) enthalten, ein Maß für die Stärke der dipolaren Wechselwirkungen zwischen zwei Spins

$$\nu_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi r_{12}^3 2\pi}$$

Durch Ausmultiplizieren der Vektoroperatoren erhält man für  $\hat{H}_D$  den Ausdruck

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi r_{12}^3} \hat{I}_1 \underset{\sim}{D} \hat{I}_2$$

$\underset{\sim}{D}$  ist der Tensor der dipolaren Kopplung, welcher die Richtungsabhängigkeit dieser Wechselwirkung widerspiegelt. In seiner diagonalisierten Form ist er jedoch spurlos und der isotrope Mittelwert gleich null. Somit sind in Flüssigkeiten die Auswirkungen der dipolaren Kopplung im Spektrum nicht sichtbar.



Üblicherweise wird  $\hat{H}_D$  in Polarkoordinaten ausgedrückt. Weiterhin werden die Operatorelemente  $\hat{I}_x$  und  $\hat{I}_y$  durch die Aufsteige- und Absteige-Operatoren  $\hat{I}_+$  ( $\equiv \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ ) und  $\hat{I}_-$  ( $\equiv \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ ) beschrieben. Nach Umformung gilt für den *Hamilton*-Operator  $\hat{H}_D$

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi r_{12}^3} (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F})$$

$$\text{mit } \hat{A} = (1 - 3 \cos^2 \theta_{12}) \hat{I}_{z1} \hat{I}_{z2} \text{ und } \hat{B} = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta_{12}) (\hat{I}_1^+ \hat{I}_2^- + \hat{I}_1^- \hat{I}_2^+)$$

$\hat{A}$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen den z-Komponenten der Spins beider Atomkerne. Der Term  $\hat{B}$  beschreibt einen "flip-flop"-Prozeß, bei dem der eine Spin um eine Quantenzahl zunimmt, während der andere Spin um eine Quantenzahl abnimmt. Alle weiteren Operatoren beeinflussen nicht die *Zeeman*-Energien, beschreiben aber die Relaxation des Spin-Systems [123].

Für die Beschreibung der dipolaren Kopplung sind im homonuklearen Fall die Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  bzw. für den heteronuklearen Fall nur der Operator  $\hat{A}$  wichtig. Für die Kopplung zweier gleicher Kerne gilt daher

$$\hat{H}_{II} = \frac{\mu_0 \gamma_I^2 \hbar^2}{4\pi r_{II}^3} (3 \cos^2 \theta_{II} - 1) \left[ \hat{I}_{z1} \hat{I}_{z2} - \frac{1}{4} (\hat{I}_{+1} \hat{I}_{-2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{+2}) \right]$$

sowie für die Kopplung zweier ungleicher Kerne I und S

$$\hat{H}_{IS} = -\frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1) \hat{I}_z \hat{S}_z$$

Dipolare Wechselwirkungen mit Protonen ( $^1\text{H}$ ) tragen besonders zur Verbreiterung der Resonanzsignale in den Festkörper-NMR-Spektren bei, da  $^1\text{H}$  über ein großes gyromagnetisches Verhältnis verfügt. Da üblicherweise die heteronukleare dipolare Kopplung zwischen einem bestimmten Kern und einem Proton durch Hochleistungsentkopplung wirksam unterdrückt werden kann, sind letztendlich nur die Einflüsse der homonuklearen dipolaren Kopplungen zwischen gleichen Spins zu berücksichtigen.

e) Quadrupolare Wechselwirkungen:

Kerne mit einer Kernspinzquantenzahl  $I > \frac{1}{2}$  besitzen aufgrund der nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung am Kern zusätzlich noch ein Quadrupolmoment. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort verursacht eine Störung der *Zeeman*-Aufspaltung. Die Komponenten des elektrischen Feldgradienten  $V_{\alpha,\beta}$  lassen sich als Tensor zusammenfassen, welche die Orientierung und Größe des elektrischen Feldgradienten angeben. Im Hauptachsensystem kann der Tensor diagonalisiert und über die drei Hauptelemente  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$  beschrieben werden. Je nach Betrag dieser Komponenten kann der Feldgradient die Form eines Rotationsellipsoids haben ( $V_{yy} = V_{zz}$ ) oder sogar zur Kugel werden ( $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ ) [123]. Daher wird der Tensor mit seiner größten Komponente  $V_{zz}$  definiert als

$$eq = V_{zz}$$

und der Asymmetrieparameter  $\eta$  des elektrischen Feldgradienten als

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Der EFG am Kernort wird vorwiegend durch die Elektronenverteilung im betrachteten Atom erzeugt, hauptsächlich durch p-Elektronen. Die s-Elektronen und abgeschlossene Schalen tragen wegen der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung, und d- bzw. f-Elektronen wegen ihres größeren Abstandes vom Kern in erster Näherung nicht zum EFG bei.

Der zugehörige *Hamilton*-Operator  $\hat{H}_Q$  lautet

$$\hat{H}_Q = \vec{I} \underset{\sim}{Q} \vec{I}$$

wobei  $\underset{\sim}{Q}$  der Quadrupolkopplungstensor ist, der mit dem elektrischen Feldgradient Tensor  $\underset{\sim}{V}$  gemäß

$$\underset{\sim}{Q} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \underset{\sim}{V}$$

zusammenhängt.

Im Hauptachsensystem des EFG-Tensors lautet der *Hamilton*-Operator

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta(\hat{I}_y^2 + \hat{I}_x^2) \right]$$

Diese Gleichung legt die möglichen Kernspinorientierungen im EFG-Hauptachsensystem fest. Daher beziehen sich die Komponenten des Kernspinoperators  $\hat{I}$  in dieser Darstellung auf das moleküleigene Hauptachsensystem des EFG-Tensors. Man bezeichnet als Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_Q$  (in Hz) den Term

$$\chi_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$$

welcher die Stärke der quadrupolaren Wechselwirkung beschreibt.

Es ist nun sinnvoll den EFG-Tensor vom Hauptachsensystem ins Koordinatensystem des Labors zu transformieren. Nach der Transformation lautet der *Hamilton*-Operator für die Quadrupolwechselwirkung *erster* Ordnung

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right] \frac{1}{2} \left[ (3\cos^2\theta - 1) - \eta\sin^2\theta\cos 2\phi \right]$$

und die zugehörigen Energieeigenwerte lassen sich nun mit Hilfe der Störungstheorie berechnen. Wird die Quadrupolwechselwirkung *zweiter* Ordnung in  $\hat{H}_Q$  miteinbezogen, so besteht dieser dementsprechend aus beiden Anteilen

$$\hat{H}_Q = \hat{H}_Q^{(1)} + \hat{H}_Q^{(2)}$$

mit  $\hat{H}_Q^{(2)} \sim \chi_Q^2/\nu_L [(3\cos^2\theta-1) + 1/4(35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+3)]$ , wobei  $\nu_L$  der Larmorfrequenz entspricht [124].

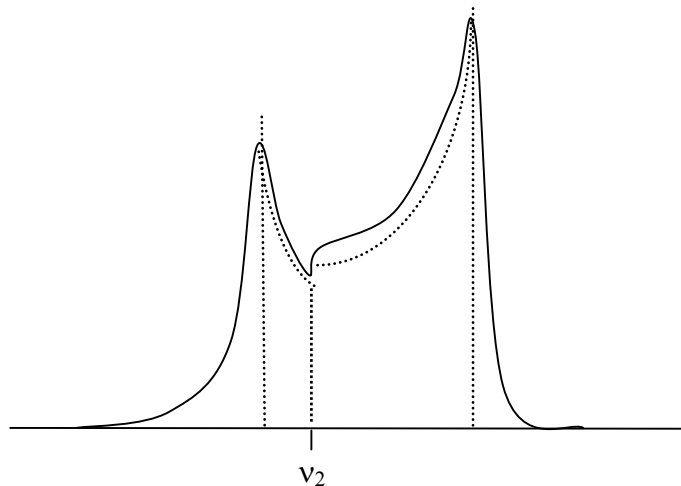
$\hat{H}_Q^{(1)}$  enthält nun als einzigen winkelabhängigen Term das *Legendre*-Polynom zweiter Ordnung  $P_2(\cos\theta) = 1/2(3\cos^2\theta-1)$ , während im Gegensatz dazu  $\hat{H}_Q^{(2)}$  das *Legendre*-Polynom

vierter Ordnung  $P_4(\cos\theta) = 1/8(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$  zusätzlich als winkelabhängigen Term enthält, welches im Vergleich zu  $P_2(\cos\theta)$  andere Nullstellen aufweist

$$P_2(\cos\theta) = 1/2(3\cos^2\theta - 1) = 0 \text{ für } \theta = 54,74^\circ$$

$$P_4(\cos\theta) = 1/8(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) = 0 \text{ für } \theta = 30,55^\circ \text{ oder } \theta = 70,12^\circ$$

Bei der weiteren Betrachtung der quadrupolaren Wechselwirkung ist zwischen Atomkernen zu unterscheiden, für die  $\nu_Q \ll \nu_L$  oder  $\nu_Q \approx \nu_L$  bzw.  $\nu_Q > \nu_L$  gilt. Die Größe  $\nu_Q = 3\chi_Q/2I(2I-1)$  entspricht hierbei der Quadrupolfrequenz. Für NMR-Spektren von Kernen mit schwacher Quadrupolwechselwirkung ( $\nu_Q \ll \nu_L$ ) ist vor allem die Quadrupolwechselwirkung *erster* Ordnung in Betracht zu ziehen, während im Falle von  $\nu_Q \approx \nu_L$  bzw.  $\nu_Q > \nu_L$  zusätzlich die Quadrupolwechselwirkung *zweiter* Ordnung miteinbezogen wird, welche in den NMR-Spektren zu charakteristischen Linienformen führt (Abb. 182). Für alle Effekte der Quadrupolwechselwirkung *zweiter* Ordnung beobachtet man eine Abhängigkeit vom Verhältnis aus Quadrupolkopplungskonstante und Larmorfrequenz. Geht man daher experimentell zu höheren Feldstärken und damit zu höheren Larmorfrequenzen über, dann werden die Effekte *zweiter* Ordnung kleiner.

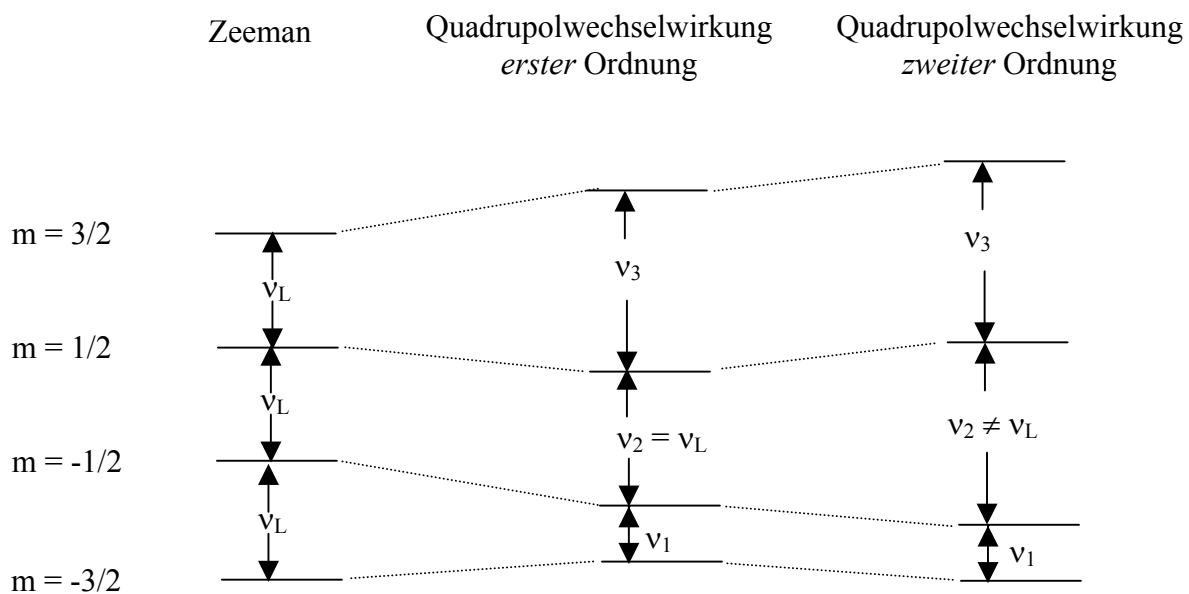


**Abb. 182:** Statisches NMR-Pulverspektrum mit Quadrupolwechselwirkung *zweiter* Ordnung für  $I=3/2$  (nur Zentralübergang)

### 12.3 $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie

Zu den Quadrupolkernen zählt auch Bor. Natürlich vorkommendes Bor besteht zu 19,6% aus  $^{10}\text{B}$  ( $I = 3$ ) und zu 80,4% aus dem  $^{11}\text{B}$ -Isotop ( $I = 3/2$ ), welche NMR-aktiv sind. Aufgrund der größeren natürlichen Häufigkeit und des größeren gyromagnetischen Verhältnisses verwendet man für NMR-Messungen hauptsächlich das  $^{11}\text{B}$ -Isotop, was letztlich zu einem guten Signal/Rausch-Verhältnis in den NMR-Spektren führt. Die Bandbreite der bislang untersuchten Verbindungen reicht dabei von Borosilikat-Gläsern und -Keramiken, Boroxid- und -nitrid, Borhalogenide bis zu Bororganischen-Verbindungen [125 - 128].

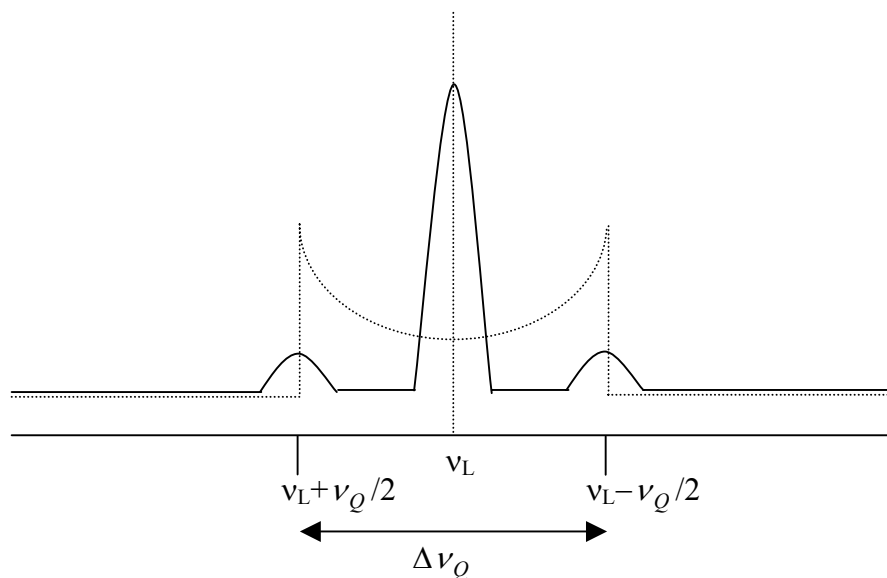
Für den  $^{11}\text{B}$ -Kern mit Kernspin  $I = 3/2$  liefert die Kern-Zeeman-Wechselwirkung und die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten die relevanten Beiträge zum Spin-Hamilton-Operator. Es ergeben sich in einem Magnetfeld vier mögliche Energieniveaus, und damit drei mögliche Übergänge (Abb. 183).



**Abb. 183:** Wechselwirkung eines  $I = 3/2$ -Kerns im Magnetfeld

Das NMR-Spektrum besteht somit aus dem sogenannten Zentralübergang ( $m = -1/2 \leftrightarrow m = +1/2$ ) und den Satellitenübergängen ( $m = -3/2 \leftrightarrow m = -1/2$  und  $m = +3/2 \leftrightarrow m = +1/2$ ), welche symmetrisch vom Zentralübergangssignal zu höheren und niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Die dabei resultierenden Linienprofile können durch Quadrupolwechselwirkungen *erster* und *zweiter* Ordnung stark verbreitert werden. Die Quadrupol-

wechselwirkung *erster* Ordnung verschiebt die Energien der reinen Zeemanzustände, d. h. dies führt zu einer Anhebung bzw. Absenkung einzelner *Zeeman*-Energieniveaus (siehe Abb. 183). Die Quadrupolwechselwirkung *zweiter* Ordnung führt dazu, daß die einzelnen Energieniveaus eine zusätzliche Absenkung bzw. Anhebung erfahren und das der Schwerpunkt des Zentralübergangs nun verschoben wird (Abb. 183). Dies hat zur Folge, daß man dann in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren gewöhnlich nur den Zentralübergang detektiert, während sich die Satelliten häufig der Beobachtung im Experiment entziehen (siehe Abb. 182).



**Abb. 184:** Statisches NMR-Pulverspektrum mit Quadrupolwechselwirkung *erster* Ordnung für  $I = 3/2$  (Zentralübergang und Satellitensignale)

Abbildung 184 zeigt exemplarisch das statische NMR-Pulverspektrum eines Atomkerns mit  $I = 3/2$  für den Fall dominanter Quadrupolwechselwirkung *erster* Ordnung. Die Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_Q$  läßt sich hierbei über den Frequenzabstand  $\Delta \nu_Q$  zwischen den Satellitenübergängen aus dem NMR-Spektrum direkt bestimmen ( $\chi_Q = 2\Delta \nu_Q$ ).

Sind mehrere der in Kapitel 12.2 erwähnten Spinwechselwirkungen in einem statischen  $^{11}\text{B}$ -Festkörper-NMR-Spektrum gleichzeitig präsent, so erhält man breite und wenig strukturierte Linienformen. Die Probenrotation am "magischen Winkel", das sogenannte Magic Angle Spinning (MAS), macht sich zunutze, daß die dipolare Kopplung, die Quadrupolwechselwirkung *erster* Ordnung sowie die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) proportional zum zweiten *Legendre*-Polynom  $P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$  sind. Bei  $\theta = 54,74^\circ$  ("magischer Winkel") nimmt der Term  $(3\cos^2\theta - 1)$  den Wert Null an. Bei schneller Rotation

der gesamten Probe um eine Achse, die  $54,74^\circ$  gegen die Feldrichtung geneigt ist, werden die hier erwähnten Wechselwirkungen zu null gemittelt und sind im Festkörper-NMR-Spektrum nicht mehr vorhanden [121]. Schnelle Rotation bedeutet hierbei, daß die Rotationsfrequenz größer sein sollte verglichen mit der Linienbreite des statischen Signals. Kann diese Bedingung experimentell erfüllt werden, erhält man eine schmale Resonanz an der Stelle der isotropen chemischen Verschiebung. Hohe Rotationsfrequenzen der Probe (ca. 10 – 30 kHz) sind deshalb meist wünschenswert. Bei langsamer Rotation entstehen die sogenannten Rotationsseitenbanden im Abstand von Vielfachen der Rotationsfrequenz um die Zentralresonanz. Die Einhüllende der Amplituden dieser Seitenbanden entspricht daher bei langsamer Probenrotation dem statischen Pulverspektrum.

Die Linienverbreiterung durch quadrupolare Effekte wird durch MAS teilweise reduziert, da wie schon erwähnt die Quadrupoleffekte *erster* Ordnung nur vom Term  $(3\cos^2\theta-1)$  abhängig sind. Um Verbreiterungen, die durch Quadrupoleffekte *zweiter* Ordnung ausgelöst werden, zu reduzieren, bedient man sich spezieller experimenteller Techniken. Eine bessere Signalauflösung wird hierbei durch eine gleichzeitige Rotation um zwei Winkel (Double Orientation Rotation-DOR) [129] oder eine zeitlich versetzte Rotation um zwei Winkel (Dynamic Angle Spinning-DAS) [130] erzielt. Ein moderneres Experiment ist das Multiple Quantum Magic Angle Spinning-Experiment (MQMAS), welches in letzter Zeit häufig bei der Messung an verschiedenen Quadrupolkernen zum Einsatz kommt [131].

## 12.4 Blochsche Gleichungen

Die zeitliche Änderung der Kernmagnetisierung in Gegenwart eines Magnetfeldes wird durch die *Blochschen* Gleichungen beschrieben [118]. Dabei wird angenommen, daß sich die Gleichgewichtsmagnetisierung nach einer Kinetik erster Ordnung einstellt. Somit ergeben sich drei Gleichungen für die Komponenten von  $M$  parallel und senkrecht zur Richtung des äußeren Magnetfelds  $B_0$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_z - M_z B_y) - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_x - M_x B_z) - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M_x B_y - M_y B_x) - \frac{(M_z - M_0)}{T_1}$$

Diese führen schließlich zu den Lösungen

$$M_x(t) = M_x(0) \cos \omega_0 t e^{-\frac{t}{T_2}}$$

$$M_y(t) = M_y(0) \sin \omega_0 t e^{-\frac{t}{T_2}}$$

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0) e^{-\frac{t}{T_1}}$$

Die Relaxationszeit  $T_1$  bezeichnet man als Spin-Gitter-Relaxationszeit. Sie beruht auf einer Änderung der Besetzungszahlen des Spinsystems. Dabei wird die Besetzung energetisch höherer Spinniveaus zugunsten energetisch niedrigerer Niveaus reduziert, bis das thermische Gleichgewicht erreicht ist. Die hierbei freiwerdende Energie wird an die Umgebung, an das sogenannte Gitter, abgegeben. Die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  bestimmt die Geschwindigkeit mit der die Quermagnetisierung abgebaut wird und ist mit der Lebensdauer der Spinzustände verknüpft.

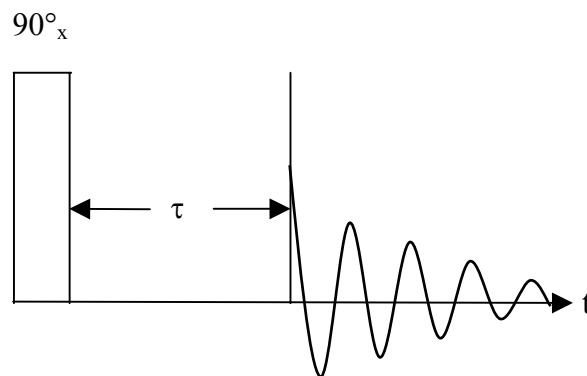
## 12.5 Pulsexperimente und Relaxationsmessungen

### a) Einpuls-Experiment:

Das einfachste Experiment in der NMR-Spektroskopie ist das schematisch in Abbildung 185 dargestellte Einpuls-Experiment [ $90_x^\circ - \tau$ ], welches im Rahmen dieser Arbeit zur Aufnahme der Spektren verwendet wurde.

Durch Einstrahlen eines  $90^\circ$ -Pulses entlang der x-Richtung, wird die longitudinale Magnetisierung in die xy-Ebene ausgelenkt, d. h. es bildet sich eine Quermagnetisierung aus. Die zeitliche Änderung der transversalen Magnetisierung induziert in der Empfangsspule eine Spannung, welche das eigentliche NMR-Meßsignal ist. Man beobachtet daher ein mit der Relaxationszeit  $T_2^*$  exponentiell abklingendes Signal, das als FID (free induction decay) bezeichnet wird.  $T_2^*$  entspricht der "effektiven" Spin-Spin-Relaxationszeit, welche zusätzlich Beiträge durch Feldinhomogenitäten in der Probe beinhaltet [118].





**Abb. 185:** Schematische Darstellung des Eimpuls-Experiments

Mittels Quadraturdetektion können beide Komponenten der Transversalmagnetisierung  $M_x(t)$  und  $M_y(t)$  gemessen werden (siehe Kap. 12.4). Zur Frequenzselektion des detektierten Signals kombiniert man nun beide Komponenten zu einem komplexen Signal  $S(t)$  gemäß

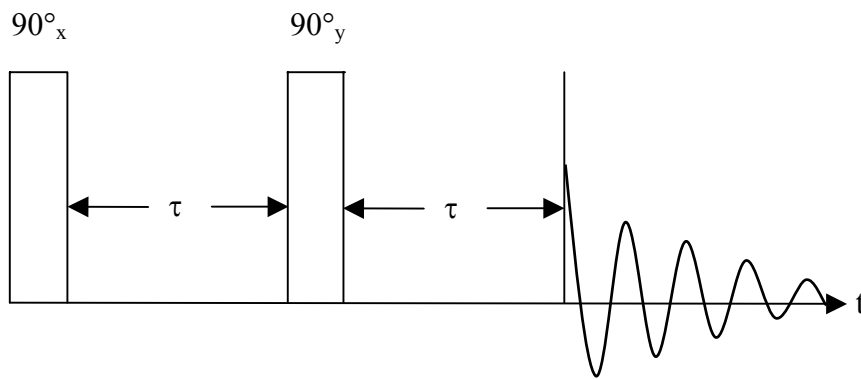
$$S(t) = M_x(t) + iM_y(t)$$

Das NMR-Spektrum erhält man durch *Fourier*-Transformation

$$S(\omega) = \int_0^{\infty} S(t)e^{-i\omega t} dt$$

#### b) Relaxationsmessungen:

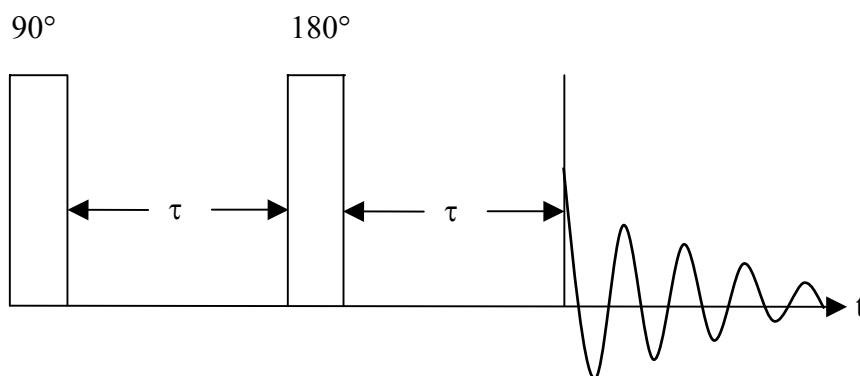
Durch Wahl geeigneter Impulssequenzen ist es möglich, neben den Linienprofilen auch die Spin-Spin- bzw. Spin-Gitter-Relaxationszeiten zu messen, welche Aufschluß über die Dynamik eines Spinsystems und somit Hinweise auf mögliche Bewegungsmechanismen geben. Zur Untersuchung langsamer Bewegungsprozesse ( $k = 10^4 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) durch Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  bedient man sich im Falle von Quadrupolkernen (z. B.  $^2\text{H}$  mit  $I = 1$ ) häufig der Quadrupol-Echo-Sequenz (Abb. 186) [132]. Diese wurde entwickelt um die Totzeit des Empfängers zu umgehen und ist vor allem für die Refokussierung von Wechselwirkungen nützlich, die bilinear in homonuklearen Spinoperatoren sind (z. B. Säkuläranteil der Dipolwechselwirkung, Spinanteil der Quadrupolwechselwirkung *erster* Ordnung) [133].



**Abb. 186:** Quadrupol-Echo-Impulsfolge zur Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$

Hierbei wird der Pulsabstand  $\tau$  zwischen dem  $90^\circ_x$ - und  $90^\circ_y$ -Impuls variiert. Man erhält somit ein Echosignal, dessen Amplitude vom verwendeten Pulsabstand abhängt. Zur Zeit  $t = 2\tau$  beobachtet man nun ein Echo dessen Amplitude mit zunehmenden Impulsabstand  $\tau$  infolge des Verlustes der Phasenkohärenz abnimmt.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von  $T_2$  ist die Durchführung eines *Hahnschen* Spin-Echo-Experiments (Abb. 187). Dieses eignet sich zur Refokussierung von Wechselwirkungen die linear in  $\hat{I}_z$  sind (z. B. chemische Verschiebung, heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes) [133].



**Abb. 187:** Spin-Echo-Impulsfolge zur Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$

Nach der Auslenkung der Magnetisierung in die  $xy$ -Ebene durch den  $90^\circ$ -Impuls beginnen die Einzelspins mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen auseinander zu laufen (bedingt durch  $B_0$ -Inhomogenitäten), d. h. sie verlieren ihre Phasenbeziehung. Durch einen  $180^\circ$ -Impuls nach einem Zeitintervall  $\tau$  nach dem  $90^\circ$ -Impuls werden die Positionen der Einzelspins um  $180^\circ$

um die  $x'$ -Achse gedreht. Die Drehrichtung um die  $z$ -Achse wird jedoch beibehalten. Infolgedessen treffen die verschiedenen Spins zum Zeitpunkt  $t = 2\tau$  wieder zusammen, d. h. sie sind wieder in Phase. Das dabei entstehende Signal bezeichnet man als Spin-Echo. Die Amplitude des Spin-Echo-Signals ist dabei nicht mehr abhängig von  $B_0$ -Inhomogenitäten in der Probe.

$T_2$  wird durch graphische Auswertung der Amplitude des FID als Funktion von  $2\tau$  erhalten

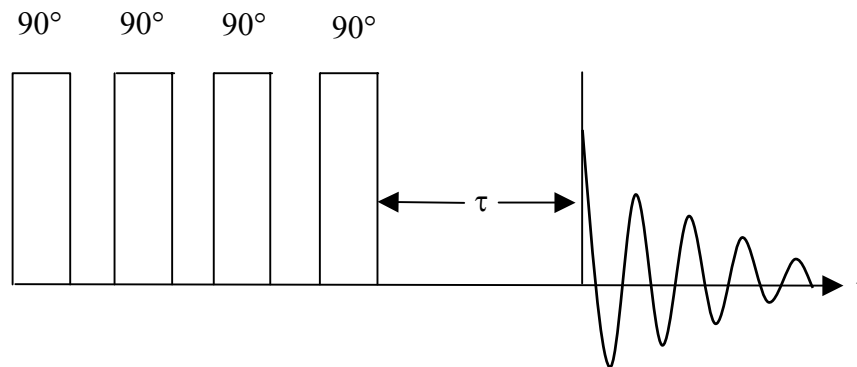
$$M(2\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$

Treten in einem Molekül schnellere Bewegungsprozesse auf, deren Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung der Larmorfrequenz liegen, erfolgt die Bestimmung der kinetischen Daten über die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ , welche man mit Hilfe der Inversion-Recovery bzw. der Saturation-Recovery-Impulssequenz erhält [119, 134]. Bei einem Magnetfeld von  $B_0 = 7,05$  Tesla entspricht dies einem Bereich der Geschwindigkeitskonstante von  $10^8 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Die Inversion-Recovery-Impulssequenz besteht aus einer  $[180^\circ - \tau - 90^\circ]$ -Impulsfolge. Durch den  $180^\circ$ -Impuls wird die Magnetisierung  $M_0$  in der  $z$ -Achse gedreht, d. h. direkt nach dem Impuls ist  $M_z(0) = -M_0$ . Man verfolgt nun die Rückkehr von  $M_z$  in den Gleichgewichtszustand indem man zu verschiedenen Zeitpunkten  $\tau$  nach dem  $180^\circ$ -Impuls die aktuelle Magnetisierung  $M_z$  bestimmt. Dies erfolgt durch einen weiteren  $90^\circ$ -Impuls, der  $M_z$  in eine detektierbare Quermagnetisierung überführt. Als Lösung der *Bloch'schen* Gleichung (siehe Kap. 12.4) erhält man

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right)$$

Die Spin-Gitter-Relaxationzeit kann somit durch Variation von  $\tau$  bestimmt werden. Die Messung von  $T_1$  mit dem Inversion-Recovery-Impulsexperiment [119] ist aber nur dann sinnvoll, wenn zwischen zwei aufeinanderfolgenden Experimenten eine hinreichend lange Wartezeit (ca.  $5T_1$ ) liegt, damit das System in den Gleichgewichtszustand zurückkehren kann. Um bei langen Spin-Gitter-Relaxationzeiten diese Wartezeit zu umgehen und damit sehr lange Meßzeiten zu vermeiden, kann das Saturation-Recovery-Experiment [134] herangezogen werden (Abb. 188). Bei dieser Impulssequenz wird durch eine Folge von  $90^\circ$ -

Pulsen das System vollständig gesättigt. Die Zeit  $\Delta$  zwischen den  $90^\circ$ -Impulsen muß die Bedingung  $T_2 < \Delta \ll T_1$  erfüllen. Die Zeitspanne  $\tau$  zwischen der Sättigung und der anschließenden Detektion wird variiert. Der Vorteil dieser Impulssequenz liegt darin, daß eine Sättigung auch dann erreicht wird, wenn die Wartezeit von  $5T_1$  nicht eingehalten wird, d. h. das System nicht jedes mal in den thermischen Gleichgewichtszustand zurückkehren muß.



**Abb. 188:** Saturation-Recovery-Impulsfolge zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$

## 12.6 Spektrensimulation

In einem NMR-Experiment wird die makroskopische Magnetisierung, hervorgerufen durch die Vielzahl der Spins in der betreffenden Probe, gemessen. Zur Beschreibung eines solchen Ensembles von Spins wird ein statistischer Operator, der Dichteoperator  $\hat{\rho}$  eingeführt, welcher durch die sogenannte Dichtematrix mit den Matrixelementen

$$\hat{\rho}_{ij}(t) = \langle i | \hat{\rho}(t) | j \rangle = c_j^*(t) c_i(t)$$

repräsentiert wird [135]. Hierbei sind  $|i\rangle$  die Eigenzustände des *Hamilton*-Operators  $\hat{H}$ . Die Dichtematrix ist hermitesch, ihre Eigenwerte sind folglich reell. Die Diagonalelemente  $\rho_{ii}$  der Dichtematrix geben die Wahrscheinlichkeit an, das System im Zustand  $|i\rangle$  zu finden. Die Nicht-Diagonalelemente  $\rho_{ij}$  sind die über das Ensemble gemittelten komplexen Amplituden kohärenter Überlagerungen von Eigenzuständen. Sind diese Kohärenzen mit einer Änderung

der magnetischen Quantenzahl eines Spins um  $\pm 1$  verbunden, so entsprechen sie transversalen Moden der Magnetisierung.

Der Erwartungswert einer durch den Operator  $\hat{A}$  beschriebenen Observablen A ergibt sich zu

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \cdot \hat{A} \}$$

In Abwesenheit von Dynamik ist die zeitliche Entwicklung des Spin-Dichte Operators  $\hat{\rho}(t)$  über die *Liouville-von Neumann* Gleichung [136] gegeben

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}(t), \hat{H}]$$

$\hat{H}$  entspricht dem zeitunabhängigen *Hamilton*-Operator der Dimension n (n: Dimension im *Hilbert*-Raum). Dieser beinhaltet Terme für magnetische Wechselwirkungen der Kerne mit ihrer lokalen Umgebung sowie einen Term für die Wechselwirkung der Kerne mit den eingestrahlten Hochfrequenzfeldern

$$\hat{H} = \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_D + \hat{H}_Q + \dots$$

Als Lösung der *Liouville-von Neumann* Gleichung erhält man

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t) \cdot \hat{\rho}(0) \cdot \hat{U}^{-1}(t)$$

wobei der Propagator  $\hat{U}(t)$  definiert ist als

$$\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$$

Unterteilt man das Experiment in mehrere Zeitabschnitte  $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_n$ , in denen der *Hamilton*-Operator  $\hat{H}$  konstant ist, so erhält man für  $\hat{\rho}(t)$  zu einem bestimmten Zeitpunkt t

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}(\sum \tau_i) = \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^{(n)}\tau_n} \dots \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^{(1)}\tau_1} \cdot \hat{\rho}(0) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^{(1)}\tau_1}}_{\hat{\rho}(\tau_1)} \dots e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^{(n)}\tau_n}}_{\hat{\rho}(\tau_1 + \dots + \tau_n)}$$

Im Unterschied zum vorherigen Abschnitt, geht man in Anwesenheit eines dynamischen Prozesses von der stochastischen *Liouville* Gleichung [137, 138] aus

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{\rho}(t), \hat{H}] + \left(\frac{d\hat{\rho}}{dt}\right)_{dyn}$$

Der zweite Term auf der rechten Seite enthält zusätzlich dynamische Anteile. Unter der Annahme eines Sprung-Prozesses kann obige Gleichung ausgedrückt werden durch

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{\rho}(t), \hat{H}] + \frac{1}{\tau}[\hat{P}\hat{\rho}(t)\hat{P} - \hat{\rho}(t)]$$

$\hat{P}$  entspricht einem Austauschoperator, welcher auf den Spinoperator  $\hat{I}_{i\alpha}$  ( $i = x, y, z; \alpha = 1, 2, 3, \dots, N$  d. h. Anzahl der Sprungpositionen) wirkt

$$\hat{P}\hat{I}_{i1}\hat{P} = \hat{I}_{i2}$$

Es gilt weiterhin das detaillierte Gleichgewicht

$$k_{ij}p_j = k_{ji}p_i$$

$$\frac{k_{ij}}{p_i} = \frac{1}{\tau}$$

Hier entspricht  $k_{ij}$  der Geschwindigkeitskonstante für den Sprung von der Position  $j$  nach Position  $i$ ,  $p_i$  der mittleren Population für die Position  $i$  und  $\tau$  der mittleren Korrelationszeit des Sprungprozesses.

Für die stochastischen *Liouville* Gleichung gilt nun

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \hat{L} \hat{\rho}(t)$$

$\hat{L}$  entspricht hierbei dem *Liouville*-Superoperator, welcher nun die dynamischen Anteile des Spinsystems enthält. Man erhält daher für  $\hat{\rho}(t)$

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}(0) e^{\left(\frac{i}{\hbar} \hat{L} t\right)}$$

Hierbei unterteilt man ebenfalls das Experiment in mehrere Zeitabschnitte  $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_n$ , in denen der *Hamilton*-Operator  $\hat{H}$  konstant ist.

Unter der Annahme eines N-site Sprungmodells, kann dieser allgemeine Ansatz in ein Linienprofil-Simulationsprogramm implementiert werden. Um die zeitliche Entwicklung der Spin-Dichte-Matrix zu berechnen, ist nun eine Diagonalisierung der Spin-*Hamilton*- bzw. der L-Matrix innerhalb von verschiedenen Zeitintervallen notwendig. Die Dimension der vorher genannten Matrizen ist dabei durch  $n^2 \cdot N$  gegeben. Hierbei entspricht  $n$  der Dimension im *Hilbert*-Raum und  $N$  der Anzahl der Sprungpositionen.

Die Winkelabhängigkeit der entsprechenden magnetischen Wechselwirkung wird berücksichtigt, indem man mit Hilfe der *Wignerschen* Rotationsmatrizen  $D_{mn}^{(2)}(\Omega)$  eine Koordinatentransformation vom Hauptachsensystem ins Laborsystem durchführt.  $\Omega$  bezeichnet die zur Transformation benötigten Eulerwinkel. Im Falle eines dynamischen Prozesses sind mindestens zwei Koordinatentransformationen erforderlich. Zuerst vom Hauptachsensystem in ein zwischenliegendes Achsensystem (Intermediate Axis System), welches zum Beispiel durch die Symmetrieachse des molekularen Prozesses gegeben wird. Schließlich erfolgt die Transformation vom IAS in das Laborsystem [139].

Im Rahmen dieser Arbeit stand ein Fortran-Programm zur Verfügung, welches zur Linienprofilanalyse an  $I = 3/2$  Spinsystemen (in diesem Fall  $^{11}\text{B}$ ) eingesetzt werden konnte. Unter der vereinfachten Annahme eines gekoppeltes Zweispin-System wurden die Simulationen mit dem tetraedrischen Vier-Site-Sprungmodell durchgeführt, wobei folgende Parameter festgelegt wurden (siehe Tab. 178).

**Tab. 178:** Verwendete Simulationsparameter zur Berechnung der theoretischen Spektren (Vier-Site-Sprungmodell, gekoppeltes Zweispin-System)

Larmorfrequenz ( $^{11}\text{B}$ )	96,26 MHz
Quadrupolkopplungskonstante ( $\chi_Q$ )	650 kHz
dipolare Kopplungskonstante ( $\nu_D$ )	-7 kHz
restliche Linienbreite	10 kHz
Asymmetrieparameter ( $\eta$ )	0
relative Besetzungen ( $p_i$ )	1
$\varphi_1, \theta_1, \psi_1$	$0^\circ, 90^\circ, -54,75^\circ$
$\varphi_2, \theta_2, \psi_2$	$0^\circ, 90^\circ, 54,75^\circ$
$\varphi_3, \theta_3, \psi_3$	$0^\circ, -35,75^\circ, 0^\circ$
$\varphi_4, \theta_4, \psi_4$	$0^\circ, -144,75^\circ, 0^\circ$
Sweepweite	$\pm 250$ kHz
Anzahl der Datenpunkte	4096
Korrelationszeit ( $\tau_c$ )	im Bereich zwischen $10^{-3}$ und $10^{-8}$ s

Die Simulationen wurden auf einem handelsüblichen Personalcomputer (Windows) durchgeführt.

## 12.7 Zweites Moment eines NMR-Spektrums

Das zweite Moment  $M_2$  (Einheit:  $\text{Hz}^2$ ) ist mit der Linienbreite eines NMR-Signals verknüpft, welches allgemein definiert ist als

$$M_2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \langle \omega \rangle)^2 f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega}$$

und der Term  $\langle \omega \rangle$  definiert ist als



$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega}$$

mit  $\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega$  als Normierungsfaktor [140].

Führt ein Molekül bzw. ein Molekülsegment eine Bewegung aus, so ändert sich im NMR-Spektrum die Linienform in charakteristischer Weise, je nach Bewegungstyp und Zeitskala. Im mittleren und schnellen Austauschbereich erhält man verschmälerte, bewegungsgemittelte Pulverspektren, in denen alle relevanten magnetischen Wechselwirkungen (z. B. dipolare und/oder quadrupolare Wechselwirkungen) durch die Dynamik ausgemittelt werden. Tragen im statischen Grenzfall hauptsächlich dipolare Kopplungen zur Linienbreite eines NMR-Signals bei, so erhält man für das entsprechende experimentelle zweite Moment einen Wert, der dem sogenannten "rigid lattice" Wert ( $M_{2\text{rig}}$ ) entspricht. In Anwesenheit eines dynamischen Prozesses ist die Verringerung der Signallinienbreite nun mit der Verringerung von  $M_{2\text{rig}}$  verknüpft [141].

Das dipolare zweite Moment für den statischen Grenzfall läßt sich mit der *Van Vleck'schen* Formel berechnen [142]. Im Falle zweier ungleicher Spins A und B bzw. zweier gleicher Spins A und A gilt für den Einkristall [140]

$$M_{2(\text{hetero})} = \left( \frac{1}{2} \gamma_A \gamma_B \hbar \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{AB})^2}{R_{AB}^6}$$

und

$$M_{2(\text{homo})} = \left( \frac{3}{4} \gamma_A^2 \hbar \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{AA})^2}{R_{AA}^6}$$

$\gamma_A$  und  $\gamma_B$  entsprechen dem gyromagnetischen Verhältnis des entsprechenden Kerns,  $R_{AB}^6$  bzw.  $R_{AA}^6$  entspricht dem Abstand zwischen den beiden dipolar gekoppelten Spins sowie  $\theta_{AB}$  bzw.  $\theta_{AA}$  entspricht dem Winkel zwischen  $R_{AB}$  bzw.  $R_{AA}$  und dem externen Magnetfeld  $B_0$ .

Berücksichtigt man eine Pulverprobe, so vereinfachen sich obige Gleichungen zu

$$M_{2(hetero)} = \frac{4}{5} \left( \frac{1}{2} \gamma_A \gamma_B \hbar \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_k \frac{1}{R_{AB}^6}$$

und

$$M_{2(homo)} = \frac{4}{5} \left( \frac{3}{4} \gamma_A^2 \hbar \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \sum_k \frac{1}{R_{AA}^6}$$

## 12.8 Experimentelles

Die statischen  $^{11}\text{B}$ - bzw.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Experimente wurden an einem Bruker CXP 300 Spektrometer ( $B_0 = 7,05 \text{ T}$ ) bei einer  $^{11}\text{B}$ -Meßfrequenz von  $\omega_0 = 96,26 \text{ MHz}$  durchgeführt. Hierbei wurde ein Doppelresonanz-Probenkopf der Firma Bruker verwendet (5 mm Spulendurchmesser). Die zu messenden Verbindungen wurden hierfür in Teflon-Inserts eingebracht. Die Aufnahme der temperaturabhängigen, statischen Spektren erfolgte mittels Einpulsanregung, wobei die  $90^\circ$ -Impulslänge  $3,0 \mu\text{s}$  ( $\tau = 20 \mu\text{s}$ ) betrug.

Zur Probertemperaturierung stand ein Gerät BVT-1000 der Firma Bruker zur Verfügung (Stickstoff-Kühlung). Es konnte eine Temperaturstabilität von  $\pm 1 \text{ K}$  gewährleistet werden. Für die Messung der temperaturabhängigen Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationszeiten wurden nur die Systeme  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  berücksichtigt. Für Relaxationsexperimente wurden die Quadrupol-Echo- bzw. *Hahn*-Echo- ( $T_2$ ) und Saturation-Recovery- ( $T_1$ ) Impulssequenzen herangezogen (siehe Kap. 12.5).

Die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren wurden an einem Bruker MSL 300 Spektrometer ( $B_0 = 7,05 \text{ T}$ ) aufgenommen. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Als Probenrotationsfrequenzen des Zirkonoxid-Rotors wurde der Bereich zwischen 2 und 12 kHz gewählt. Die  $90^\circ$ -Impulslänge betrug ebenfalls  $3,0 \mu\text{s}$  ( $\tau = 20 \mu\text{s}$ ).

Sämtliche Experimente wurden mittels Quadraturdetektion (Digitalisierungsrate: 2 MHz) aufgenommen. Die Akkumulationsraten variierten je nach Experiment zwischen 256 und 2048 Scans mit Wiederholungsraten von 1 bis 20 s, die Sweepweite lag bei 1 MHz.

Die chemische Verschiebung wird relativ zu  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\delta = 0$ ) angegeben.

Die Auswertung der Daten erfolgte auf einer Sun Sparc 10. Zur Bearbeitung und Darstellung der experimentellen Spektren wurden die Programme NMR1 und SYBYL/TRIAD der Firma Tripos/St. Louis verwendet.

## 12.9 NMR-Spektroskopische Untersuchungen an $M_2[B_{12}H_{12}]$ ( $M = K - Cs$ , $NH_4$ und $N(CH_3)_4$ ) und $Cs_2[B_{12}X_{12}]$ ( $X = Cl - I$ )

*Pitochelli* und *Hawthorne* untersuchten bereits 1960 mittels  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie Lösungen von Salzen mit  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen, wobei im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ein symmetrisches Dublett beobachtet wurde. Bei Betrachtung der protonenkoppelten  $^{11}B$ -NMR-Spektren wurde ein Singulett detektiert [6]. Dies belegte schon damals die ikosaedrische Symmetrie des anionischen  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Clusters und die chemische Äquivalenz aller Boratome. Im Gegensatz dazu wurde im  $^1H$ -NMR-Lösungsspektrum ein breites, unstrukturiertes Signal mit einer Linienbreite von etwa 400 Hz registriert, wobei unter Bor-Entkopplung nochmals ein scharfes Singulett zu sehen war. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind kaum systematische Festkörper-NMR-Untersuchungen am *closo*-Dodekaborat-System durchgeführt worden.  $^{11}B$ -Festkörper-NMR-Studien an *closo*-Boraten sind bislang nur im Falle des Caesium-Hexahydro-*closo*-Hexaborats ( $Cs_2[B_6H_6]$ ) [143] und an einigen Salzen mit Dekahydro-*closo*-Dekaborat-Anionen ( $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ) bekannt [144]. Mittels MAS-NMR war es hier möglich die chemische Verschiebung sowie die Linienbreiten der entsprechenden  $^{11}B$  Signale bei Raumtemperatur zu bestimmen. Temperaturabhängige  $^{11}B$ -MAS-NMR-Messungen sind zusätzlich an den Verbindungen  $[(C_2H_5)_4N]_2[B_{10}H_{10}]$ ,  $[(C_2H_5)_3NH]_2[B_{10}H_{10}]$  und  $Na_2[B_{10}H_{10}]$  durchgeführt worden [144]. Eine Analyse der experimentellen  $^{11}B$ -MAS-NMR-Spektren führte hierbei zu dem Ergebnis, daß die  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ -Anionen im Festkörper mobil sind.

Um im Vergleich dazu die molekularen Eigenschaften der anionischen  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Cluster ( $X = H, Cl - I$ ) in deren ionischen Salzen im Detail zu untersuchen, waren Studien mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie notwendig. Als Modellverbindungen wurden hierfür die hydratwasserfreien Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der schweren Alkalimetalle  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4$  und  $N(CH_3)_4$ ) und die perhalogenierten Caesium-Salze  $Cs_2[B_{12}X_{12}]$  ( $X = Cl - I$ ) ausgewählt, um den Einfluß der Gegenkationen sowie der vorhandenen Substituenten am Borcluster auf die molekularen Eigenschaften der  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionen ( $X = H, Cl - I$ ) zu studieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden temperaturabhängige  $^{11}B$  und  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Studien an polykristallinen Pulverproben von  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4$  und  $N(CH_3)_4$ ) und  $Cs_2[B_{12}X_{12}]$  ( $X = Cl - I$ ) durchgeführt. Die Messung der statischen Spektren erfolgte in einem Temperaturbereich von 130 bis 370 K. Zusätzlich wurden  $^{11}B$ -MAS-NMR-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

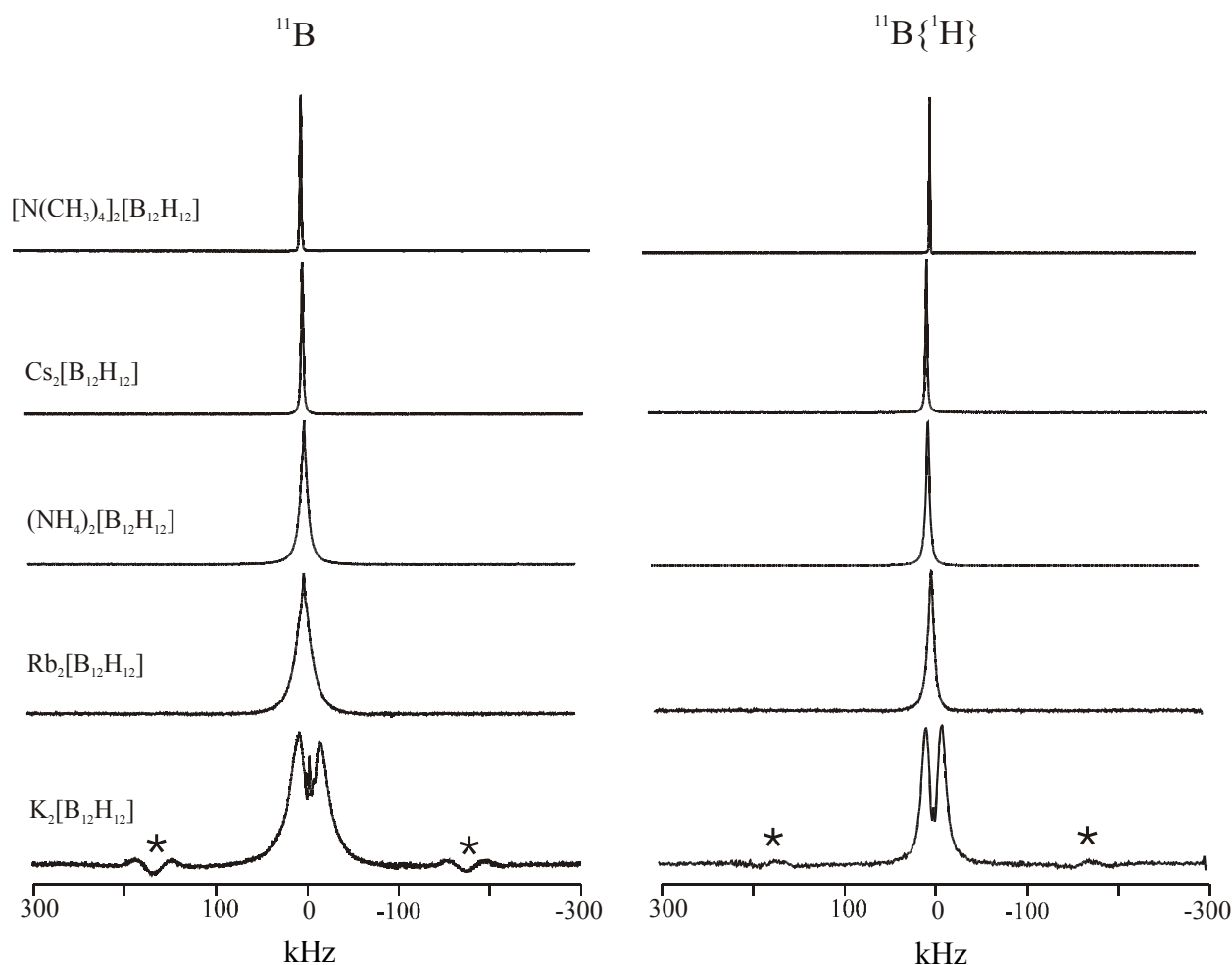
## 12.9.1 Ergebnisse und Diskussion

### 12.9.1.1 $M_2[B_{12}H_{12}]$ ( $M = K - Cs, NH_4, N(CH_3)_4$ )

Wie bereits in Kapitel 3.4 erwähnt, kristallisieren die schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4$ ) isotyp im *anti*- $CaF_2$ -Typ (kubisch, Raumgruppe  $Fm\bar{3}$ ), wobei der zunehmende Ionenradius des Alkalimetalls von Kalium nach Caesium hin eine Vergrößerung der Gitterkonstante  $a$  und der molaren Volumina zur Folge hat (Tab. 14 und 15).

Etwas problematischer erscheint nun der Sachverhalt für  $[N(CH_3)_4]_2[B_{12}H_{12}]$ . Anhand röntgenographischer Pulveruntersuchungen wurde angenommen, daß die Tetramethylammonium-Verbindung bei Raumtemperatur ebenfalls kubisch ( $a = 1341,1(1)$  pm) [62] in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}$  im *anti*- $CaF_2$ -Typ kristallisieren soll. Eigene Versuche zur Strukturaufklärung an Einkristallen von  $[N(CH_3)_4]_2[B_{12}H_{12}]$  bei Raumtemperatur verliefen erfolglos. Es konnte zwar bei Raumtemperatur eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle ( $a = 1343,8(1)$  pm) ermittelt werden, bei der Strukturlösung und -verfeinerung in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}$  wurde allerdings festgestellt, daß die  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen im Kristallgitter dynamisch fehlgeordnet vorliegen. Mittels DSC-Untersuchungen im Bereich zwischen 123 und 673 K wurde weiterhin ein Fest-Fest-Phasenübergang bei 205 K festgestellt. Versuche zur Messung von röntgenographischen Intensitätsdatensätzen bei 173 K schlugen jedoch fehl, da die Einkristalle beim Abkühlen polykristallin wurden. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturphase von  $[N(CH_3)_4]_2[B_{12}H_{12}]$  konnte deshalb mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht bestimmt werden und bleibt daher unbekannt. Im Gegensatz zu  $[N(CH_3)_4]_2[B_{12}H_{12}]$  wurde für die Verbindungen  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4$ ) anhand von DSC-Messungen zwischen 123 K und Raumtemperatur keine Umwandlung in eine Tieftemperaturphase festgestellt.

Abbildung 189 zeigt die bei Raumtemperatur gemessenen, statischen  $^{11}B$ - und  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren von  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4, N(CH_3)_4$ ). Im Falle von  $[N(CH_3)_4]_2[B_{12}H_{12}]$  und  $Cs_2[B_{12}H_{12}]$  werden hier scharfe, isotrope Resonanzsignale mit Linienbreiten von etwa 1 – 2 kHz beobachtet, während man für  $Rb_2[B_{12}H_{12}]$  und  $(NH_4)_2[B_{12}H_{12}]$  schon breitere, statische Signale ( $\Delta\nu_{1/2} = 6,5 - 12$  kHz) detektiert. Im Gegensatz dazu wird für  $K_2[B_{12}H_{12}]$  ein breites Signal mit einer Aufspaltung von etwa 23,5 kHz ( $\Delta\nu_{1/2} = 45$  kHz) im  $^{11}B$  und 18,0 kHz ( $\Delta\nu_{1/2} = 30$  kHz) im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Zusätzlich dazu sind zwei schwache Satellitensignale detektierbar.



**Abb. 189:** Statische  $^{11}\text{B}$ - (*links*) und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (*rechts*) der Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ ) bei Raumtemperatur (die Sterne markieren die Satellitenübergänge:  $m = -3/2 \rightarrow m = -1/2$  und  $m = +1/2 \rightarrow m = +3/2$ )

Ein zu  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  analoges Pulverspektrum wurde bereits mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen am Caesium-Salz  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$  beobachtet. Hierbei wurde für  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  im statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ebenfalls ein breites Zentralübergangssignal mit einer Aufspaltung von etwa 21 kHz und zusätzlich zwei Satellitenübergänge registriert [143]. Da jedoch zum damaligem Zeitpunkt keine protonenentkoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen an  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$  durchgeführt wurden, sprach man die beobachtete Aufspaltung des  $^{11}\text{B}$ -Zentralübergangssignals den dipolaren  $^{11}\text{B}$ - $^1\text{H}$  Wechselwirkungen zu. Dies scheint jedoch nicht konsistent mit den Gegebenheiten für  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  in der Verbindung  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  zu sein, da im statischen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Aufspaltung des Zentralübergangssignals weiterhin bestehen bleibt (Abb. 189).

Betrachtet man die entsprechenden  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren der jeweiligen Verbindungen bei Raumtemperatur (Spektren nicht abgebildet), so stellt man nun eine starke Verringerung der Linienbreiten fest. Durch Protonenentkopplung wird schließlich nochmals eine weitere Reduktion der Signallinienbreiten erzielt, in den MAS-Spektren resultieren für  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) isotrope Linien.

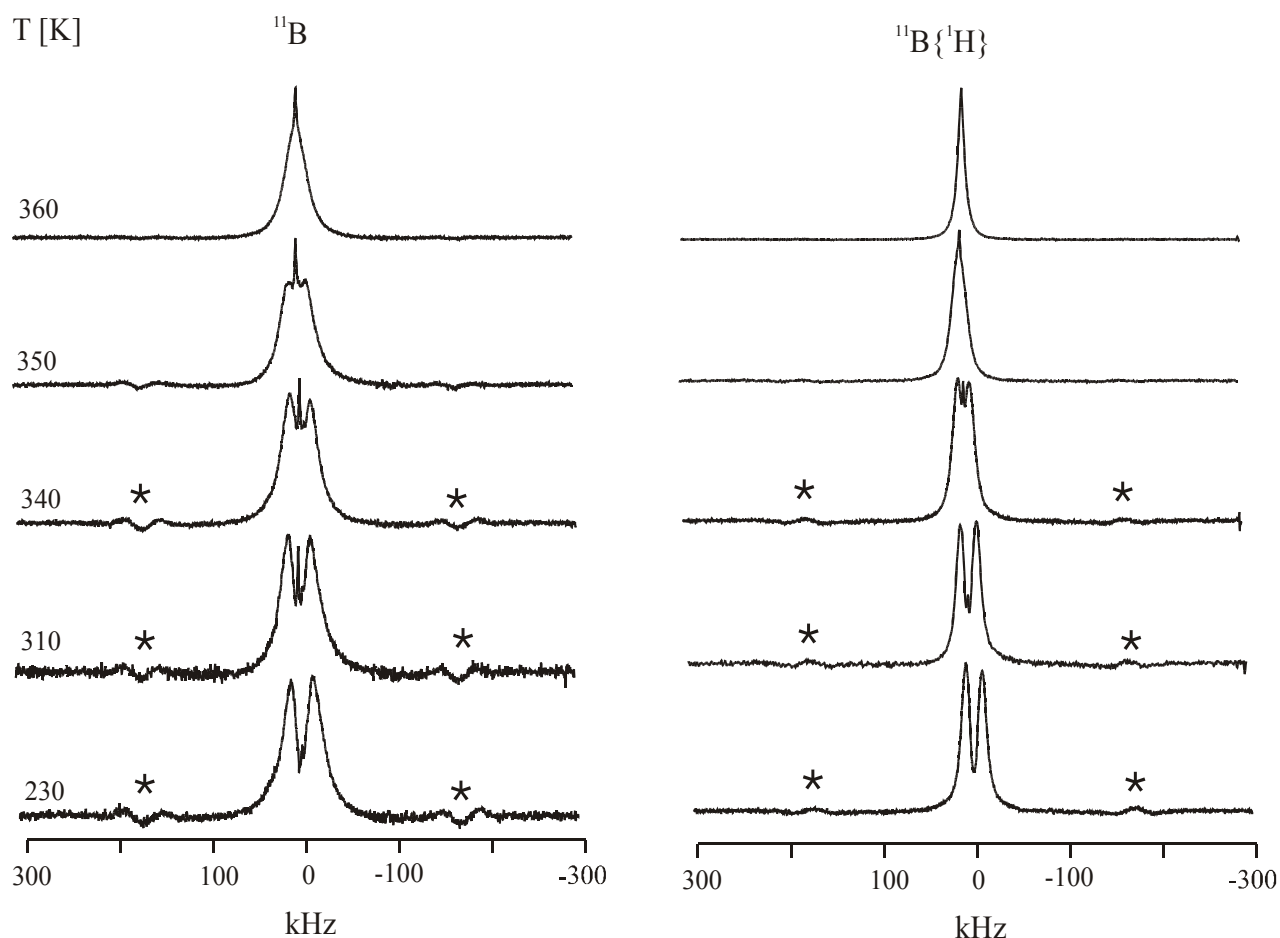
Die isotrope chemische Verschiebung für die Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) liegen in einem Bereich zwischen  $-14,9$  und  $-15,7$  ppm, wobei die Werte im Vergleich zur Lösung ( $\delta = -12,7$  ppm, siehe Kap. 3.1.1) aufgrund von Kristallpackungseffekten nur leicht verschoben sind (Tab. 179).

**Tab. 179:** Chemische Verschiebung und Signallinienbreiten aus den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren (Spinnrate: 12 kHz)

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	-15,5	2950
$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	-15,0	1760
$\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	-15,3	1920
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	-15,7	290
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	-14,9	195

Temperaturabhängige  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Messungen unter statischen Bedingungen belegen weiterhin charakteristische spektrale Effekte für die jeweilige Verbindung. Im Falle der Kalium-Verbindung  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  sind beim Abkühlen unterhalb von Raumtemperatur keine signifikanten spektralen Veränderungen mehr beobachtbar. Die Linienbreiten und Signalaufspaltungen bleiben in den Pulverspektren von  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  im Bereich zwischen 120 und 300 K praktisch konstant. Erst oberhalb von 300 K sind drastische Veränderungen in den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu verzeichnen, wobei ab etwa 360 K nunmehr ein isotropes Signal detektiert wird (siehe Abb. 190). Für  $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (Abb. 191) und  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (Abb. 192) werden hingegen erst beim Abkühlen auf 260 bzw. 240 K Pulverspektren mit einer Aufspaltung des  $^{11}\text{B}$ -Zentralübergangsignals von 22 – 24 kHz registriert. Im Falle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  wird ebenfalls beim Abkühlen, jedoch erst bei 210 K ein analoges Pulverspektrum detektiert (Abb. 193). In den temperaturabhängigen, statischen  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  erkennt man scharfe, isotrope Signale bis etwa 190 K (Abb. 194). Erst unterhalb dieser Temperatur macht sich eine Linienverbreiterung

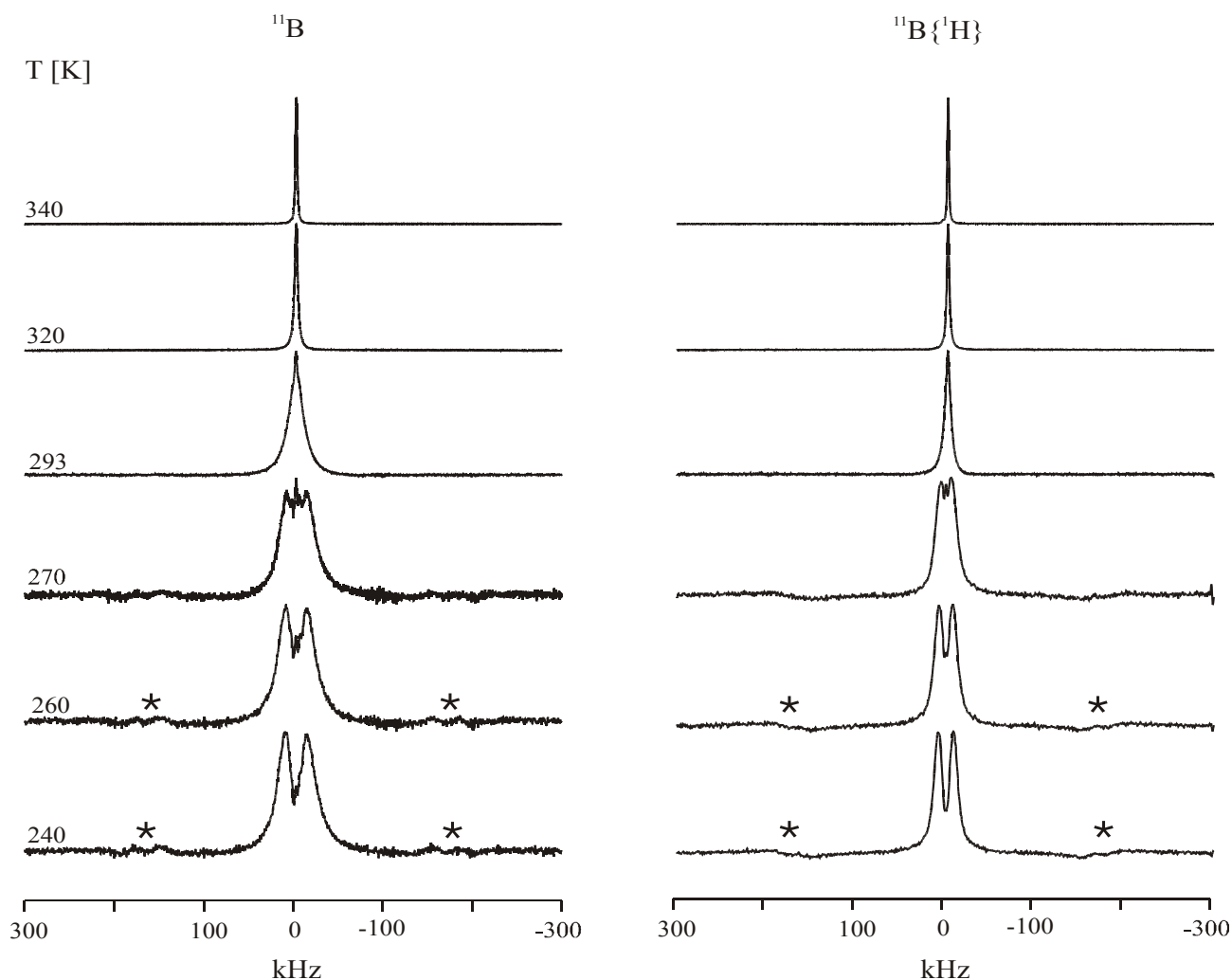
bemerkbar, was im Zusammenhang mit dem durch DSC-Messungen belegten Phasenübergang steht.



**Abb. 190:** Statische  $^{11}\text{B}$ - (*links*) und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (*rechts*) von  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  bei verschiedenen Temperaturen (die Sterne markieren die Satellitenübergänge:  $m = -3/2 \rightarrow m = -1/2$  und  $m = +1/2 \rightarrow m = +3/2$ )

All diese Befunde stützen nun die Annahme, daß die  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen in den hier untersuchten Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) mobil sind. Die starke Reduktion der  $^{11}\text{B}$ -Linienbreiten unter MAS-Bedingungen sprechen für die Dominanz von dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Atomen innerhalb der Clusteranionen. Die quadrupolaren Wechselwirkungen sind als schwach einzustufen, da in den statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren bei tieferen Temperaturen Satellitenübergänge beobachtet werden können. Während sich hier also die Quadrupolwechselwirkung *erster* Ordnung als dominant herausstellt, trägt die Quadrupolwechselwirkung *zweiter* Ordnung nur unwesentlich zur Linienverbreiterung bei. So werden bei

höheren Temperaturen die dipolaren Kopplungen ( $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ - $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$ - $^1\text{H}$ ) als auch die quadrupolare Wechselwirkung *erster* Ordnung durch die Mobilität der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen ausgemittelt und es resultieren deshalb schmale, isotrope Zentralübergangssignale in den statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren, während die Satellitensignale dann nicht mehr detektierbar sind.

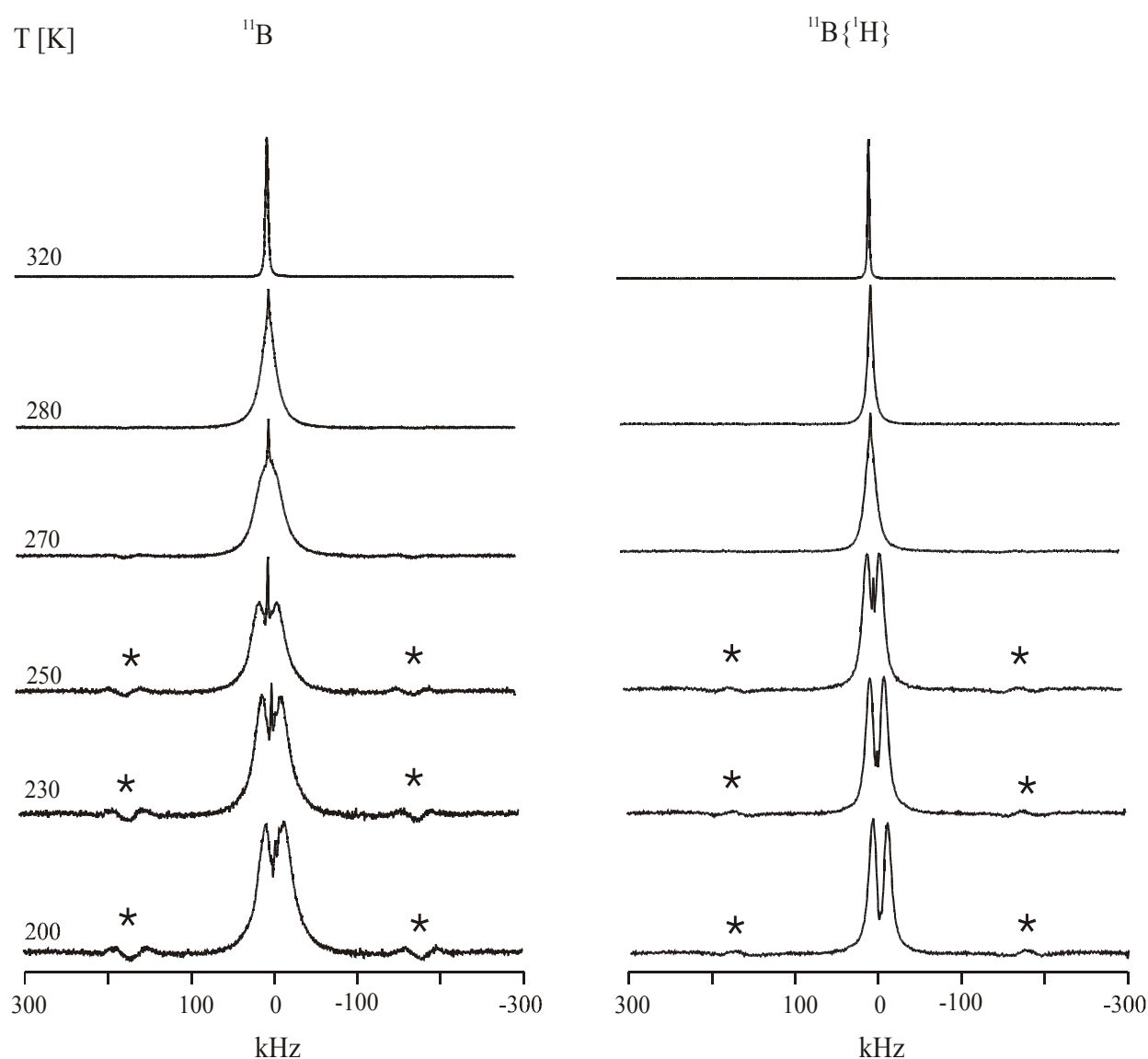


**Abb. 191:** Statische  $^{11}\text{B}$ - (*links*) und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (*rechts*) von  $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  bei verschiedenen Temperaturen (Die Sterne markieren die Satellitenübergänge:  $m = -3/2 \rightarrow m = -1/2$  und  $m = +1/2 \rightarrow m = +3/2$ )

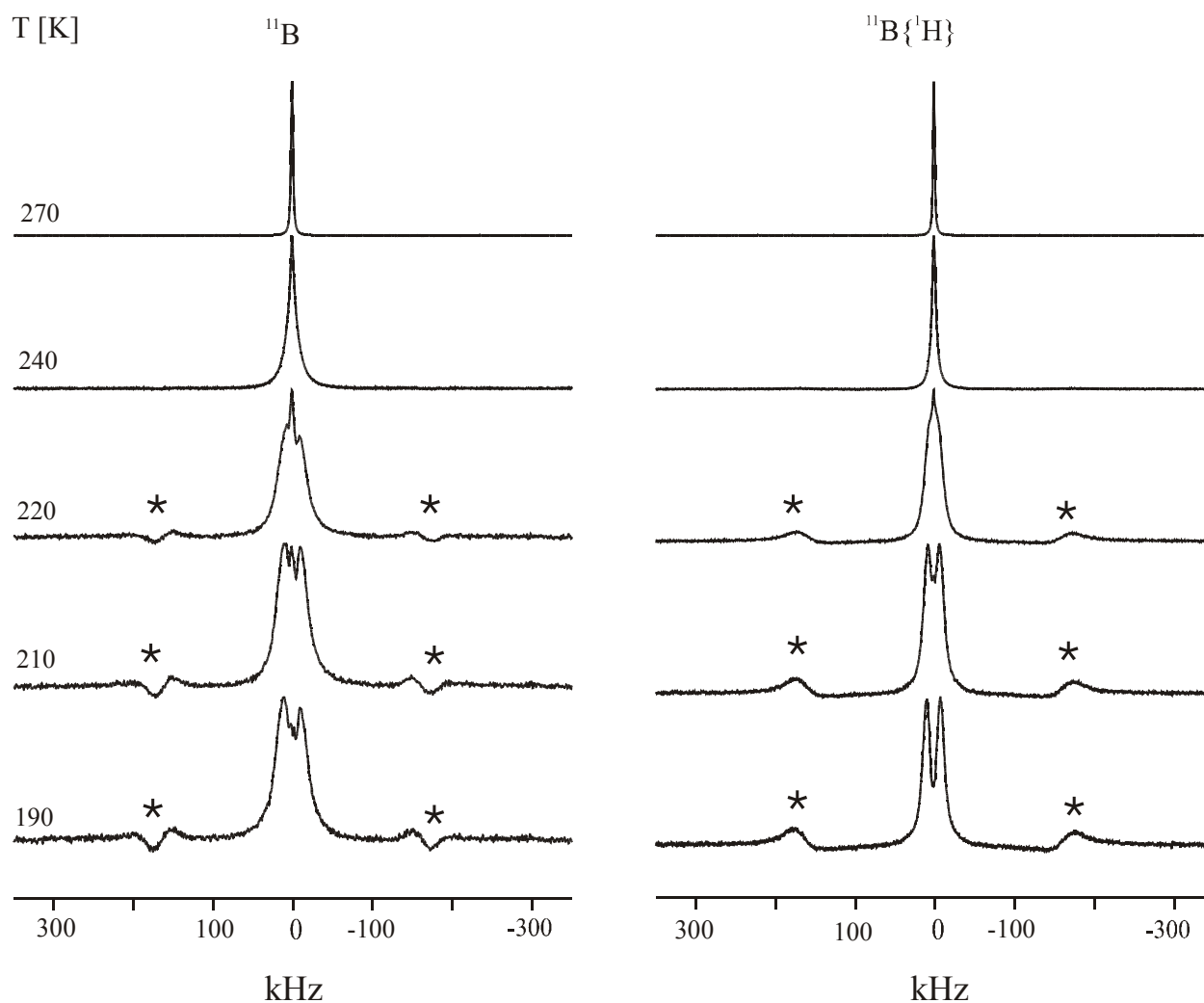
Aus den beobachteten Satellitenübergängen in den statischen  $^{11}\text{B}$ - bzw.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lässt sich die Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_Q(^{11}\text{B})$  für  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  in der jeweiligen Alkalimetall-Verbindung direkt bestimmen. Es ergeben sich aus den experimentellen Spektren für  $\chi_Q(^{11}\text{B})$  Werte im Bereich zwischen 670 und 700 kHz (siehe Tab. 180). Diese sind unter anderem gut vergleichbar mit der Quadrupolkopplungskonstante für *quasi*-ikosaedrisch angeordnete Boratome in Borcarbid ( $\text{B}_4\text{C}$ ) bei Raumtemperatur. Hier wurde für



$\chi_Q(^{11}\text{B})$  ein Wert von 840 kHz bestimmt ( $\eta = 0$ ) [145]. Im Gegensatz dazu beträgt  $\chi_Q(^{11}\text{B})$  für oktaedrisch angeordnete Boratome in der ionischen Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$  nur etwa 450 kHz ( $\eta = 0$ ) [143]. *Reynhardt* bestimmte indirekt anhand von  $^{11}\text{B}$ -Spin-Gitter-Relaxationsdaten die Quadrupolkopplungskonstante in *ortho*-Carboran zu 2,0 MHz in der Hochtemperatur-Phase und 3,0 – 4,5 MHz in der entsprechenden Tieftemperatur-Phase, während *Leffler* einen Mittelwert von etwa 1,3 MHz annahm [146, 147]. Vergleicht man dies mit dem experimentell ermittelten Werten von  $\chi_Q(^{11}\text{B})$  für die Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ), so läßt sich diese signifikante Abweichung wahrscheinlich auf die indirekte Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten in *ortho*-Carboran zurückführen.



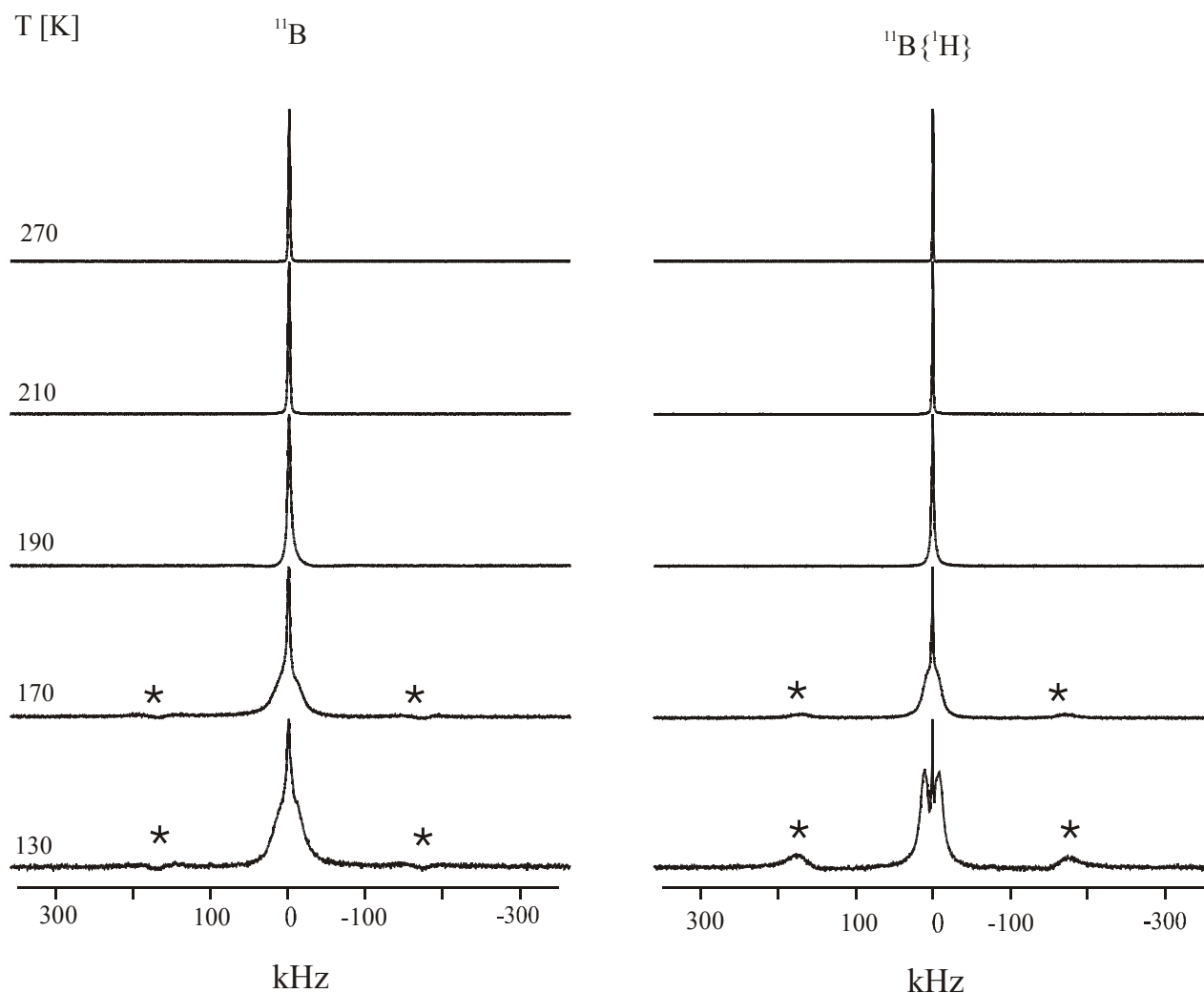
**Abb. 192:** Statische  $^{11}\text{B}$ - (*links*) und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (*rechts*) von  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  bei verschiedenen Temperaturen (Die Sterne markieren die Satellitenübergänge:  $m = -3/2 \rightarrow m = -1/2$  und  $m = +1/2 \rightarrow m = +3/2$ )



**Abb. 193:** Statische  $^{11}\text{B}$ - (*links*) und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (*rechts*) von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  bei verschiedenen Temperaturen (Die Sterne markieren die Satellitenübergänge:  $m = -3/2 \rightarrow m = -1/2$  und  $m = +1/2 \rightarrow m = +3/2$ )

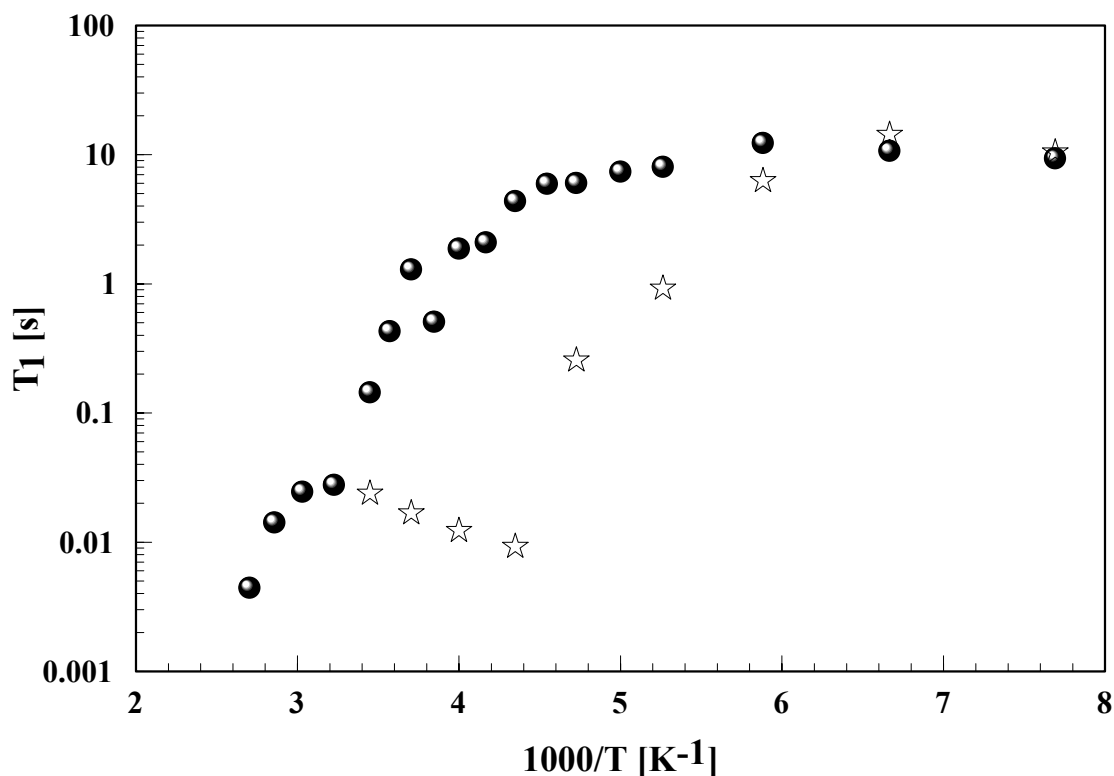
**Tab. 180:** Aus den experimentellen Spektren ermittelte Quadrupolkopplungskonstante für  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  in den Verbindungen  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ )

Verbindung	$\chi_Q(^{11}\text{B})$ [kHz]
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	670
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	698
$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	684
$\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	674
$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	686



**Abb. 194:** Statische  $^{11}\text{B}$ - (*links*) und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (*rechts*) von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  bei verschiedenen Temperaturen (Die Sterne markieren die Satellitenübergänge:  $m = -3/2 \rightarrow m = -1/2$  und  $m = +1/2 \rightarrow m = +3/2$ )

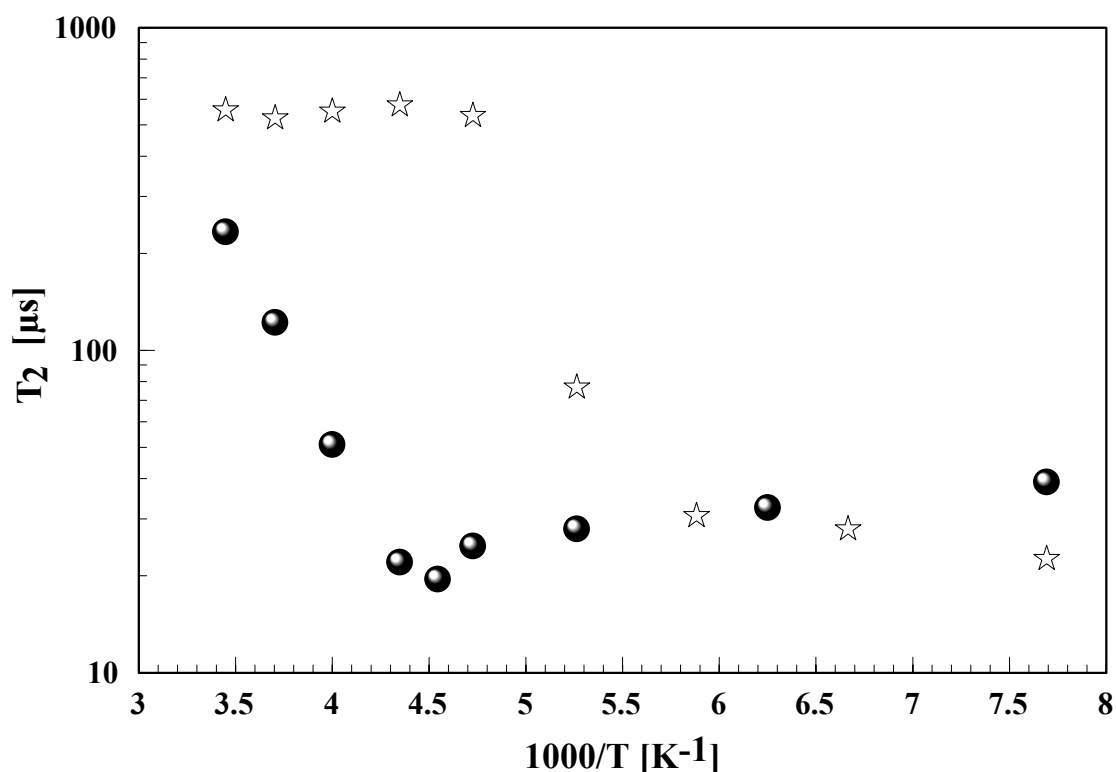
Zusätzlich zu den Linienprofil-Messungen wurden temperaturabhängige  $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin- und  $^{11}\text{B}$ -Spin-Gitter-Relaxationsexperimente an  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  durchgeführt, um Hinweise auf die Geschwindigkeiten und den Charakter des dynamischen Prozesses im Festkörper zu erhalten. Im Falle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  belegen  $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin-Relaxationsmessungen ein deutliches  $T_2$ -Minimum bei 220 K mit  $T_2 = 19,5 \mu\text{s}$  (Abb. 195). Die Auswertung der  $^{11}\text{B}$ -Spin-Gitter-Relaxationsdaten ergaben kein  $T_1$ -Minimum im Bereich zwischen 130 und 370 K. Aus Abbildung 195 ist jedoch ersichtlich, daß mit zunehmender Temperatur  $T_1$  stark abnimmt und bei 370 K einen Wert von 4,4 ms annimmt. Möglicherweise wird ein  $T_1$ -Minimum erst bei Temperaturen oberhalb von 370 K erreicht.



**Abb. 195:** Temperaturabhängige  $^{11}\text{B}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (schwarze Kugeln) und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (Sterne)

Im Falle von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ist im Bereich der Phasenumwandlung eine Diskontinuität in den  $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin- und  $^{11}\text{B}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten zu beobachten (Abb. 195 und 196). In der Hochtemperaturphase im Bereich zwischen Raumtemperatur und 210 K liegt die  $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin-Relaxationszeit in einem Bereich zwischen 575 und 525  $\mu\text{s}$ . Unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur ändert sich  $T_2$  abrupt und nimmt bei 190 K nunmehr einen Wert von etwa 77  $\mu\text{s}$  an. Mit abnehmender Temperatur verringert sich  $T_2$  weiterhin, bis schließlich bei 130 K ein Wert von 23  $\mu\text{s}$  beobachtet wird (Abb. 196). Ähnliches kann auch in den  $^{11}\text{B}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten festgestellt werden. In der Tieftemperaturphase liegt  $T_1$  zwischen 8,5 und 10,5 s, während bei 190 K, also knapp unterhalb der Umwandlungstemperatur,  $T_1$  einen Wert von etwa 1 s besitzt. In der Hochtemperaturphase liegt  $T_1(^{11}\text{B})$  hingegen im ms-Bereich (Abb. 195).

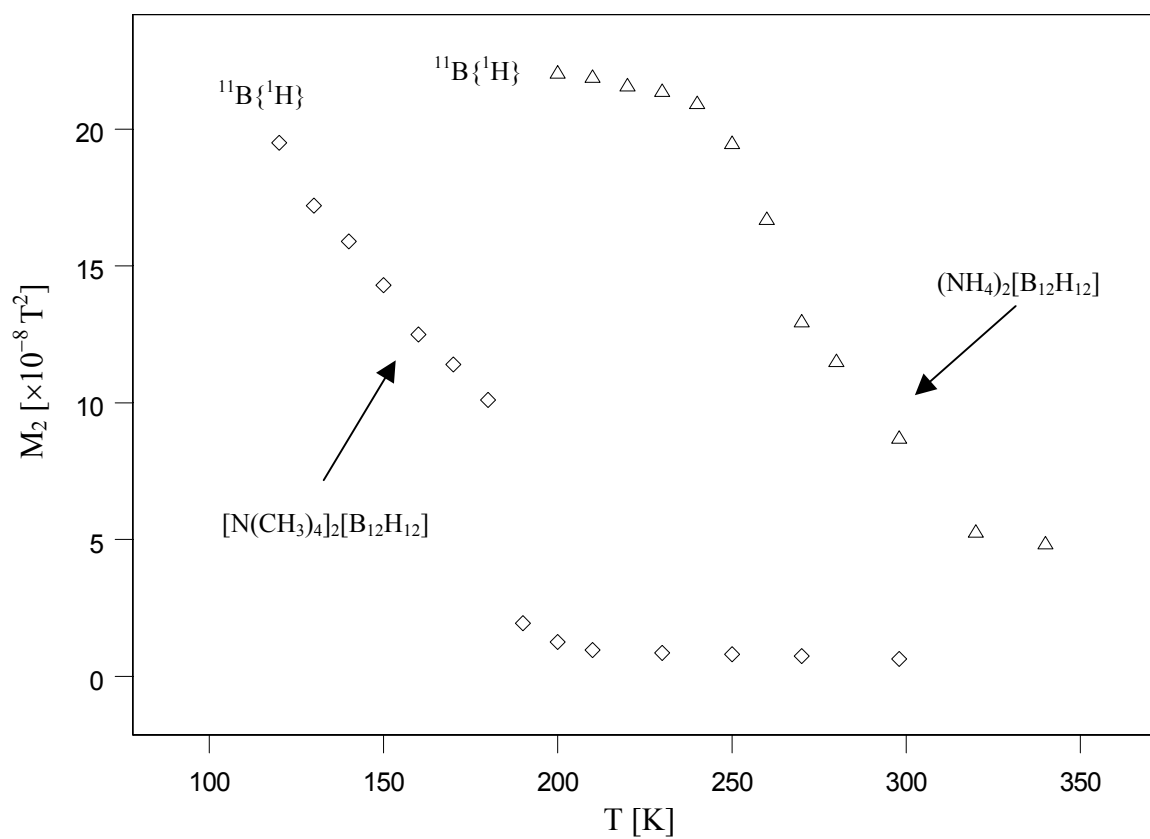
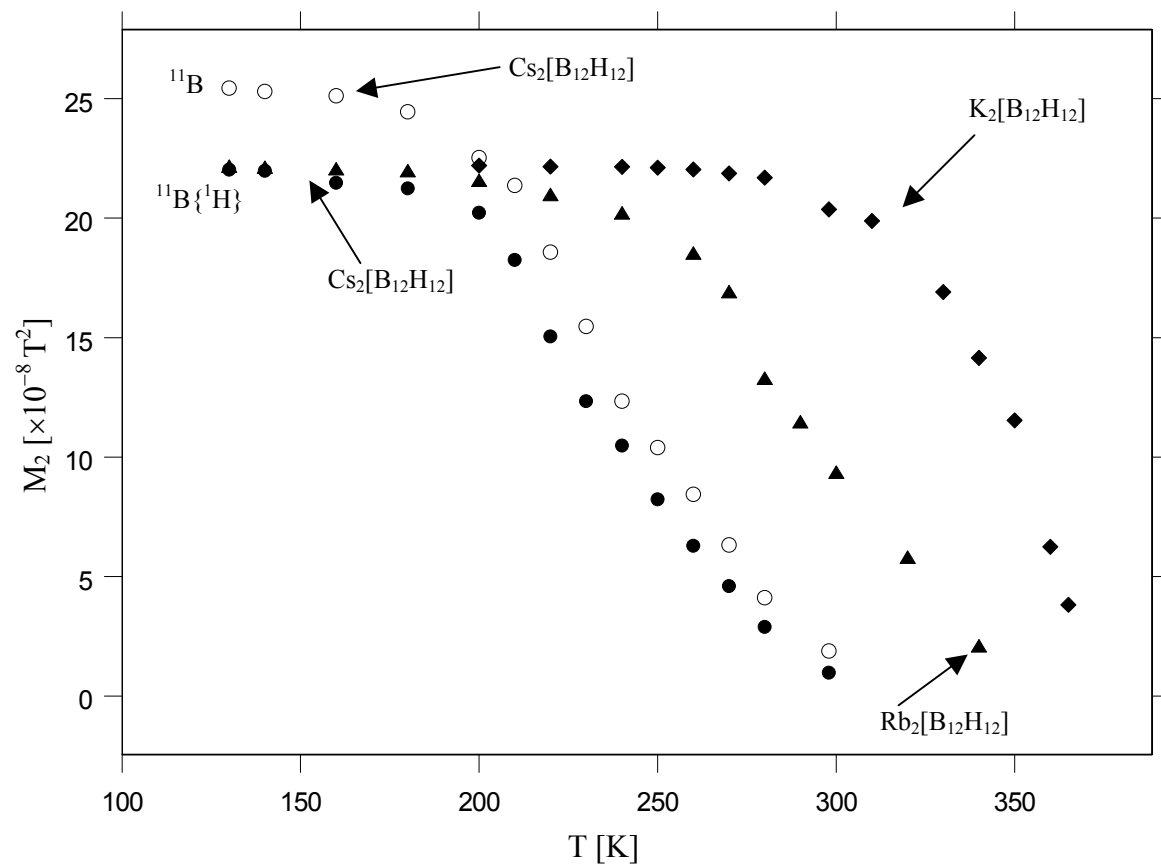
Im Bereich der Phasenumwandlung wird angenommen, daß es sich um einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang handelt. Dieser sollte vom kristallographischen Standpunkt aus gesehen, ausgehend vom kubischen System mit einer Verringerung der Kristallsymmetrie verbunden sein. Hierbei wird vermutet, daß die  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen im Kristallgitter nicht mehr dynamisch fehlgeordnet sind. Eine weitere Analyse der Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationsdaten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.



**Abb. 196:** Temperaturabhängige  $^{11}\text{B}$ -Spin-Spin-Relaxationszeiten für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (schwarze Kugeln) und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (Sterne)

Weiterhin wurde eine Analyse der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signallinienbreiten bzw. der zweiten Momente  $M_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur für  $M_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $M = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) durchgeführt. Für die Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate  $M_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $M = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) wurden die experimentellen zweiten Momente der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Absorptionssignale in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Abbildung 197 zeigt die experimentellen zweiten Momente für die jeweilige Verbindung als Funktion der Temperatur.

Im Falle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  wird zwischen 120 and 190 K ein Plateau von etwa  $22,0 \cdot 10^{-8}$  und  $26,0 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$  im statischen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erreicht, welches annähernd konstant in diesem Temperaturbereich bleibt. Zwischen 200 K und Raumtemperatur wird das zweite Moment jedoch stark reduziert und erreicht schließlich einen Wert von  $0,90 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$  bei 298 K. Betrachtet man sich nun die Kalium-Verbindung  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , so stellt man fest, daß das zweite Moment im Temperaturbereich zwischen 120 and 310 K nahezu konstant bleibt ( $M_2(\text{B}) = 23,0 - 24,0 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$ ). Nur bei höheren Temperaturen ( $T > 310 \text{ K}$ ) wird  $M_2(\text{B})$  reduziert. Für  $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  wird eine Reduktion von  $M_2(\text{B})$  bereits ab 250 bzw. 230 K festgestellt.



**Abb. 197:** Temperaturabhängige zweite Momente  $M_2(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$  für  $M_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $M = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ )

Nur für  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  zeigt auch  $M_2(\text{B})$  eine Diskontinuität zwischen 210 und 200 K, also im Bereich der Phasenumwandlung (Abb. 197). Es wurde bei 130 K (Tieftemperaturphase) ein Wert von etwa  $20,0 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$  beobachtet, während im Gegensatz dazu bei Raumtemperatur (Hochtemperaturphase) ein Wert von etwa  $0,20 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$  ermittelt wurde.

Vergleicht man die experimentell ermittelten zweiten Momente der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren miteinander, so fällt auf, daß letztere nur einen geringfügig größeren Wert aufweisen. Daraus läßt sich ableiten, daß die dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Bor- und Wasserstoffatomen nur zur restlichen Linienbreite der statischen NMR-Signale beitragen. Die Hauptbeiträge zu den Linienbreiten der Zentralübergangssignale liefern dazu die dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Boratomen selbst.

*Baughman* und *Reynhardt* berechneten auf der Basis von *Van Vlecks* Gleichung (siehe Kap. 12.7) die zweiten Momente für starre *ortho*-Carboran-Moleküle unter der Annahme eines regulären Ikosaeders mit B–B- und B–C-Abständen von 176 pm sowie B–H- und C–H-Abständen von 120 pm [148, 149]. Hierbei geben die intramolekularen dipolaren  $^{11}\text{B}$ – $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}$ – $^1\text{H}$ -Wechselwirkungen die Hauptbeiträge zum gesamten zweiten Moment mit  $22,1 \cdot 10^{-8}$  bzw.  $56,1 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$ , während die intramolekularen  $^{11}\text{B}$ – $^{10}\text{B}$ -Wechselwirkungen mit nur  $0,82 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$  zu  $M_2(\text{B})$  beitragen [149]. Die intermolekularen Beiträge werden also vernachlässigbar gering angenommen. Berücksichtigt man die Tatsache, daß im  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder an jedem Boratom fünf weitere Boratome und ein Wasserstoffatom direkt gebunden sind ( $d(\text{B}–\text{B}) = 178 \text{ pm}$ ;  $d(\text{B}–\text{H}) = 120 \text{ pm}$ ), so erhält man für alle intramolekularen dipolaren Wechselwirkungen in erster Sphäre ein theoretisches zweites Moment von  $9,66 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$ . Vergleicht man diesen Wert mit dem von *Reynhardt* berechneten ( $79,0 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$  für die intramolekularen Beiträge [149]), so stellt man eine Abweichung etwa um den Faktor 8 fest. Die aus den experimentellen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Tieftemperaturspektren ermittelten zweiten Momente stimmen jedoch gut mit den von *Reynhardt* theoretisch berechneten Werten für rein intramolekulare dipolare  $^{11}\text{B}$ – $^{11}\text{B}$ -Wechselwirkungen starrer *ortho*-Carboran-Moleküle überein [149].

**Tab. 181:** Linienbreiten (in Hz) der statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur

T [K]	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	$\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$
370					9900
360					27100
350					30000
340			2690	2960	44200
330			3050	3740	44200
320			3670	4480	43600
310			4460	6460	44300
300	1910	2140	5720	9160	44800
293	1970	2290	6520	11890	45100
280	2070	2680	10300	35400	45100
270	2180	3080	31500	43200	45200
260	2270	3960	37800	43700	45200
250	2310	5290	38700	43900	45200
240	2390	7850	39800	44100	45200
230	2480	12200	41700	44500	45200
220	2560	40100	42300	44800	45200
210	2680	41800	44200	45200	45200
200	2810	42100	45000	45200	45200
190	4220	43200	45200	45200	
180	8640	44200	45200	45300	
170	26800	44600	45200	45300	
160	37900	44800	45200	45300	
150	41500	45100	45200	45300	
140	43200	45200	45200	45300	
130	44200	45200	45200	45300	



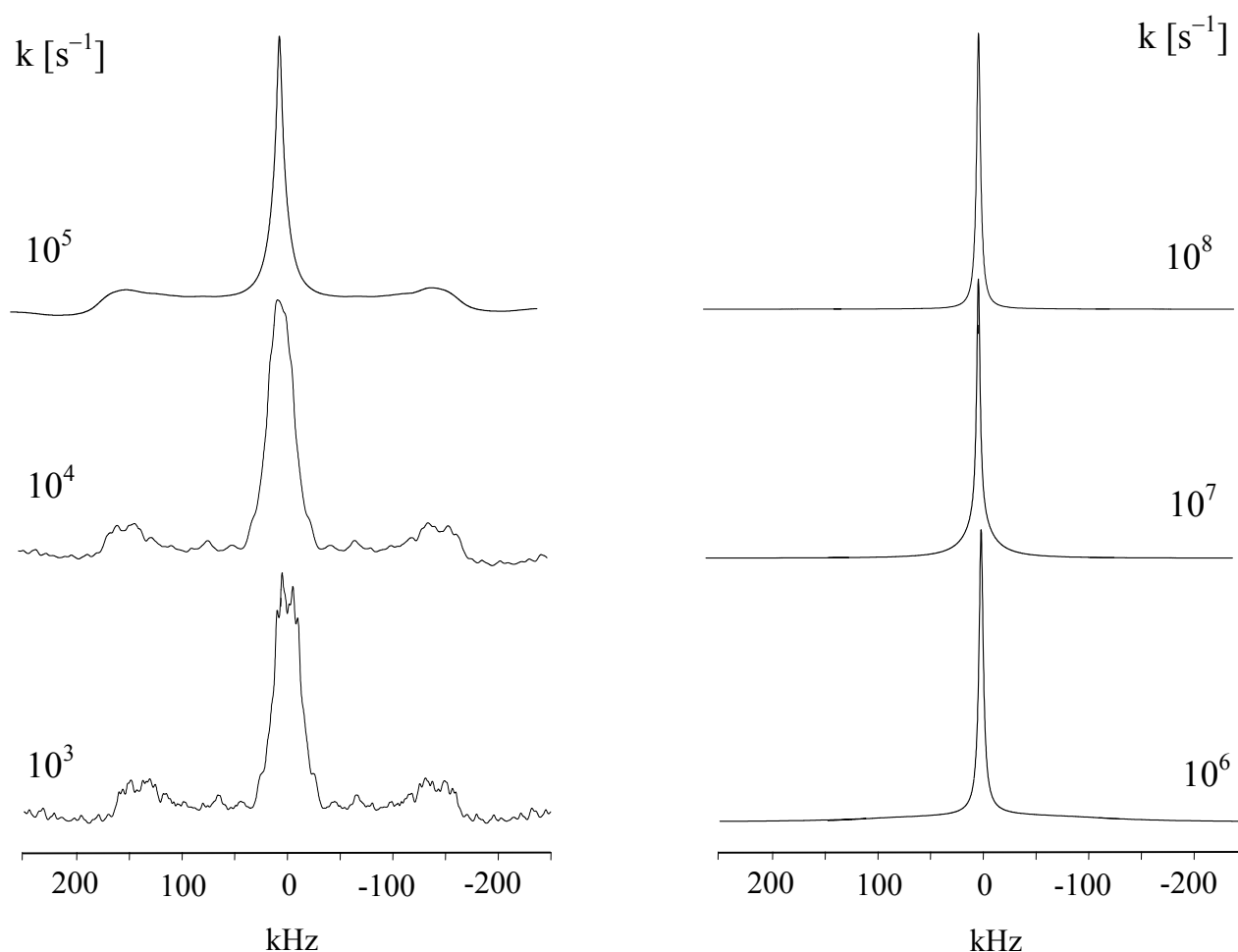
**Tab. 182:** Linienbreiten (in Hz) der statischen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur

T [K]	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	$\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$
370					6030
360					9770
350					12200
340			1800	2220	27100
330			2090	2850	27800
320			2450	3400	28500
310			3180	4660	29100
300	980	1850	3750	5200	30200
293	1050	2090	4390	6870	30500
280	1140	2150	6320	18100	30800
270	1190	2550	9600	26800	30800
260	1240	3230	21900	28500	30800
250	1270	4200	27800	29200	30800
240	1290	5620	28600	29800	30800
230	1300	8400	29500	30100	30800
220	1350	18300	29800	30500	30800
210	1560	28200	30500	30500	30800
200	1830	30300	30500	30500	30800
190	2340	30500	30800	30500	
180	5380	30500	30800	30500	
170	16200	30500	30800	30500	
160	22400	30500	30800	30500	
150	25500	30500	30800	30500	
140	27300	30500	30800	30500	
130	29100	30500	30800	30500	

Zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens von  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionen in *closo*-Dodekaboraten gibt es bislang keine publizierten Daten. Ein analoges System, welches man schon in den siebziger und achtziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts mittels Festkörper-NMR-Methoden untersuchte, waren die molekularen Verbindungen *ortho*-, *meta*- und *para*-Carboran ( $C_2B_{10}H_{12}$ ). Durch röntgenographische Untersuchungen an Pulverproben von *ortho*- und *meta*-Carboran konnten bei Raumtemperatur analog zu den schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4$ ) kubisch flächenzentrierte Elementarzellen ermittelt werden ( $a = 986,0(1)$  pm) [148]. Für *para*-Carboran liegen in der Literatur keine röntgenographischen Daten vor, diesbezüglich wird ebenfalls eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle angenommen. Für alle drei Isomere konnte nachgewiesen werden, daß die Carboran-Moleküle bei Raumtemperatur im Kristallgitter dynamisch fehlgeordnet vorliegen. Kalorimetrische Studien belegen zusätzlich Fest-Fest-Phasenübergänge für *ortho*-Carboran bei 200 und 263 K [149] bzw. für *para*-Carboran bei etwa 300 und 238 K [150]. Für *meta*-Carboran sind in der Literatur keine kalorimetrischen Daten auffindbar. Auch sind die entsprechenden Tieftemperatur-Phasen kristallographisch nicht untersucht worden, die Kristallstrukturen sind bislang unbekannt.

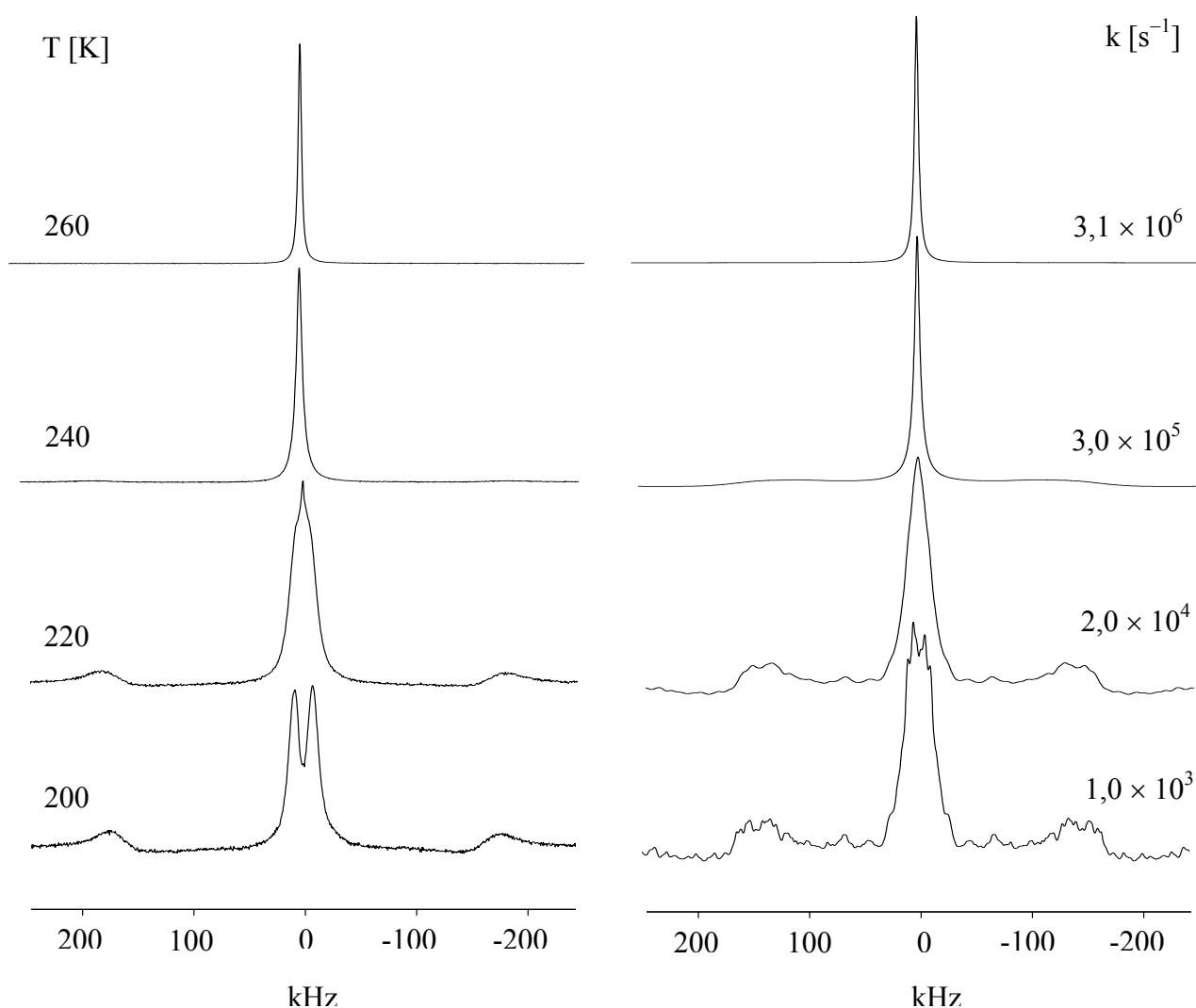
*Reynhardt, Baughman* und *Leffler* untersuchten die molekulare Dynamik des *ortho*-Carborans mittels temperaturabhängiger  $^{11}B$ -,  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie [146 - 150]. Die Analyse der Linienprofile, der Spin-Gitter-Relaxationszeiten und der zweiten Momente diente dazu, Bewegungsmodelle für die  $C_2B_{10}H_{12}$ -Moleküle in den verschiedenen Hoch- und Tieftemperaturphasen zu erstellen, welche in Einklang mit den experimentellen Daten stehen. Demzufolge findet oberhalb des ersten Phasenübergangs eine schnelle isotrope Reorientierungsbewegung der *ortho*-Carboran-Moleküle statt [147]. Die Änderung der Signallinienbreiten am ersten Phasenübergang sowie die beobachtbare Aufspaltung der  $^{11}B$ -NMR-Signale sind *Reynhardt* zufolge auf eine anisotrope Reorientierungsbewegung der Carboran-Moleküle um eine zweizählige Drehachse zurückzuführen [149]. Aufgrund der Tatsache, daß sich am zweiten Phasenübergang ( $T < 200$  K) die experimentellen  $^{11}B$ -Linienbreiten mit abnehmender Temperatur vergrößern, nahm *Reynhardt* an, daß der Bor-Kohlenstoff-Käfig stationär ist. Da aber im Gegensatz dazu die  $^1H$ -Signallinienbreiten im Bereich zwischen 200 und 140 K unverändert bleiben, wurde weiterhin angenommen, daß die am Cluster gebundenen Wasserstoffatome ihre Positionen noch austauschen können (intramolekularer Protonenaustauschmechanismus) [149]. Bei etwa 120 K wurde keine Mobilität der *ortho*-Carboran-Moleküle mehr festgestellt.

Um nun die Reorientierungsdynamik der  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen in ihren Alkalimetall-Salzen zu verstehen und die experimentellen statischen  $^{11}B$ -NMR-Spektren zu erklären wurden theoretische Simulationen durchgeführt. Als Grundlage für die Simulation der Spektren wurde in Anlehnung an [139], ein dipolar gekoppeltes Zweispin-System unter der Annahme eines ikosaedrischen Zwölf-Site-Sprungprozesses verwendet. Dieses Modell beschreibt zwar die Dynamik des Spinsystems aufgrund der Symmetrie der Cluster-Anionen zutreffend, hier erweist sich jedoch die numerische Diagonalisierung der Spin-*Hamilton*-Matrix zur Berechnung der theoretischen Spektren als problematisch. Diese bedürfen zu langer Rechenzeiten am Computer, um in endlicher Zeit die simulierten Spektren zu erhalten.



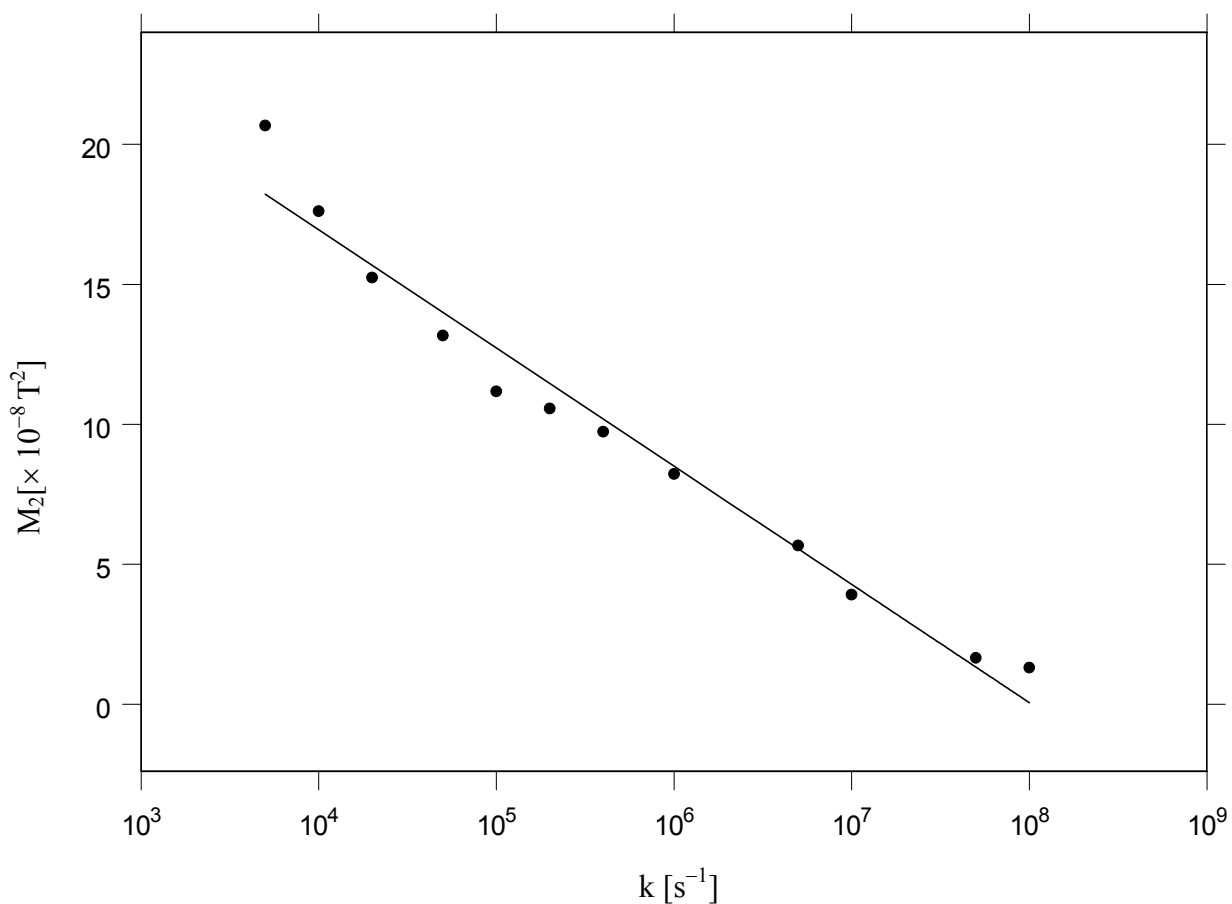
**Abb. 198:** Simulierte Linienprofile auf der Basis eines dipolar gekoppelten Zweispin-Systems unter Verwendung des tetraedrischen Vier-Site-Sprungmodells mit den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten.

Es hat sich herausgestellt, daß auch ein tetraedrisches Vier-Site-Sprungmodell ebenfalls geeignet ist, die experimentellen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zu beschreiben [139]. Aufgrund der Tatsache, daß nur dipolare Kopplungen zwischen den Boratomen selbst bzw. zwischen den Bor- und Wasserstoffatomen dominant sind, erscheint das Vier-Site-Modell ausreichend, um die anisotropen Anteile der magnetischen Wechselwirkungen im schnellen Austauschbereich auszumitteln. In Abbildung 198 ist im langsamen Austauschbereich ein Pulverspektrum mit einer charakteristischen dipolaren Aufspaltung für das Zentralübergangssignal und beide Satellitenübergänge zu erkennen. Im schnellen Austauschbereich wird das breite Pulverspektrum zur isotropen Linie gemittelt.



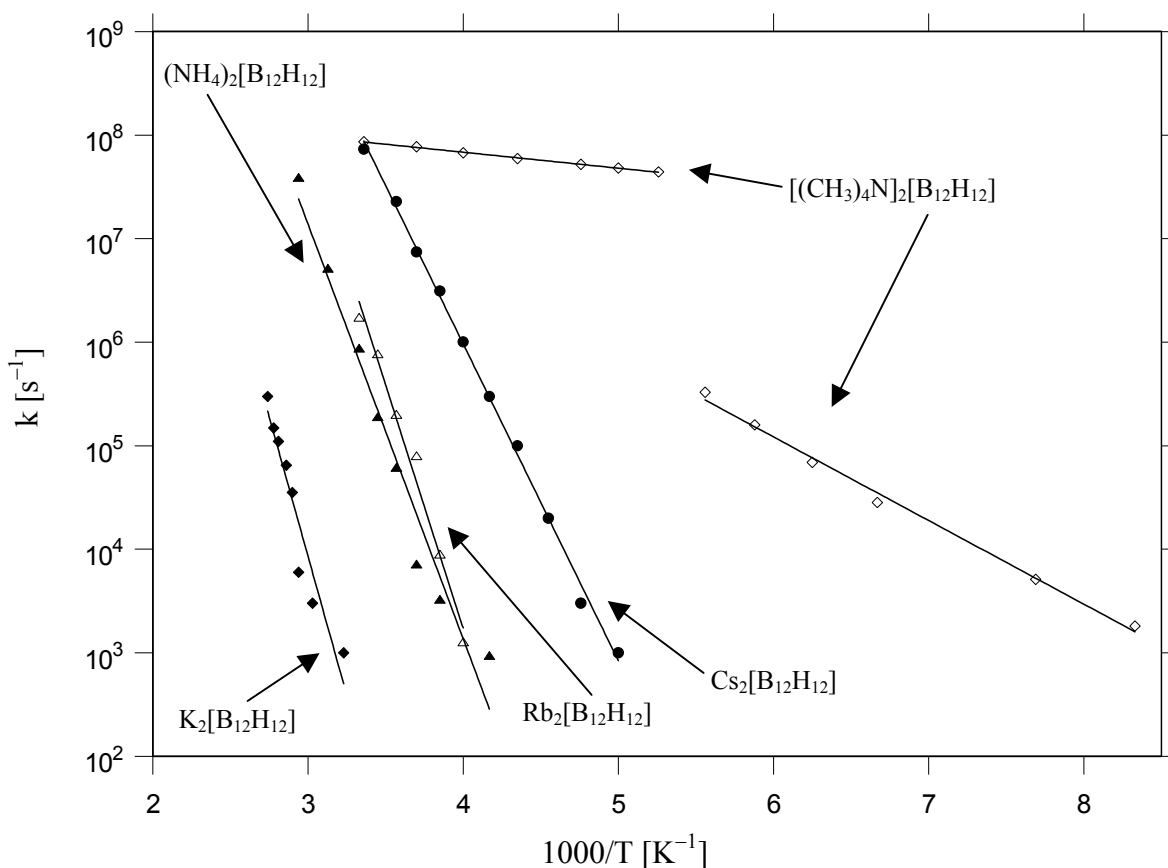
**Abb. 199:** Temperaturabhängige  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (links) und simulierte Linienprofile auf der Basis eines dipolar gekoppelten Zweispin-Systems unter Verwendung des tetraedrischen Vier-Site-Sprungmodells mit den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten

Die Annahme eines Zweispin-Systems dient für die Simulationen nur als Vereinfachung, die Kopplungen eines Spins mit allen Nachbarkernen müssten eigentlich mit in Betracht gezogen werden. Im Falle eines  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeders koppelt jedes Boratom direkt mit fünf weiteren Nachbar-Boratomen. Für die Simulationen mit dem Vier-Site-Modell hätte somit ein Sechsspinn-System berücksichtigt werden müssen, was allerdings eine numerische Diagonalisierung einer sehr großen Spin-*Hamilton*-Matrix erfordert. Bei einem Zweispin-System wird bereits eine  $1024 \times 1024$  Spin-*Hamilton*-Matrix diagonalisiert, während bei der Verwendung des Zwölf-Site-Sprungmodells unter der Annahme eines Zweispin-Systems die Diagonalisierung einer  $3072 \times 3072$  Spin-*Hamilton*-Matrix erforderlich ist. Da die Rechenzeit für die theoretische Berechnung der Spektren von der Größe der Spin-*Hamilton*-Matrix abhängig ist, bedeutet dies längere Rechenzeiten für kompliziertere Spinsysteme.



**Abb. 200:** Eichgerade  $M_2$  gegen  $k$  (in halblogarithmischer Auftragung) zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für den Vier-Site-Sprungprozess auf Basis von den simulierten zweiten Momenten

Unter Verwendung des Vier-Site-Modells ist aus den Simulationen ersichtlich, daß eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Spektren vorhanden ist (Abb. 199). Die Dynamik der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen in deren Salzen kann somit mit diesem Modell hinreichend gut beschrieben werden. Um die Aktivierungsenergie für diesen kinetischen Prozess zu bestimmen wurden die zweiten Momente der simulierten Spektren bei verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten ( $k = 10^2 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) bestimmt. Durch Auftragung von  $M_2(\text{B})$  gegen  $\ln k$  erhält man eine annähernd lineare Eichgerade (Abb. 200). Mit Hilfe dieser Eichgeraden werden die bei den jeweiligen Temperaturpunkten ermittelten experimentellen  $M_2(\text{B})$ -Werte in die entsprechenden Werte für die Geschwindigkeitskonstante umgerechnet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten durch Anwendung der *Arrhenius*-Beziehung [151] erhält man die kinetischen Parameter für den Vier-Site-Sprungprozeß der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster in deren schweren Alkalimetall-Salzen.



**Abb. 201:** *Arrhenius*-Auftragungen für den Vier-Site-Sprungprozeß der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster in den Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ )

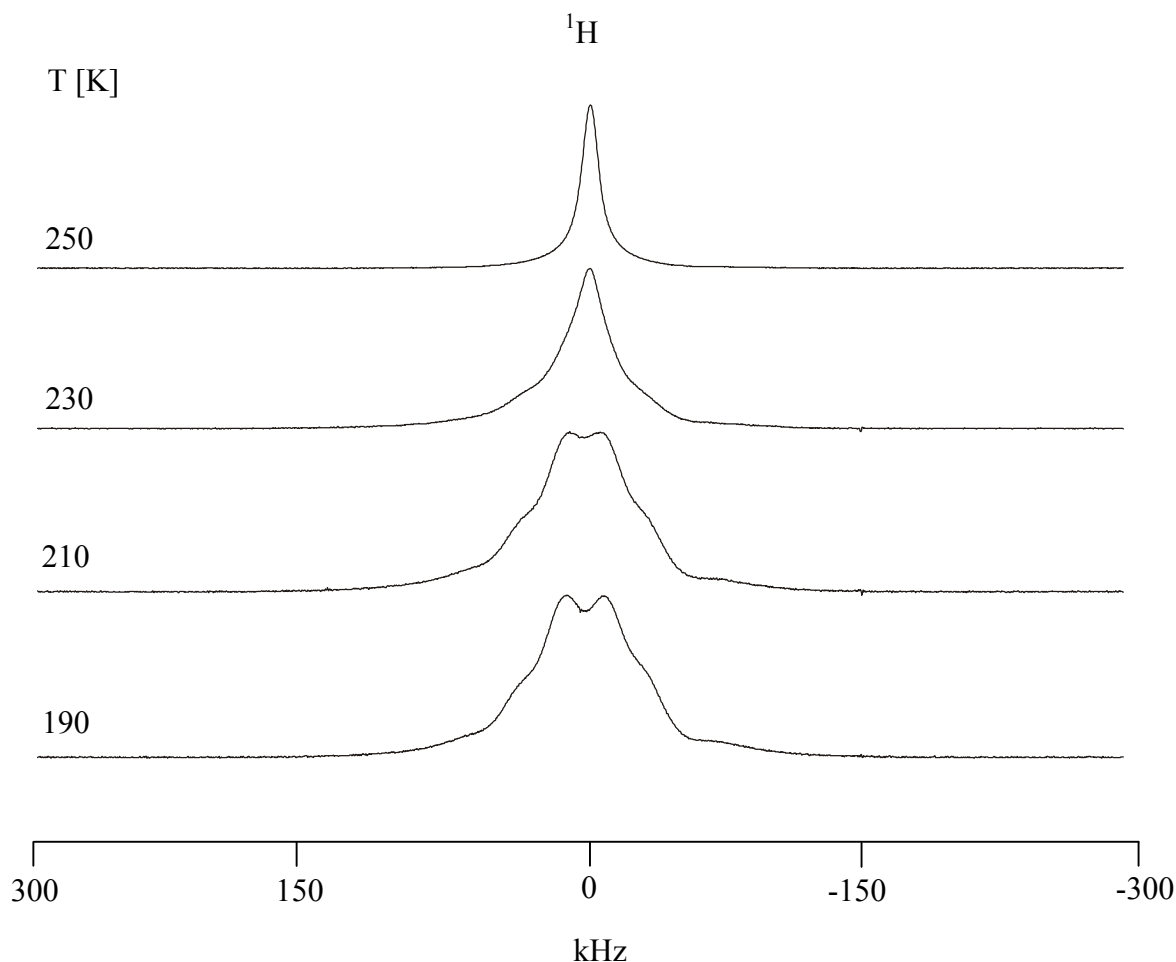
Abbildung 201 zeigt die *Arrhenius*-Auftragung für die gesamte Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Reihe  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4, N(CH_3)_4$ ). Die erhaltenen Aktivierungsenergien bzw. präexponentiellen Faktoren sind in Tabelle 183 zusammengefaßt. In der Hochtemperaturphase von  $[(CH_3)_4N]_2[B_{12}H_{12}]$  findet die Bewegung der Clusteranionen ungehindert statt. Unter Verwendung des Vier-Site-Modells wurde eine Aktivierungsenergie von 3,0 kJ/mol ermittelt, während für die Tieftemperaturphase eine höhere Aktivierungsenergie von 19,3 kJ/mol ermittelt wurde. Nur für die Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate mit kleineren sphärischen ( $K^+ - Cs^+$ ) und tetraedrischen ( $NH_4^+$ ) Kationen wurden noch höhere Aktivierungsenergien im Bereich zwischen 58,5 und 104,0 kJ/mol festgestellt (Tab. 183). Dies spricht für eine Abnahme der sterischen Hinderung für die Bewegung von  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen mit steigendem Ionenradius des Gegenkations.

**Tab. 183:** Kinetische Parameter für den Vier-Site-Sprungprozeß der  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster in den Verbindungen  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4, N(CH_3)_4$ )

Verbindung	Preexponentieller Faktor [ $s^{-1}$ ]	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
$[N(CH_3)_4]_2[B_{12}H_{12}]$	$2,82 \times 10^8$ (HT-Phase)	3,0 (HT-Phase)
	$2,76 \times 10^{11}$ (TT-Phase)	19,3 (TT-Phase)
$Cs_2[B_{12}H_{12}]$	$1,61 \times 10^{18}$	58,5
$(NH_4)_2[B_{12}H_{12}]$	$1,62 \times 10^{21}$	90,5
$Rb_2[B_{12}H_{12}]$	$1,40 \times 10^{22}$	88,6
$K_2[B_{12}H_{12}]$	$1,70 \times 10^{20}$	104,0

Vergleicht man die Aktivierungsenergien unter Annahme des Vier-Site-Sprungmodells für die  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen mit den aus der Literatur vorhandenen Daten für *ortho*-Carboran, so stellt man fest, daß für die isotrope Reorientierungsbewegung der Carboran-Moleküle in der Hochtemperatur-Phase eine Aktivierungsenergie von 4,3 kJ/mol bzw. 5,8 kJ/mol [147, 149] aus den  $^{11}B$ - und  $^1H$ -Spin-Gitter-Relaxationsdaten ermittelt wurde. Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem für die Hochtemperatur-Phase von  $[(CH_3)_4N]_2[B_{12}H_{12}]$  ermittelten Wert von 3,0 kJ/mol. Unter der Annahme einer anisotropen Reorientierungsbewegung der Carboran-Moleküle um eine zweizählige Drehachse in der ersten Tieftemperatur-Phase wurde eine Aktivierungsenergie von 5,5 kJ/mol ermittelt [149]. Für den in [149] postulierten Protonenaustauschmechanismus in der zweiten Tieftemperatur-Phase erhielt *Reynhardt* eine

Aktivierungsenergie von 6,0 kJ/mol. Dieser Mechanismus kann jedoch im Falle der hier untersuchten Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate eindeutig ausgeschlossen werden zumal mittels temperaturabhängiger, statischer  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen an  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , zu den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen analoge spektrale Effekte beobachtet werden können (Abb. 202).



**Abb. 202:** Statische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  bei verschiedenen Temperaturen

Bis zum heutigen Zeitpunkt ist allerdings die Dynamik der *ortho*-Carboran-Moleküle in deren Tieftemperatur-Phasen nicht zuverlässig charakterisiert worden. Eine Neuuntersuchung der isomeren Carborane  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  mittels Festkörper-NMR-Methoden sowie entsprechende Computer-Simulationen erscheinen daher notwendig um die Reorientierungsdynamik der Moleküle im Kristallgitter zu klären. Hierbei wäre es durchaus denkbar, daß das ikosaedrische Zwölf-Site bzw. das tetraedrische Vier-Site-Sprungmodell ebenfalls geeignet ist die molekulare Dynamik der drei isomeren Carborane zu beschreiben.

Aus den durchgeführten NMR-Studien an festen Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten geht klar hervor, daß die  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen bei höheren Temperaturen eine

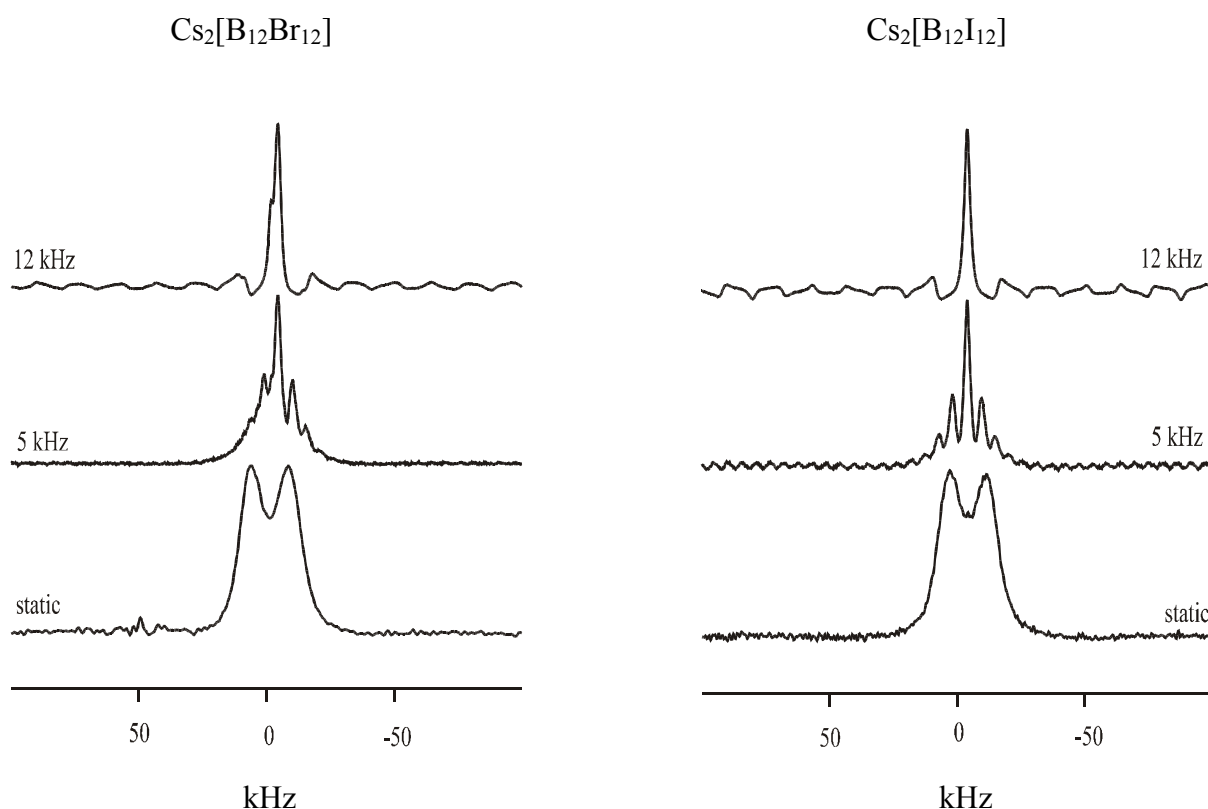


Reorientierungsbewegung um ihren Schwerpunkt durchführen, welche mit einem Vier-Site-Sprungmodell gut erklärt werden kann. Dies war anfangs überraschend, da es anhand röntgenographischer Untersuchungen keine Hinweise auf eine stark ausgeprägte Dynamik bzw. dynamische Fehlordnung der Bor-Cluster gab (mit Ausnahme des Tetramethylammonium-Salzes). Betrachtet man nun die isostrukturelle Reihe  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4, \text{ und } N(CH_3)_4$ ), so stellt man eine Abhängigkeit der experimentellen  $^{11}B$ -NMR-Spektren vom vorhandenen Gegenkation fest. Dies kann damit erklärt werden, daß mit größer werdendem Kationenradius innerhalb der Alkalimetallreihe die kubische Gitterkonstante  $a$  ebenfalls größer wird und somit mehr Platz für die Reorientierungsbewegung der *closo*-Dodekaborat-Anionen zur Verfügung steht. Die Vergrößerung der Elementarzelle ist daher mit einer Zunahme der Mobilität der  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster innerhalb des Kristallgitters verknüpft.

### 12.9.1.2 $Cs_2[B_{12}X_{12}]$ ( $X = Cl - I$ )

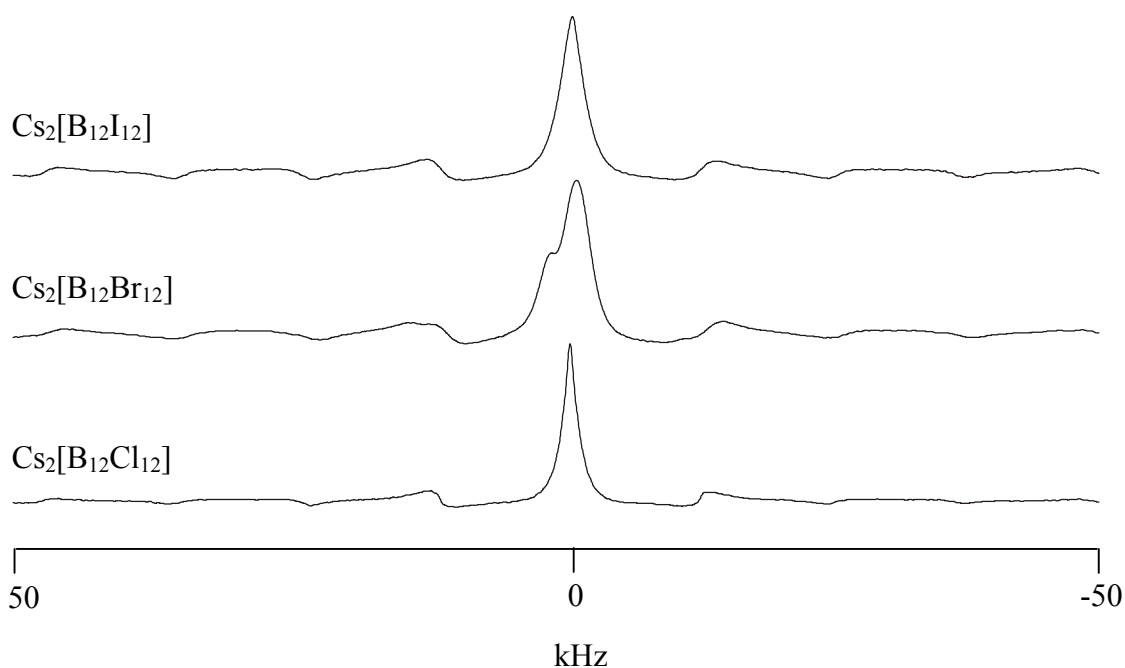
Die hydratfreien, perhalogenierten Caesium-Salze  $Cs_2[B_{12}X_{12}]$  ( $X = Cl - I$ ) kristallisieren bei Raumtemperatur ebenfalls isotyp miteinander in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  (siehe Kap. 9.3). Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  sowie die molaren Volumina vergrößern sich mit zunehmenden Radius des Halogensubstituenten am Bor-Cluster (siehe Tab. 116). Im Falle von  $Cs_2[B_{12}Cl_{12}]$  wurde jedoch anhand röntgenographischer Untersuchungen festgestellt, daß bei Raumtemperatur zwei kristalline Phasen koexistieren. Neben der trigonalen Phase existiert weiterhin noch eine kubische Phase, welche im Defekt- $W_3O$ -Strukturtyp kristallisiert (siehe Kap. 9.4). Mittels DSC-Untersuchungen konnten ebenfalls für  $Cs_2[B_{12}Br_{12}]$  und  $Cs_2[B_{12}I_{12}]$  Umwandlungen in eine Hochtemperatur-Phase festgestellt werden, deren Kristallstrukturen dem bereits für  $Cs_2[B_{12}Cl_{12}]$  bei Raumtemperatur erwähnten Defekt- $W_3O$ -Strukturtyp entsprechen (siehe Kap. 9.5). Diese Phasenumwandlungen erster Ordnung finden jedoch erst bei Temperaturen oberhalb von 500 K statt. Da sich der verwendete NMR-Probenkopf nicht für Hochtemperaturmessungen eignete, konnte im Rahmen dieser Arbeit die Phasenumwandlung in die Hochtemperatur-Form mittels NMR-Methoden nicht weiterverfolgt werden. Abbildung 203 zeigt die bei Raumtemperatur gemessene  $^{11}B$ -NMR-Spektren von  $Cs_2[B_{12}Br_{12}]$  und  $Cs_2[B_{12}I_{12}]$  unter statischen sowie unter MAS-Bedingungen (variable Spinnraten). Hier werden analog zu den statischen Tieftemperatur-Spektren der

schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate  $M_2[B_{12}H_{12}]$  ( $M = K - Cs, NH_4,$  und  $N(CH_3)_4$ ) ebenfalls Pulverspektren mit einer Aufspaltung von etwa 16 kHz beobachtet ( $\Delta\nu_{1/2} = 32$  kHz). Unter MAS-Bedingungen wird in Abhängigkeit der Probenspinrate eine starke Signalverschmälerung erreicht, wobei wie zu erwarten isotrope  $^{11}B$ -NMR-Spektren resultieren.



**Abb. 203:**  $^{11}B$ -NMR-Spektren von  $Cs_2[B_{12}Br_{12}]$  (*links*) und  $Cs_2[B_{12}I_{12}]$  (*rechts*) unter statischen sowie MAS-Bedingungen (variable Spinnraten)

Die Verringerung der Linienbreiten in den MAS-Spektren steht im Einklang mit der Reduktion der über den Raum wirksamen dipolaren  $^{11}B$ - $^{11}B$ - und  $^{11}B$ - $^{10}B$ -Wechselwirkungen zwischen den Spins in den perhalogenierten Bor-Clustern. Analog zu  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  wird auch hier ersichtlich, daß die Quadrupolwechselwirkungen *erster* und *zweiter* Ordnung keinen wesentlichen Einfluß auf die spektralen Linienbreiten der statischen  $^{11}B$ -NMR-Signale haben.



**Abb. 204:**  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) bei Raumtemperatur (Spinnrate: 12 kHz)

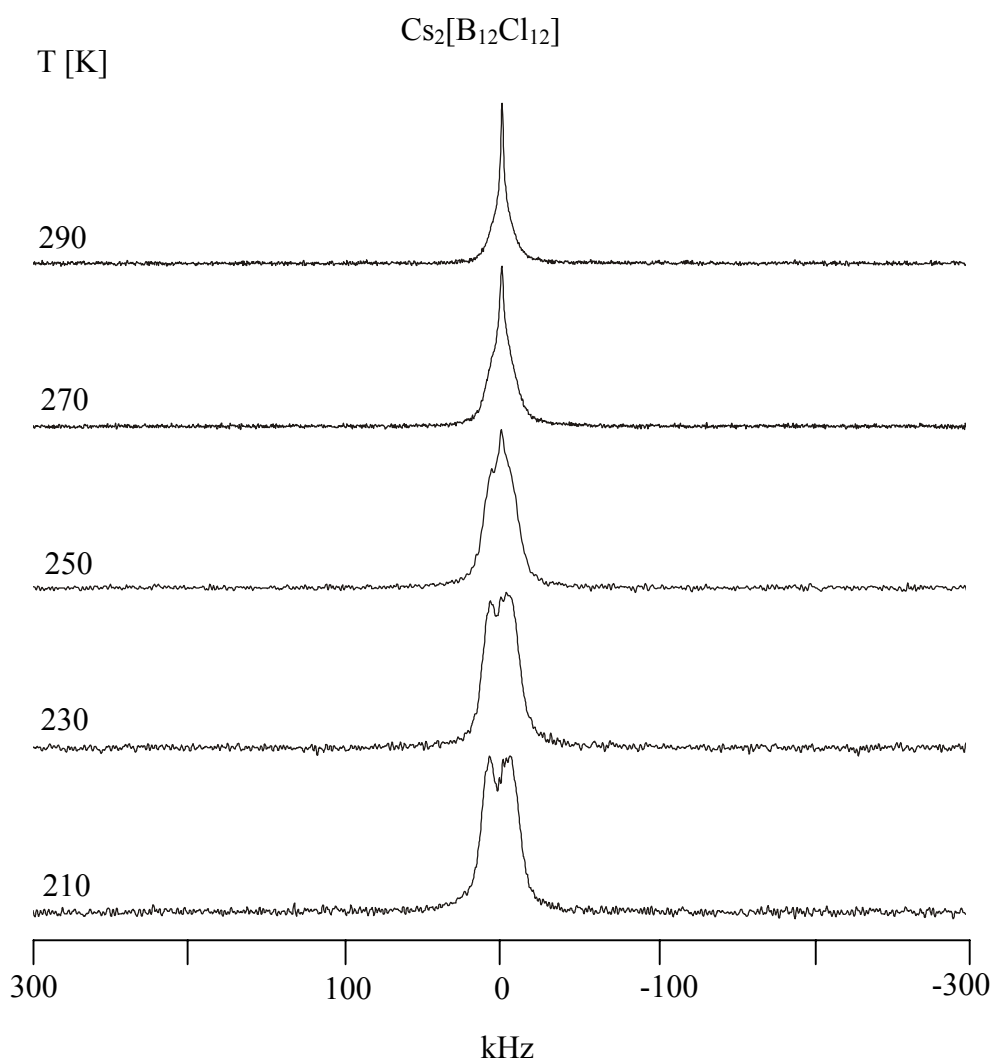
**Tab. 184:** Chemische Verschiebung und Linienbreiten von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl} - \text{I}$ ) aus den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren ermittelt (Probenspinrate: 12 kHz)

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) in Lösung	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) im Festkörper	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	-12,7	-15,7	290
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	-10,3	-13,0	1700
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$	-10,4	+4,5 und -19,4	4300
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$	-13,6	-15,6	2900

Die isotropen chemischen Verschiebungen für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) befinden sich im Bereich zwischen -13,0 und -19,4 ppm, wobei die Werte im Vergleich zur Lösung aufgrund von Kristallpackungseffekten leicht verschoben sind (Tab. 184). Während in den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  nur ein Resonanzsignal detektiert wird, werden für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  zwei Signale beobachtet (Abb. 204). Es wird angenommen, daß es sich hierbei um die Resonanzsignale der beiden röntgenographisch unterschiedlichen

$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Anionen handelt, die in der trigonalen Elementarzelle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  vorhanden sind (siehe Kap. 9.3). Auf die Frage, weshalb nur in der perbromierten Caesium-Verbindung zwei Signale im  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektrum zu detektieren sind, kann zum jetzigen Zeitpunkt keine plausible Erklärung abgegeben werden. Eine Verunreinigung der gemessenen Substanz kann jedoch aufgrund der röntgenographischen Voruntersuchung mittels Pulverdiffraktometrie ausgeschlossen werden.

Betrachtet man sich das statische  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  bei 290 K, so wird im Gegensatz zu den perbromierten und periodierten Caesium-Verbindungen ein breites, isotropes Signal mit einer Linienbreite von 3,4 kHz beobachtet (Abb. 205). Erst beim Abkühlen werden ähnliche spektrale Effekte aufgezeichnet, wie auch schon bei den schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ). Bei 210 K wird ein Pulverspektrum mit einer Aufspaltung von etwa 16 kHz ( $\Delta\nu_{1/2} = 30$  kHz) detektiert.



**Abb. 205:** Statische  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  bei verschiedenen Temperaturen

Daraus kann man schließen, daß die  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anionen im Caesium-Salz ebenfalls eine gewisse Mobilität aufweisen. Mit abnehmender Temperatur wird daher eine Zunahme der spektralen Linienbreiten beobachtet, wobei unterhalb 210 K keine signifikanten Änderungen mehr in den statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zu erkennen sind (Tab. 185).

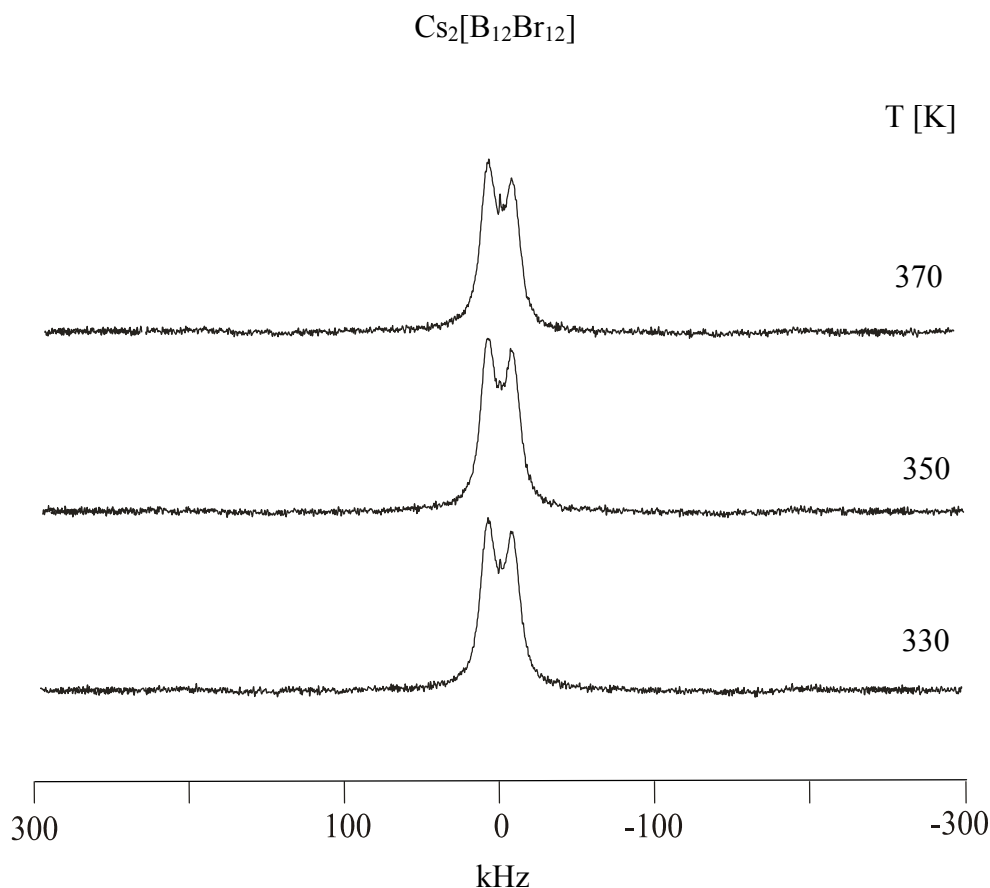
**Tab. 185:** Temperaturabhängige Linienbreiten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

Temperatur [K]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
290	3350
280	4530
270	6600
240	21700
230	24600
220	27900
210	30100

Im Gegensatz dazu werden im Falle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  beim Abkühlen unterhalb von Raumtemperatur keine Änderungen an den  $^{11}\text{B}$ -Linienprofilen registriert. Die Linienbreiten und die dipolaren Signalaufspaltungen bleiben im Bereich zwischen 150 K und Raumtemperatur annähernd konstant (Splitting: 16 kHz;  $\Delta\nu_{1/2} = 32$  kHz). Abbildung 206 zeigt die statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  im Bereich zwischen 330 und 370 K. Beim Aufheizen wird ab ungefähr 310 K eine geringfügige Abnahme in den Signallinienbreiten festgestellt ( $\Delta\nu_{1/2} = 27 - 29$  kHz). Daraus wird ersichtlich, daß die  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Cluster in dem hier gemessenen Temperaturbereich keine wesentliche Mobilität besitzen. Analoges wird auch in den statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren für die Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  zwischen 310 und 370 K beobachtet (Spektren nicht abgebildet). In diesem Temperaturbereich kann für die  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ -Anionen ebenfalls noch keine Mobilität attestiert werden. Erst bei Temperaturen weit oberhalb von 370 K werden drastische Änderungen in den Linienprofilen erwartet, was einer verstärkten Reorientierungsdynamik der Clusteranionen entspricht.

Auffallend für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) ist weiterhin, daß im Vergleich zu den statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate keine Satellitenübergänge

mehr detektierbar sind (Abb. 205 und 206). Die Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_Q(^{11}\text{B})$  der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) in den Caesium-Salzen konnten somit aus den experimentellen Spektren nicht bestimmt werden.



**Abb. 206:** Statische  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bei verschiedenen Temperaturen

Eine weitere Analyse der Daten für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) erfolgte durch die Auswertung der experimentellen zweiten Momente  $M_2(\text{B})$ . Im Falle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bzw.  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  wurden bei Raumtemperatur experimentelle Werte von  $21,5 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$  bzw.  $21,2 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$  ermittelt. Diese liegen annähernd im gleichen Bereich wie die für  $M_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$ ,  $\text{NH}_4$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) aus den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ermittelten Werte. Mit steigender Temperatur ändert sich  $M_2(\text{B})$  nicht mehr signifikant. Im Gegensatz dazu sind für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  die experimentell ermittelten  $M_2(\text{B})$ -Werte stark temperaturabhängig, was auch im Einklang mit den experimentellen Linienbreiten der statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale steht.

Um die Reorientierungsdynamik der  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anionen in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  zu erklären ist das Vier-Site-Sprungmodell ebenfalls geeignet. Erschwerend für die Auswertung der Meßergebnisse wirkt sich in diesem Fall jedoch die Tatsache aus, daß zwei kristalline Phasen (trigonal R- und kubisch P-Phase, siehe Kap. 9.3 und 9.4) bei Raumtemperatur koexistieren. Mittlerweile gibt es kristallographische Beweise dafür, daß beim Abkühlen der kubischen P-Phase diese zusätzlich noch eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung durchläuft (siehe Kap. 9.8). Unter Berücksichtigung dieser weiteren Phasenumwandlung, konnten die kinetischen Parameter daher nicht mehr zuverlässig bestimmt werden.

Aus den NMR-Studien wird allerdings ersichtlich, daß der Substituent X am  $\text{B}_{12}$ -Cluster deutlich die molekulare Mobilität beeinflussen kann. Das bedeutet je größer der Substituent wird, umso gehinderter ist auch aus sterischen Gründen die Reorientierungsbewegung des entsprechenden  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anions (X = H, Cl – I) im Kristallgitter.

## 13. Zusammenfassung und Ausblick

### 13.1 Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden ionische Salze mit ikosaedrischen Dodekahydro- bzw. Dodekahalogeno-*closo*-Dodekaborat-Anionen  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl} - \text{I}$ ) synthetisiert. Ein Hauptgegenstand der Untersuchungen war die Klärung des strukturellen Aufbaus dieser salzartigen Festkörper mit Hilfe von Methoden der Röntgenbeugung an Einkristallen und der Festkörper-NMR-Spektroskopie an polykristallinen Pulverproben.

#### 13.1.1 Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der Alkalimetalle

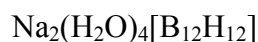
Es wurde angestrebt, die Reihe der Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate durch entsprechende Kristallisationen aus wäßrigem Medium zu vervollständigen und einen Einblick in die vom Kationenradius bestimmten Strukturvariationen wie Hydratationsgrad und Koordinationszahl des Kations zu gewinnen. Hierbei hat sich gezeigt, daß bei den entsprechenden Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten mit Alkalimetall-Kationen ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) nur jene mit den schweren Repräsentanten  $\text{K}^+, \text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  (sowie auch die Ammonium-Verbindung mit dem  $\text{NH}_4^+$ -Kation) aus wäßriger Lösung gemäß  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit einer kubischen *anti*-Fluorit-Struktur wasserfrei auskristallisieren. Die  $\text{M}^+$ -Kationen werden dabei von vier  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusteranionen tetraedrisch umgeben, so daß je vier Dreiecksflächen aus Wasserstoffatomen für eine kuboktaedrische Koordinationsfigur (CN = 12) sorgen.

$\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	Gitterkonstanten
kubisch, $\text{Fm}\bar{3}$ (Nr. 202), $Z = 4$	$a / \text{pm}$
$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1062,90(8)
$\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1086,74(8)
$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1087,81(9)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1128,12(7)

Mit  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  werden dagegen Hydrate gebildet, die dem größeren Hydratationsbedürfnis dieser härteren Alkalimetall-Kationen Rechnung tragen. Im Einzelnen sind dies die Verbindungen  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  und  $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .



Bei  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  handelt es sich um eine tetragonale Verzerrungsvariante des *anti*-Fluorit-Typs. Dabei werden die *quasi*-oktaedrisch koordinierten  $\text{Na}^+$ -Kationen in erster Sphäre von vier Kristallwassermolekülen und zwei Wasserstoffatomen zweier Boratcluster (CN = 6) umgeben. Die  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Einheiten selbst liegen nicht isoliert im Kristallgitter vor, sondern verknüpfen über gemeinsame Kanten aus Sauerstoffatomen von Hydratwassermolekülen entlang [010] zu eindimensional unendlichen Strängen.



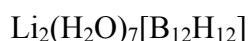
tetragonal,  $P4_2/\text{ncm}$  (Nr. 138),  $Z = 4$

$$a = 1002,92(6) \text{ pm}$$

$$c = 1369,59(8) \text{ pm}$$


---

Im Gegensatz zur Natrium-Verbindung läßt sich  $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  nun nicht mehr auf einen bekannten  $\text{AB}_2$ -Strukturtyp zurückführen, sondern bildet eine Schichtstruktur aus. Hierbei liegen in der Kristallstruktur diskrete Dimerkationen  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ , als Kondensat zweier eckenverknüpfter  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Tetraeder mit ekliptischer Konformation vor. Ein direkter koordinativer Einfluß der *quasi*-ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen auf die  $\text{Li}^+$ -Kationen ist nicht mehr zu bemerken. Eine Stabilisierung des Kristallgitters in  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  und  $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  findet bevorzugt über die *nicht*-klassischen  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \dots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen statt.



orthorhombisch,  $\text{Cmcm}$  (Nr. 63),  $Z = 4$

$$a = 1215,18(7) \text{ pm}$$

$$b = 934,31(5) \text{ pm}$$

$$c = 1444,03(9) \text{ pm}$$


---

In allen Fällen trifft man jedoch isolierte, käfigförmige  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen an, bei denen zwölf Boratome nahezu ein perfektes Ikosaeder bilden, das von zwölf *exo*-ständigen Wasserstoffatomen in ebenfalls ikosaedrischer Weise terminiert wird. Liegen in Lösung sicher noch die freien  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen mit ihrer höchstmöglichen Symmetrie ( $\bar{5} \bar{3} 2/m \equiv I_h$ ) vor, so kann ein Ikosaeder im kristallinen Festkörper keine fünfzählige Drehachse mehr realisieren und eine Verringerung der Anionensymmetrie unter Verzerrung ist deshalb zwingend notwendig.

Untersuchungen zum thermischen Abbau der Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate belegen eine hohe thermische Stabilität dieser Verbindungen. Mit Ausnahme von  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , welches sich schon bei etwa  $300^\circ\text{C}$  zersetzt, liegen die thermischen Zersetzungspunkte von  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$ ) erst oberhalb von  $800^\circ\text{C}$ . Demnach beeinflusst das vorhandene Gegenkation die thermische Stabilität der kristallinen Substanz recht deutlich.

### 13.1.2 Gemischtanionische Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der Alkali-metalle

Sind bei der Kristallisation aus wäßriger Lösung zusätzlich noch einwertige Anionen zugegen, so werden nur mit den schweren Alkalimetall-Kationen ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) und dem Ammonium-Ion ( $\text{NH}_4^+$ ) als Alternative formale Doppelsalze vom Typ  $\text{M}_3\text{X}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $= \text{MX} \cdot \text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ) mit mehr oder weniger verzerrter *anti*-Perowskit-Struktur gebildet. Die gemischtanionischen Verbindungen  $\text{M}_3\text{X}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) mit sphärischen Halogenid-Anionen kristallisieren allesamt isotyp im trigonalen *anti*- $\text{LaAlO}_3$ -Typ. Ebenfalls isotyp dazu kristallisiert  $\text{Cs}_3[\text{BH}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit dem tetraedrischen  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion. Hierbei bilden die *quasi*-ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen und die  $\text{M}^+$ -Kationen gemeinsam eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der die  $\text{X}^-$ -Anionen all jene Oktaederlücken besetzen, die nur aus  $\text{M}^+$ -Kationen aufgebaut sind.

$\text{M}_3\text{X}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	Gitterkonstanten	
	a / pm	c / pm
trigonal, $\text{R}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 166), Z = 3		
$\text{K}_3\text{I}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1023,96(7)	1127,83(9)
$\text{Rb}_3\text{I}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1040,43(7)	1155,48(9)
$(\text{NH}_4)_3\text{I}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1036,43(7)	1144,38(9)
$\text{Cs}_3\text{I}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1067,81(7)	1197,25(9)
$\text{K}_3\text{Br}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1002,33(6)	1117,68(9)
$\text{Rb}_3\text{Br}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1016,89(6)	1141,82(7)
$(\text{NH}_4)_3\text{Br}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1015,61(7)	1138,67(9)
$\text{Cs}_3\text{Br}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1045,53(7)	1185,49(9)
$\text{Rb}_3\text{Cl}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1009,73(7)	1139,14(9)
$\text{Cs}_3\text{Cl}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1038,02(7)	1179,61(9)
$\text{Cs}_3[\text{BH}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	1054,89(8)	1197,12(9)

In  $M_3X[B_{12}H_{12}]$  ( $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$ ) greifen jeweils drei Wasserstoffatome einer Dreiecksfläche zweier Boratanionen (CN = 6) und zwei Wasserstoffatome zweier weiterer Boratanionen über Kante (CN = 4) an die  $M^+$ -Kationen an.  $M^+$  kommt daher eine Zwölfer-Koordination aus zwei X- und zehn Wasserstoffatomen von vier  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen mit *quasi*-kuboktaedrischer Koordinationsfigur zu. Im Gegensatz dazu, koordinieren in  $Cs_3[BH_4][B_{12}H_{12}]$  zwei Wasserstoffatome von vier *closo*-Dodekaborat-Anionen über Kante (CN = 8) und zusätzlich zwei Wasserstoffatome zweier Tetrahydroborat-Einheiten ebenfalls über Kante (CN = 4) an  $Cs^+$ . Die  $[BH_4]^-$ -Anionen selbst liegen in der Kristallstruktur orientierungsfehlgeordnet vor.

Studien zum thermischen Abbau belegen auch hierbei eine recht hohe thermische Stabilität der Verbindungen, welche hauptsächlich vom vorhandenen Alkalimetall-Kation und weniger vom Halogenid-Anion bestimmt wird. Als themolabilste Vertreter erweisen sich somit wiederum die Ammonium-Verbindungen  $(NH_4)_3X[B_{12}H_{12}]$  ( $X = Br, I$ ), während die Caesium-Verbindungen  $Cs_3X[B_{12}H_{12}]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) am stabilsten sind. Anhand von DTA-Untersuchungen wurden zusätzlich Fest-Fest-Phasenumwandlungen im Hochtemperaturbereich ( $T \geq 280^\circ C$ ) festgestellt. Hierbei wird eine Umwandlung in die echte *anti*-Perowskit-Struktur (SrTiO<sub>3</sub>-Typ) mit kubischer Elementarzelle und dynamisch fehlgeordneten  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen vermutet.

Im Falle von  $Cs_3[BF_4][B_{12}H_{12}]$  und  $Cs_3[NO_3][B_{12}H_{12}]$  findet zusätzlich ein Symmetrieabbau statt. Die Verbindungen kristallisieren in einer orthorhombischen Verzerrungsvarianten der *anti*-Perowskit-Struktur, dem *anti*-GdFeO<sub>3</sub>-Typ. Die  $[BF_4]^-$ - bzw.  $[NO_3]^-$ -Anionen liegen im Unterschied zu  $[BH_4]^-$  in  $Cs_3[BH_4][B_{12}H_{12}]$  vollständig geordnet in den entsprechenden Kristallstrukturen vor.

$Cs_3X[B_{12}H_{12}]$	Gitterkonstanten		
	a / pm	b / pm	c / pm
orthorhombisch, Pnma (Nr. 62), Z = 4			
$Cs_3[BF_4][B_{12}H_{12}]$	874,69(4)	1052,70(6)	1724,53(7)
$Cs_3[NO_3][B_{12}H_{12}]$	848,50(2)	1045,60(5)	1761,40(7)

Man trifft zwei röntgenographisch unterschiedliche Caesium-Kationen in den Kristallstrukturen vor, welche verzerrt oktaedrisch von vier *closo*-Boratanionen und zwei  $[BF_4]^-$ - bzw.  $[NO_3]^-$ -Anionen koordiniert werden. Die Fluoratome der  $[BF_4]^-$ -Einheiten koordinieren dabei immer nur über Kante an  $Cs^+$ , während die Sauerstoffatome der  $[NO_3]^-$ -Einheiten sowohl über Ecke als auch über Kante an die Kationen angreifen. Die  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen

koordinieren sowohl über Ecken als auch über Kanten und Dreiecksflächen aus Wasserstoffatomen an die Caesium-Kationen. Es resultieren somit für jene annähernd kuboktaedrische Koordinationsfiguren mit Gesamtkoordinationszahlen von elf bzw. zwölf. Wie zu erwarten, werden die  $[\text{BF}_4]^-$ - bzw.  $[\text{NO}_3]^-$ -Anionen oktaedrisch von sechs  $\text{Cs}^+$  umgeben, während die anionischen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster eine kuboktaedrische Koordinationsumgebung (CN = 12) aus Kationen aufweisen.

### 13.1.3 Gemischtkationische Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate

In der als Monohydrat anfallende, gemischtkationischen Verbindung  $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  zeigt sich, daß die Caesium-Kationen tetraedrisch von vier  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen umgeben werden. Die Wasserstoffatome der *closo*-Borateinheiten greifen dabei sowohl über Kante als auch über Dreiecksflächen an  $\text{Cs}^+$  an. Die unvollständige Koordinationssphäre wird zusätzlich durch ein Wassermolekül von dem im Kristallgitter vorhandenen Hydratwasser komplettiert (CN = 11). Die Tetramethylammonium-Kationen selbst sind verzerrt oktaedrisch von sechs Clusteranionen umgeben. Hierbei bilden sich sowohl *nicht*-klassische  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \dots {}^{\delta+}\text{H}-\text{C}$ - als auch  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \dots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen aus, die ganz wesentlich zur Stabilisierung der Kristallstruktur beitragen.



orthorhombisch,  $\text{P}2_12_12_1$  (Nr. 19),  $Z = 4$

$a = 901,28(7)$  pm

$b = 1295,64(8)$  pm

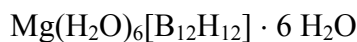
$c = 1469,72(9)$  pm

---

### 13.1.4 Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der Erdalkalimetalle

Beim Einsatz von zweiwertigen Kationen, namentlich jener der Erdalkalimetalle ( $M = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), lassen sich ebenfalls ganz merkwürdige Trends hervorarbeiten. Sieht man einmal vom Beryllium ab, so hat das  $\text{Mg}^{2+}$ -Kation mit Sicherheit den größten Hydratationsbedarf. Folgerichtigerweise findet man in der kubischen Kristallstruktur von  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (NaTl-Strukturtyp) oktaedrisch von Wasser koordinierte Kationen vor, die sogar durch Wasserstoffbrückenbindungen von einer zweiten Sphäre von zwölf weiteren Kristallwassermolekülen annähernd ikosaedrisch umhüllt werden. Die

Wasserstoffatome der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen üben jedoch keinen direkten koordinativen Einfluß auf  $\text{Mg}^{2+}$  aus. Die Stabilisierung des Kristallgitters erfolgt ausschließlich über klassische  $\text{H}-\text{O}^{\delta-}\dots^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den "zeolithischen" und den an Magnesium-Kationen koordinierenden Wassermolekülen.



kubisch,  $F4_132$  (Nr. 210),  $Z = 8$

$a = 1643,21(9) \text{ pm}$

---

In den Kristallstrukturen der *nicht* isostrukturellen Oktahydrate  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  liegen nun sieben- bzw. achtfach von  $\text{H}_2\text{O}$  koordinierte  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw.  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen vor, wie man es bei steigendem Ionenradius auch erwarten würde. Während sich die Struktur von  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  nicht auf einen bekannten AB-Strukturtyp zurückführen läßt, kann im Gegensatz dazu der Aufbau von  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  im Sinne einer trigonalen Verzerrungsvariante des NaCl-Typs beschrieben werden.



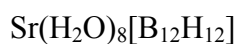
orthorhombisch,  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $Z = 4$

$a = 1161,19(7) \text{ pm}$

$b = 1229,63(8) \text{ pm}$

$c = 1232,24(8) \text{ pm}$

---



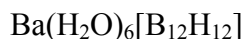
trigonal,  $R\bar{3}$  (Nr. 148),  $Z = 3$

$a = 1012,71(6) \text{ pm}$

$c = 1462,94(9) \text{ pm}$

---

In beiden Fällen wird kein koordinativer Einfluß der Clusteranionen auf die entsprechenden Kationen bemerkt. Sowohl die klassischen  $\text{H}-\text{O}^{\delta-}\dots^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ - als auch *nicht*-klassische  $\text{B}-\text{H}^{\delta-}\dots^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen tragen zur Stabilisierung beider Kristallgitter bei. Erst bei der Barium-Verbindung  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ist eine ähnliche Situation wie im Natrium-Salz ( $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ) anzutreffen. Die Koordinationssphäre des  $\text{Ba}^{2+}$ -Kations besteht zur Hälfte aus den sechs Wassermolekülen, zur anderen Hälfte aber aus sechs Wasserstoffatomen der Dreiecksflächen zweier  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen, wobei eine Gesamtkoordinationszahl von zwölf resultiert.



orthorhombisch, Cmc<sub>m</sub> (Nr. 63), Z = 4

a = 1189,26(7) pm

b = 919,23(5) pm

c = 1403,54(9) pm

---

Die thermische Dehydratisierung der Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrate mittels DTA-Methoden verfolgt, liefert Indizien auf die Existenz partiell hydratisierter Zwischenstufen, die jedoch nur als mikrokristalline Pulver erfaßt werden können.

### 13.1.5 Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der zweiwertigen Übergangsmetalle

Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der zweiwertigen Übergangsmetalle zeigen hauptsächlich in Abhängigkeit vom Ionenradius des vorhandenen Gegenkations strukturelle Ähnlichkeiten zu  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Zur Magnesium-Verbindung isotyp kristallisiert demnach die Cobalt-Verbindung  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (NaTl-Typ).



kubisch, F<sub>4</sub>32 (Nr. 210), Z = 8

a = 1636,80(9) pm

---

Die formelgleichen Mangan- bzw. Zink-Verbindungen  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (M = Mn, Zn) kristallisieren zwar prinzipiell analog zur Cobalt-Verbindung im NaTl-Typ, es findet hier jedoch ein Symmetrieabbau in die Raumgruppe F<sub>2</sub>3 statt. Nunmehr liegen in den Kristallstrukturen zwei röntgenographisch unterschiedliche M<sup>2+</sup>-Kationen vor, die oktaedrisch von Wassermolekülen umgeben sind und sich in ihrer relativen Orientierung innerhalb des Kristallgitters voneinander unterscheiden. Diese werden zusätzlich von einer zweiten Sphäre aus neun bzw. zwölf weiteren Wassermolekülen, die über H–O<sup>δ-</sup>...<sup>δ+</sup>H–O-Wasserstoffbrückenbindungen andocken, umgeben. Durch die Verkippung der [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Oktaeder gegeneinander spielen hierbei auch die B–H<sup>δ-</sup>...<sup>δ+</sup>H–O-Wasserstoffbrückenbindungen eine wichtigere Rolle bei der Stabilisierung des Kristallgitters.

$M(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Gitterkonstanten
kubisch, F23 (Nr. 196), $Z = 8$	a / pm
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1648,62(9)
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1637,43(9)

Die als Hexahydrat anfallende Cadmium-Verbindung  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  kristallisiert in einen CsCl-analogen Strukturtyp. Es liegen zwei röntgenographisch unterschiedliche  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder in der Kristallstruktur vor, die sich ebenfalls durch ihre relative Orientierung innerhalb des Kristallgitters unterscheiden. Die Wasserstoffatome der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen üben auch in diesem Fall keinen direkten koordinativen Einfluß auf  $\text{Cd}^{2+}$  aus. Da keine "zeolithischen" Kristallwassermoleküle vorhanden sind, findet eine Stabilisierung des Gitters hauptsächlich über  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen statt.

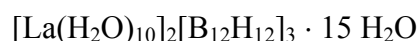
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$
monoklin, C2/m (Nr. 12), $Z = 4$
a = 1413,40(3) pm
b = 1439,60(3) pm
c = 749,20(1) pm
$\beta = 97,230(3)^\circ$
$\text{Cu}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
monoklin, Pm (Nr. 6), $Z = 2$
a = 768,22(1) pm
b = 1434,49(3) pm
c = 777,30(1) pm
$\beta = 90,894(3)^\circ$

Die als Oktahydrat anfallende Kupfer-Verbindung  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{5,5}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  kann ebenfalls auf eine monokline Verzerrungsvariante des CsCl-Strukturtyps zurückgeführt werden. Charakteristisches Merkmal in der Kristallstruktur ist die Ausbildung von isolierten  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{4+}$ -Einheiten als Kondensat zweier eckenverknüpfter  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4+2}]^{2+}$ -Oktaeder über ein verbrückend wirkendes Sauerstoffatom des Kristallwassers. Da gemäß  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 1$ ) zusätzlich noch "zeolithisches" Hydratwasser vorhanden ist, spielen sowohl die  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ - als auch die *nicht*-klassischen  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle bei der Stabilisierung des

Kristallgitters. Ein koordinativer Einfluß der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen auf das Jahn-Teller-Kation  $\text{Cu}^{2+}$  wird nicht festgestellt.

### 13.1.6 Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der dreiwertigen Selten-Erd-Metalle

Setzt man die noch höher geladenen  $\text{M}^{3+}$ -Kationen der Selten-Erd-Metalle ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}; \text{Ce} - \text{Lu} \equiv \text{Lanthanoide}$ ) ein, so findet man sowohl für den größten Vertreter ( $\text{M} = \text{La}$ ) als auch für die kleineren ( $\text{M} = \text{Lu}$  und  $\text{Y}$ ) Kristallstrukturen vor, in denen den Kationen entweder eine Zehn- (z. B.  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{10}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{M} = \text{La} - \text{Nd}$ ) oder eine Neunfach-Koordination durch Wassermoleküle zukommt (z. B.  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{M} = \text{Y}, \text{Sm} - \text{Lu}$ ), ein direkter Kontakt zu den  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen jedoch vermieden wird. Die Kristallstrukturen zeichnen sich durch zwei von einander unabhängige, ineinandergestellte Motive der Gitterbausteine aus. Die  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster sind nach Art der Samarium-Struktur angeordnet, während die  $\text{M}^{3+}$ -Kationen ein Muster aus Doppelschichten analog zur Kupfer-Struktur ausbilden. Als strukturdominierend im Kristallgitter erweisen sich, durch den hohen Gehalt an Hydratwasser bedingt, die klassischen  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Die am Selten-Erd-Metall koordinierenden Wassermoleküle sind zum Teil dynamisch fehlgeordnet, so daß die Existenz einer niedriger symmetrischen Tieftemperatur-Phase mit einer Ausordnung der Wassermoleküle angenommen wird.



trigonal,  $\text{R}\bar{3}\text{c}$  (Nr. 167),  $Z = 6$

$a = 1199,44(4) \text{ pm}$

$c = 7452,7(4) \text{ pm}$

---

Im Gegensatz dazu, entsteht bei der Umsetzung einer wäßrigen Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  mit Lanthantrichlorid ein gemischtanionisches Lanthan-Oxonium-Chlorid-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrat mit der Zusammensetzung  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{H}_3\text{O})\text{Cl}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Kristallstruktur kann als eine Schichtstruktur charakterisiert werden, in der sich Schichten aus  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Kationen mit Schichten aus  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Kationen und  $\text{Cl}^-$ -Anionen entlang  $[001]$  abwechseln. Die Anionen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  üben hierbei keinen koordinativen Einfluß auf  $\text{La}^{3+}$  aus. Bevorzugt bilden sich starke Wasserstoffbrücken zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und den  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ - bzw.  $\text{Cl}^-$ -Anionen aus, welche sehr zur Stabilisierung des Kristallgitters beitragen.





hexagonal,  $P\bar{6}c2$  (Nr. 188),  $Z = 2$

$a = 808,84(4)$  pm

$c = 2064,5(2)$  pm

### 13.1.7 Caesium-Dodekahalogeno-*closo*-Dodekaborate

Sehr gut untersucht wurde auch das Verhalten des *closo*- $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Systems gegenüber der Halogenierung. Perhalogenierungen mit elementarem Halogen sind problemlos möglich, wie die Beispiele der Caesium-Salze vom Typ  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zeigen.

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Gitterkonstanten	
trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 6$	$a$ / pm	$c$ / pm
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	997,26(4)	4765,3(3)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	994,38(6)	4766,1(3)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	959,67(3)	4564,2(2)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$	997,92(3)	4766,4(2)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$	1047,05(4)	5018,3(3)

Dabei fallen aus wäßriger Lösung zunächst die Dihydrate  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  an, die sich über die Monohydrate  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  schließlich zu den wasserfreien Salzen  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  entwässern lassen. Diese Entwässerung erfolgt streng reversibel und topotaktisch, so daß für alle drei Verbindungstypen nahezu die gleiche trigonale Struktur in der gleichen Raumgruppe ( $R\bar{3}$ ) zu beschreiben ist. Es liegen zwei unterschiedliche Sorten von  $\text{Cs}^+$ -Kationen vor, die einmal symmetrisch von vier  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen (CN = 12 gegenüber den Halogenatomen), das andere Mal jedoch von nur drei  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen (CN = 9 gegenüber  $\text{X}^-$ ) sowie zwei, einem oder gar keinem zusätzlichen Wassermolekül recht asymmetrisch koordiniert sind. Spätestens bei den wasserfreien Dodekahalogeno-*closo*-Dodekaboraten  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  bleibt dies nicht ohne Folgen, denn die recht einseitige Umgebung der niedrigkoordinierten  $\text{Cs}^+$ -Sorte sorgt beim thermischen "Anlassen" dafür, daß sich eine Hochtemperaturform bildet, die alle  $\text{Cs}^+$ -Kationen gleich behandelt. Dabei wird jedoch nicht etwa die *anti*-fluoritartige Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{Fm}\bar{3}$ ) realisiert, sondern vielmehr eine Defekt- $\text{W}_3\text{O}$ -Struktur (kubisch,  $\text{Pm}\bar{3}n$ ), die den Kationen allerdings ebenfalls eine perfekte Zwölfer-Koordination aus Halogenatomen der Dreiecksflächen von vier  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen mit

tetraedrisch angeordneten Schwerpunkten beschert ( $\beta$ -Form). Der Preis dafür scheint die statistische Unterbesetzung von sechs möglichen Positionen mit nur vier  $\text{Cs}^+$ -Kationen im Sinne einer Defektstruktur zu sein. Im Falle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  war es sogar möglich, Einkristalle von der kubischen  $\beta$ -Phase zu erhalten. Für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  ließ sich die kubische Hochtemperatur-Form dagegen nur anhand röntgenographischer Pulverdiffraktometer-Untersuchungen nachweisen.

---


$$\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$$


---

kubisch,  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$  (Nr. 223),  $Z = 2$

$a = 1051,98(6)$  pm

---

Das beim Abkühlen von  $\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  entstehende einkristalline  $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  ist eine dritte Modifikation von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Im Gegensatz zu  $\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ , welches als eine Phase mit komplett ungeordnetem Kationen-Teilgitter angesehen wird, liegt in diesem Fall eine teilgeordnete Phase mit nur partiell ungeordnetem  $\text{Cs}^+$ -Teilgitter vor. Die  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anionen selbst bilden hierbei ein dem NaTi-Typ analoges Strukturmotiv zweier sich durchdringender Diamantgitter aus. Da zwischen den Raumgruppen  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$  und  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$  eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung besteht, handelt es sich hierbei wohl um eine temperaturinduzierbare Phasenumwandlung *zweiter* Ordnung.

---


$$\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$$


---

kubisch,  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$  (Nr. 230),  $Z = 16$

$a = 2102,2(3)$  pm

---

Untersuchungen zum thermischen Abbau mittels DTA/TG-Methoden an hydratwasserfreien  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ -Proben ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) belegen eine sehr hohe thermische Stabilität dieser Verbindungen, welche selbst diejenige von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  übertrifft. Der Abbau unter Clusterdegradation erfolgt aus der kubischen  $\beta$ -Modifikation (Defekt- $\text{W}_3\text{O}$ -Typ) erst bei Temperaturen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$ .

Temperaturabhängige röntgenographische Studien am Einkristall und am mikrokristallinen Pulver von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  im Aufheizmodus bestätigen zusätzlich die Resultate aus den thermoanalytischen Experimenten im Bereich oberhalb von Raumtemperatur. Komplizierter scheint das Phasenverhalten von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  im Abkühlmodus zu sein. Beim Abkühlen von  $\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  auf Raumtemperatur konnten pulverdiffraktometrisch zwei weitere

Modifikationen detektiert werden, welche allerdings thermodynamisch wohl nicht stabil sind. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um eine zu  $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  isostrukturelle Phase (kubisches  $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ), die sich jedoch nach kurzer Zeit in eine niedriger symmetrische Modifikation mit bislang unbekannter Kristallstruktur ( $\delta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ) umwandelt. Daraus erfolgt schließlich nach längerer Zeit die Rückumwandlung in die trigonale Ursprungsphase ( $\alpha\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ).

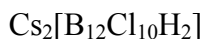
Behandelt man die wasserfreien Salze  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit Wasser, so erfolgt die Rehydratisierung, benutzt man dagegen Acetonitril als Lösungsmittel, so bilden sich Solvate vom Typ  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  (monoklin,  $\text{C2/m}$ ), die gemäß  $\{\text{Cs}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)\}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  zu formulieren sind, und ein Dimerkation enthalten, in dem  $\text{Cs}^+$  von den Stickstoffatomen zweier Acetonitril-Moleküle sowie von zehn Halogenatomen je zweier über Fläche ( $2 \times 3$ ) und terminal angreifender  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen ( $2 \times 1$ ) wiederum mit  $\text{CN} = 12$  koordiniert wird.

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ monoklin, $\text{C2/m}$ (Nr. 12), $Z = 2$	Gitterkonstanten			
	a / pm	b / pm	c / pm	$\beta$ / grd
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	1455,9(1)	1173,85(7)	983,11(6)	123,904(7)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	1503,1(1)	1208,86(8)	1018,51(7)	123,054(7)
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	1550,3(2)	1273,2(1)	1051,5(1)	120,97(1)

### 13.1.8 Partiiell halogenierte *closo*-Dodekaborate

In einigen Fällen mußte statt der geplanten Perhalogenierung von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  nur eine partielle Halogenierung z. B. zum Salz des Dekachlorodihydro-*closo*-Dodekaborat-Anions ( $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10}\text{H}_2]$ ) registriert werden. Dabei fiel nahezu ausschließlich das Caesium-Salz des 1,7-Isomers an, das topologisch *meta*-disubstituierten Benzol-Derivaten der organischen Aromatenchemie entspricht. In der Kristallstruktur liegen zwei röntgenographisch unterschiedliche  $\text{Cs}^+$ -Kationen vor, die einmal von fünf  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10}\text{H}_2]^{2-}$ -Anionen in Form einer trigonalen Bipyramide ( $\text{CN} = 10$  gegenüber den Chloratomen) und einmal von vier  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10}\text{H}_2]^{2-}$ -Anionen ( $\text{CN} = 8$  gegenüber  $\text{Cl}^-$ ) koordiniert werden. Die Wasserstoffatome selbst tragen in diesem Fall überhaupt nicht zur koordinativen Wirksamkeit bei.

Die Frage, warum sich gerade dieser Substitutionsgrad und dieses spezielle Isomer bevorzugt durchzusetzen scheint, soll durch zukünftige Untersuchungen zur kontrollierten Mono-, Partial- und Perhalogenierung genauer beleuchtet werden.



orthorhombisch, Pnma (Nr. 62),  $Z = 4$

$$a = 1763,05(6) \text{ pm}$$

$$b = 1119,55(4) \text{ pm}$$

$$c = 1026,61(3) \text{ pm}$$


---

### 13.1.9 Dodekabromo-*closo*-Dodekaborate der Alkalimetalle

Das kristalline Dodekahydrat der "freien" Säure  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$  bildet bevorzugt eine Kanalstruktur aus. Hierbei bauen die  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Anionen verzerrte hexagonale Kanäle entlang  $[001]$  auf in welchen die Kanallücken mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Kationen und Hydratwassermolekülen aufgefüllt werden. Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Kationen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle verknüpfen untereinander zweidimensional und bilden entlang  $[001]$  alternierende Sauerstoffatom-Schichten aus, die wiederum parallel übereinander angeordnet sind. Dadurch entsteht ein starkes  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \cdots ^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungssystem, daß entscheidend zur Stabilisierung des Kristallgitters beiträgt. Zusätzlich müssen noch  $\text{B}-\text{Br}^{\delta-} \cdots ^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in Betracht gezogen werden, die im Gegensatz dazu jedoch viel schwächer ausfallen.



orthorhombisch, Cmcm (Nr. 63),  $Z = 4$

$$a = 1067,26(5) \text{ pm}$$

$$b = 1886,9(1) \text{ pm}$$

$$c = 1735,53(8) \text{ pm}$$


---

$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  kristallisiert in einem zu *anti*- $\text{CdCl}_2$  analogen Strukturtyp. Charakteristisches Merkmal in der Kristallstruktur ist die Ausbildung von isolierten Kationen-Dimeren  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ , die durch Kantenverknüpfung zweier trigonaler  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ -Pyramiden über zwei gemeinsame Sauerstoffatome von Kristallwassermolekülen zustande kommen. Zusätzlich koordinieren am Dimer-Kation noch zwei  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Anionen in weitem Abstand

über Ecke an je ein  $\text{Na}^+$ -Teilchen. Dadurch resultiert für jedes  $\text{Na}^+$ -Kation eine verzerrt oktaedrische Koordinationsfigur aus fünf Sauerstoffteilchen und ein Bromatom ( $\text{CN} = 6$ ). Sowohl die  $\text{H}-\text{O}^{\delta-}\cdots^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ - als auch die  $\text{B}-\text{Br}^{\delta-}\cdots^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrücken fallen in  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  schwach aus, tragen aber wohl trotzdem noch zur Stabilisierung des Kristallgitters bei.

$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$
monoklin, $\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14), $Z = 2$
$a = 942,01(2)$ pm
$b = 1646,30(3)$ pm
$c = 1024,42(2)$ pm
$\beta = 99,810(3)^\circ$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  kristallisieren in einer Verzerrungsvariante des *anti*- $\text{CaF}_2$ -Strukturtyps. In der Kristallstruktur liegen zwei röntgenographisch unterschiedliche Kalium- bzw. Ammonium-Kationen vor, wobei eine statistische Halbbesetzung der zwölfzähligen Kationenlage  $(\text{M}1)^+$  mit nur sechs  $\text{K}^+$ - bzw.  $\text{NH}_4^+$ -Kationen im Sinne einer Defektstruktur erfolgt. Die im Kristallgitter vorhandenen Wassermoleküle koordinieren ebenfalls an die entsprechenden Kationen. Dabei wird  $(\text{M}1)^+$  von vier Wassermolekülen umgeben und zusätzlich dazu koordinieren zwei Bromatome von jeweils vier tetraedrisch angeordneten  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Anionen ausschließlich über Kante ( $\text{CN} = 12$ ). Auch  $(\text{M}2)^+$  ist verzerrt tetraedrisch von vier  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Clustern umgeben. Es koordinieren aber drei Bromatome zweier Clusteranionen über Dreiecksflächen sowie jeweils ein Bromatom zweier weiterer Anionen über Ecke an  $(\text{M}2)^+$ . Eine Koordinationszahl von zehn resultiert, wenn die beiden koordinativ wirksamen Wassermoleküle mitberücksichtigt werden. Die klassischen  $\text{H}-\text{O}^{\delta-}\cdots^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrücken tragen allerdings zur Stabilisierung des Kristallgitters kaum noch bei. Dafür sind die ebenfalls vorhandenen jedoch schwachen  $\text{B}-\text{Br}^{\delta-}\cdots^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrücken für die Stabilisierung der Struktur sicher mit verantwortlich.

$\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Gitterkonstanten
kubisch, $\text{I}\bar{4}3\text{d}$ (Nr. 220), $Z = 16$	$a$ / pm
$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	2220,7(1)
$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	2204,7(1)

Das Monohydrat  $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert wiederum isotyp zur Caesium-Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . In der Kristallstruktur liegt eine kubisch dichteste Kugelpackung aus zwei kristallographisch unabhängigen, *quasi*-ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Anionen vor. Durch geordnete Halbbesetzung der Tetraeder- und Vollbesetzung der Oktaederlücken einer jeden Zwischenschicht mit  $\text{Rb}^+$  bildet sich eine Struktur aus, in der  $(\text{Rb1})^+$  trigonal aplanar von drei und  $(\text{Rb2})^+$  tetraedrisch von vier anionischen Clustern umgeben wird. Dabei sind stets Ikosaeder-Dreiecksflächen aus Bromatomen koordinativ wirksam.  $(\text{Rb1})^+$  trägt zur Komplettierung seiner asymmetrischen Koordinationssphäre das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül.



trigonal,  $\text{R}\bar{3}$  (Nr. 148),  $Z = 6$

$a = 966,24(5)$  pm

$c = 4801,8(4)$  pm

---

Durch Untersuchungen zum thermischen Abbau der Alkalimetall-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat-Hydrate wird auch in diesem Fall den Substanzen eine hohe thermische Stabilität attestiert. Am thermolabilsten erweisen sich hierbei nun die Natrium- ( $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ) und die Ammonium-Verbindung ( $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Nach Abspaltung der im Kristallgitter vorhandenen Hydratwassermoleküle zersetzen sich die wasserfreien Verbindungen schon ab etwa  $600^\circ\text{C}$ . Etwas stabiler scheinen nun  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  zu sein. Hier erfolgt laut DTA-Studien eine thermische Zersetzung der hydraterwasserfreien Substanzen ab ca.  $700^\circ\text{C}$ . Daraus läßt sich folgern, daß das vorhandene Gegenkation die thermische Stabilität deutlich beeinflusst.

### 13.1.10 Festkörper-NMR-Spektroskopie an *closo*-Dodekaboraten

Als Modellverbindungen für  $^{11}\text{B}$ -Festkörper-NMR-Untersuchungen wurden sowohl die hydraterwasserfreien Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der schweren Alkalimetalle  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  und  $\text{NH}_4$ ) und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  als auch die perhalogenierten Caesium-Salze  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ausgewählt. Ziel war es dabei hauptsächlich, den Einfluß der Gegenkationen und des vorhandenen Substituenten am Borcluster auf die dynamischen Eigenschaften der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen im kristallinen Festkörper zu studieren. Im Vordergrund stand daher die Messung temperaturabhängiger  $^{11}\text{B}$ -NMR-Pulverspektren unter

statischen sowie unter Magic-Angle-Spinning-Bedingungen (MAS) bei Raumtemperatur. Zusätzlich führte man im Falle von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  auch temperaturabhängige Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationsexperimente durch, um die dynamischen Effekte im Festkörper genauer zu studieren.

Die Festkörper-NMR-Befunde an den schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  stützen die Annahme, daß für  $\text{M}^+ = \text{Cs}^+$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$  schon bei Raumtemperatur eine schnelle isotrope Reorientierungsbewegung der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster im Kristallgitter stattfindet. Bei der Aufnahme von temperaturabhängigen statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (sowohl protonentkoppelt als auch nicht entkoppelt) sind daher beim Abkühlen drastische Veränderungen an den Linienprofilen zu beobachten. Werden im Falle der Rubidium- und der Ammonium-Verbindung ebenfalls beim Abkühlen analoge spektrale Veränderungen detektiert, so können selbige Effekte für  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  nur noch beim Aufheizen oberhalb Raumtemperatur festgestellt werden. Betrachtet man sich die entsprechenden  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren für die jeweilige Verbindung bei Raumtemperatur, so stellt man eine starke Verringerung der Signallinienbreiten fest. In den MAS-Spektren resultieren daher für  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) isotrope Linien. Dies spricht für die Dominanz sowohl von dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Spins innerhalb der Clusteranionen als auch von Quadrupolwechselwirkungen *erster* Ordnung. Die Quadrupolwechselwirkungen *zweiter* Ordnung sind demnach nicht dominant und tragen in diesen Modellverbindungen kaum zur Linienverbreiterung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei. Aus den Satellitenübergängen der statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren konnte die Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_{\text{Q}}(^{11}\text{B})$  für  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  bestimmt werden. Während bei höheren Temperaturen die dipolaren ( $^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}-^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}-^1\text{H}$ ) und quadrupolaren Wechselwirkungen *erster* Ordnung durch die Reorientierungsdynamik der Clusteranionen gemittelt werden (schmales isotropes Zentralübergangssignal), wird bei tieferen Temperaturen ein  $^{11}\text{B}$ -Pulverspektrum ("powder pattern") mit einer charakteristischen dipolaren Aufspaltung detektiert. Die Bewegung der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster scheint demnach eingefroren zu sein.

Es wurde eine Analyse der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signallinienbreiten bzw. der zweiten Momente  $M_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur für  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) durchgeführt, um somit ein geeignetes Bewegungsmodell für die Dynamik der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen in Einklang mit den experimentellen Daten zu erstellen. Mittels zusätzlicher Computer-Simulationen war es möglich, genauere Rückschlüsse auf die Art des Bewegungsmechanismus der  $\text{B}_{12}$ -Ikosaeder zu ziehen. Als Grundlage für die Simulation der Spektren wurde ein tetraedrisches Vier-Site-Sprungmodell verwendet. Man erhielt hieraus

eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Spektren. Die Dynamik der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen konnte somit mit diesem Modell hinreichend gut beschrieben werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten war es möglich, die kinetischen Parameter und somit die Aktivierungsenergien für den Vier-Site-Sprungprozeß der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster in deren Salzen mit den schweren Alkalimetall-Kationen zu erhalten. In der Hochtemperaturphase von  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  findet demnach die Bewegung der Clusteranionen ungehindert statt, es wurde eine Aktivierungsenergie von nur 3,0 kJ/mol ermittelt, während für die Bewegung der Boratanionen in der Tieftemperaturphase eine Aktivierungsenergie von 19,3 kJ/mol bestimmt werden konnte. Für die Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate mit kleineren sphärischen ( $\text{K}^+ - \text{Cs}^+$ ) und tetraedrischen ( $\text{NH}_4^+$ ) Kationen wurden jeweils höhere Aktivierungsenergien im Bereich zwischen 58,5 und 104,0 kJ/mol gefunden. Mit steigendem Kationenradius innerhalb der Alkalimetallreihe vergrößert sich die Elementarzelle ebenfalls, was wiederum verknüpft mit einer Zunahme der Mobilität der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster innerhalb des Kristallgitters ist.

Analoges gilt auch im Falle der perhalogenierten Caesium-Salze  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Während in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  die Clusteranionen im Bereich zwischen Raumtemperatur und 400 K noch nicht mobil sind, beobachtet man im Gegensatz dazu für die  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anionen in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  bereits bei Raumtemperatur Mobilität. Beim Abkühlen wurden in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren ähnliche spektrale Effekte aufgezeichnet, wie auch schon bei den schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ). Aufgrund der Koexistenz zweier kristalliner Phasen für  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  bei Raumtemperatur war es nicht möglich, die kinetischen Parameter im Rahmen dieser Arbeit zuverlässig zu bestimmen. Es wurde jedoch angenommen, daß auch hier das Vier-Site-Sprungmodell geeignet ist, um die experimentellen statischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren bzw. die Reorientierungsdynamik der  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anionen zu erklären.

Aus den durchgeführten NMR-Studien konnte gezeigt werden, daß der Substituent X am  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Cluster deutlich die molekulare Mobilität beeinflussen kann. Das bedeutet, je größer bzw. sperriger der Substituent wird, umso gehinderter sind aus sterischen Gründen die Vier-Site-Sprünge der entsprechenden  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl} - \text{I}$ ) im Kristallgitter.



### 13.1.11 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das *closo*-[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-System umfassend untersucht. Hierbei war es durchaus möglich, viele bestehende Informationslücken zu schließen, da anhand von Einkristalldaten die Kristallstrukturen von Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten mit einer Fülle von einwertigen, zweiwertigen und dreiwertigen Kationen des Periodensystems bestimmt werden konnten. Trotz allem verbleibt sicherlich noch weiteres Informationsdefizit. Dies betrifft hauptsächlich die Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate mit einwertigen (z. B. Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, "Hg<sup>+</sup>"), zweiwertigen (z. B. Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) und dreiwertigen (z. B. Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>) Übergangsmetall-Kationen, deren Kristallstrukturen bislang noch nicht aufgeklärt wurden. Dabei ist zu vermuten, daß die meisten dieser Salze aus wäßriger Lösung sicher als Hydrate anfallen.

Um die Reihe der Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-dodekaborat-Hydrate zu schließen, ist es weiterhin notwendig, die Beryllium-Verbindung (Be[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] · n H<sub>2</sub>O) in kristalliner Form zu erhalten und röntgenographisch zu charakterisieren.

Im Falle der Selten-Erd(III)-Dodekahydro-*closo*-dodekaborat-Hydrate steht die Kristallzucht mit dem kleinsten Repräsentanten Sc<sup>3+</sup> ([Sc(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O) ebenfalls noch aus. Hier ist allerdings zu erwarten, daß sich die Koordinationszahl des dreiwertigen Scandium-Kations gegenüber Wasser im Vergleich zu den schwereren Lanthanoid-Kationen noch weiter verkleinern dürfte. Auch die Kristallstrukturen von Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten mit Kationen aus der dritten (z. B. Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> oder Tl<sup>+</sup>) und vierten Hauptgruppe (z. B. Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> bzw. Sn<sup>4+</sup>, Pb<sup>4+</sup>) sind bislang noch nicht aufgeklärt worden. Hier sind sicherlich weiterführende Untersuchungen zur Synthese und Kristallisation dieser Verbindungen erforderlich.

Mit Ausnahme der strukturell aufgeklärten Alkalimetall-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat-Hydrate M<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>] · n H<sub>2</sub>O (M = Na – Cs, n = 0 – 8) steht die Kristallzucht und die röntgenographische Charakterisierung von Alkali- (M = Na – Rb), Erdalkali- (M = Mg – Ba) und Übergangsmetall-Salzen vor allem mit den perhalogenierten Anionen [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> und [B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> noch aus. Hier können verblüffende kristallchemische Resultate auch künftig noch erwartet werden.

Studien zum thermischen Verhalten an all diesen Verbindungen mittels DTA/TG- bzw. DSC-Methoden erscheinen auch weiterhin lohnend. Zusätzlich zur thermischen Dehydratisierung der oftmals anfallenden Kristallhydrate können sicherlich auch Fest-Fest-Phasenumwandlungen bei Temperaturen oberhalb bzw. unterhalb von Raumtemperatur erwartet

werden. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zeigen, daß es sich jedoch in der Regel als sehr schwierig erweist, Fest-Fest-Phasenumwandlungen röntgenographisch am Einkristall zu untersuchen, hauptsächlich wenn es sich um eine Phasenumwandlung *erster* Ordnung handelt. Die temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie erscheint daher als Methode der Wahl, um diese Effekte genauer zu studieren und somit zusätzlich röntgenographisch eindeutig belegen zu können.

Der genaue thermische Zersetzungsmechanismus von *closo*-Dodekaborat-Salzen ist kaum untersucht und daher noch weitgehend unbekannt. Hier könnte versucht werden, diesen mittels DTA/TG-Studien gekoppelt an ein Massenspektrometer zu klären. Die massenspektroskopische Detektion der während des thermischen Abbaus abgespaltenen Gase sollte neue Erkenntnisse zu diesem Sachverhalt bringen.

Auch Untersuchungen mittels Festkörper-NMR-Methoden erscheinen weiterhin unentbehrlich zu sein, wenn es sich um zukünftige Studien zur molekularen Mobilität der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Clusteranionen ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl} - \text{I}$ ) in deren Salzen handelt. Hier kann zum Beispiel die Reihe der Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate noch geschlossen werden, indem man temperaturabhängige  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen an den Systemen  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  und  $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  durchführt.

## 14. Summary and Outlook

### 14.1 Results

Ionic salts with dodecahydro- and dodecahalogeno-*closo*-dodecaborate anions  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl} - \text{I}$ ) were synthesized in the present work. Main object of the investigations was the structure determination of these salt-like solids with X-ray single crystal methods and solid state NMR spectroscopy on powder samples.

#### 14.1.1 Dodecahydro-*closo*-dodecaborates of the alkali metals

Efforts were made to complete the series of the alkali metal dodecahydro-*closo*-dodecaborates by respective crystallizations from aqueous solution, to provide an insight into the structure variations like hydration degree and cation coordination number, determined by the cation radius. It has been shown, that from the dodecahydro-*closo*-dodecaborate salts with alkali metal cations ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) only those with the heavier cations  $\text{K}^+, \text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$  (also the ammonium compound with  $\text{NH}_4^+$ ) crystallize from aqueous solution solvent free in a cubic *anti*-Fluorite type structure according to  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . The  $\text{M}^+$  cations are coordinated tetrahedrally by four  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions. Thus four triangular faces provide a cuboctahedral coordination sphere of twelve hydrogen atoms ( $\text{CN} = 12$ ).

On the other hand with  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$ , hydrated salts like  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  and  $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  were obtained, which correspond to the larger hydration need of the harder alkali metal cations.  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  constitutes a tetragonal distortion variant of the *anti*-Fluorite type structure. The *quasi*-octahedrally coordinated  $\text{Na}^+$  cations are surrounded in first sphere by four water molecules and two hydrogen atoms of two borate cluster ( $\text{CN} = 6$ ). The  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  units are not isolated in the crystal lattice, but link over common edges of oxygen atoms of hydrate water molecules along  $[010]$  to form infinite, linear strands. In contrast to the sodium compound, the crystal structure of  $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  cannot be described as a simple  $\text{AB}_2$ -structure type as it forms a layer-like structure. Characteristic feature is the formation of isolated cation pairs  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$  in which two  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  tetrahedra are linked to a dimer with eclipsed conformation, via a common corner. However, a direct coordinative influence of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions to the  $\text{Li}^+$  cations is not noticeable. The stabilization of the crystal lattice in  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  and  $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  occurs preferentially through the *non* classical  $\text{B}-\text{H}^{\delta-}\cdots^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds.

In all compounds isolated, cage-like  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions are found in which twelve boron atoms form nearly a perfect icosahedron, that is icosahedrally surrounded by twelve hydrogen atoms. While in solution free  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions with the highest possible symmetry ( $\bar{5} \bar{3} 2/m \equiv I_h$ ) are present, in the crystalline solid an icosahedron cannot realize a five fold axis of rotation

and therefore a decrease of the anion symmetry by distortion is necessary. Investigations on the thermal decomposition of the alkali metal dodecahydro-*closo*-dodecaborates show a high thermal stability for these compounds. With the exception of  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  which decomposes at about  $300^\circ\text{C}$ , the thermal decomposition of  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$ ) begins above  $800^\circ\text{C}$ . Therefore the present cation clearly affects the thermal stability of the crystalline substance.

### 14.1.2 Anion-mixed dodecahydro-*closo*-dodecaborates of the alkali metals

When during the crystallization process from aqueous solution univalent anions are present, only the heavy alkali metal cations ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) and the ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ) produce formal double salts of the type  $\text{M}_3\text{X}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\equiv \text{MX} \cdot \text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ) with a distorted *anti*-Perovskite type structure. The anion-mixed compounds  $\text{M}_3\text{X}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) with spheric halogeneous anions crystallize isostructurally in a trigonal *anti*- $\text{LaAlO}_3$  type structure. In addition  $\text{Cs}_3[\text{BH}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  with the tetrahedral  $[\text{BH}_4]^-$  anion crystallizes isotypically. Here, the *quasi*-icosahedral  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions and the  $\text{M}^+$  cations together form a cubic closed-packed host lattice, in which the  $\text{X}^-$  anions occupy all octahedral interstices, formed exclusively by the  $\text{M}^+$  cations.

In  $\text{M}_3\text{X}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) the  $\text{M}^+$  cations are coordinated by two borate anions via triangular faces consisting of three hydrogen atoms each ( $\text{CN} = 6$ ) as well as by two borate anions via edges of two hydrogen atoms ( $\text{CN} = 4$ ). Thus for  $\text{M}^+$ , a twelve fold coordination sphere of two X and ten hydrogen atoms from four  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions with a *quasi*-cuboctahedral vicinity is obtained. In the compound  $\text{Cs}_3[\text{BH}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , however two hydrogen atoms of four *closo*-dodecaborate anions and two hydrogen atoms of two tetrahydroborate anions are coordinating at  $\text{Cs}^+$  through edges ( $\text{CN} = 12$ ). Furthermore the  $[\text{BH}_4]^-$  anions are orientationally disordered in the crystal structure.

Studies of the thermal decomposition also indicate a fairly high thermal stability of the compounds. It is mainly determined by the present alkali metal cation and less by the halide anion. Thus again the ammonium compounds  $(\text{NH}_4)_3\text{X}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) prove to be the thermally most unstable representatives, while the cesium compounds  $\text{Cs}_3\text{X}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) are the most stable. Additionally, solid-solid phase transitions were determined within the high temperature range ( $T \geq 280^\circ\text{C}$ ). Here it is assumed that a transformation to an *anti*-Perovskite type structure ( $\text{SrTiO}_3$  type) with a cubic unit cell and dynamically disordered anions takes place.

In the case of  $\text{Cs}_3[\text{BF}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  and  $\text{Cs}_3[\text{NO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  a further reduction of symmetry is observed. The compounds crystallize in an orthorhombic distortion variant of the *anti*-Perovskite structure (*anti*- $\text{GdFeO}_3$  type). In contrast to  $[\text{BH}_4]^-$  in  $\text{Cs}_3[\text{BH}_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  the  $[\text{BF}_4]^-$  and  $[\text{NO}_3]^-$  anions are completely ordered in the respective crystal structures.

In both crystal structures two crystallographically different cesium cations are present. They

are coordinated in a distorted octahedral way by four *closo*-borate anions and two  $[\text{BF}_4]^-$  or  $[\text{NO}_3]^-$  anions. The fluoride anions of the  $[\text{BF}_4]^-$  units coordinate only by edges at  $\text{Cs}^+$ , whereas the oxygen atoms of  $[\text{NO}_3]^-$  coordinate the cations by corners and edges. The  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions are coordinating the cesium cations by corners, edges and also via triangular faces of hydrogen atoms. Thus almost cuboctahedral coordination figures with total coordination numbers of eleven and twelve result for the  $\text{Cs}^+$  cations. As expected, the  $[\text{BF}_4]^-$  and the  $[\text{NO}_3]^-$  anions are octahedrally surrounded by six  $\text{Cs}^+$ , while the anionic  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  clusters exhibit a cuboctahedral coordination sphere (CN = 12).

### 14.1.3 Cation-mixed dodecahydro-*closo*-dodecaborates

In the cation-mixed compound  $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  the cesium cations are tetrahedrally surrounded by four  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions. The hydrogen atoms of the *closo*-borate units are coordinating by edges and by triangular faces at  $\text{Cs}^+$ . The coordination sphere is completed additionally by a water molecule of the hydrate water in the crystal lattice (CN = 11). The tetramethylammonium cations are surrounded distorted-octahedrally by six cluster anions. Here, both *non* classical  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{C}$ - and  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds are formed, which contribute substantially to the stabilization of the crystal structure.

### 14.1.4 Dodecahydro-*closo*-dodecaborates of the alkaline earth metals

Strange trends are observed by the use of divalent cations, in particular those of the alkaline earth metals ( $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Aside from beryllium, the  $\text{Mg}^{2+}$  cation has the largest hydration need. Hence in the cubic crystal structure of  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (NaCl structure) the  $\text{Mg}^{2+}$  cations are octahedrally coordinated by water, but are almost icosahedrally surrounded by a second sphere of twelve further water molecules, linked by hydrogen bonds. The hydrogen atoms of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions exhibit no direct coordinative influence on  $\text{Mg}^{2+}$ . The stability of the crystal lattice is exclusively due to the classical  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds between the "zeolitic" and the water molecules coordinating at the magnesium cations.

In the crystal structures of the octahydrates  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  are seven- and eightfold coordinated by  $\text{H}_2\text{O}$  molecules, corresponding to the increasing ion radius. The structure of  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  cannot be assigned to a common AB type structure, whereas the structure of  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  can be described in terms of a trigonal distortion variant of the NaCl type structure.

In both cases the cluster anions have no bearing on the coordination sphere of the corresponding cations. Both classical  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ - and *non* classical  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds contribute to the stabilization of the two crystal lattices. In the barium

compound  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  a similar situation as in the sodium salt  $(\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}])$  can be found. One half of the coordination sphere of the  $\text{Ba}^{2+}$  cations consists of six water molecules, whereas the other half is composed of six hydrogen atoms from the triangular faces of two  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions. Therefore a total coordination number of twelve results.

The thermal dehydration of the alkaline earth metal dodecahydro-*closo*-dodecaborate hydrates by means of DTA methods, indicate the existence of lower hydrated compounds, which are only obtained in the form of microcrystalline powders.

### 14.1.5 Dodecahydro-*closo*-dodecaborates of the divalent transition metals

Dodecahydro-*closo*-dodecaborates of the divalent transition metals show structural similarities to  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ , mainly as a function of the ion radius of the present cation. Isostructural to the magnesium compound the cobalt compound  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (NaTl structure) is also obtained.

The formula equal manganese and zinc compounds  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$ ) crystallize similar to the cobalt compound in a NaTl type structure. Here, a symmetry reduction from the space group  $F4_132$  into  $F23$  is observed. Now two crystallographically different  $\text{M}^{2+}$  cations are present in the structure, which are coordinated octahedrally by water molecules and differ in their relative orientation within the crystal lattice. They are additionally surrounded by a second sphere of nine or another twelve water molecules over  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \dots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds. Due to the tilting of the  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  octahedra against each other, the  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \dots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds play a crucial role for the stabilization of the crystal lattice. The cadmium compound  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  crystallizes in a monoclinic distortion variant of the CsCl type structure. Two crystallographically different  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  octahedra are present in the structure, which differ in their relative orientation within the crystal lattice. The hydrogen atoms of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions have no direct coordinative influence on  $\text{Cd}^{2+}$ . As no "zeolitic" crystal water molecules are present, a stabilization of the lattice takes place mainly over the  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \dots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds.

Also the copper compound  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{5,5}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  can be lead back to a monoclinic distortion variant of the CsCl type structure. Characteristic in the crystal structure, is the existence of isolated  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{4+}$  units as a condensate of two corner-linked  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4+2}]^{2+}$  octahedra via an oxygen atom from the crystal water. Since "zeolitic" crystal hydrate is still present, both the  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \dots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ - and the *non* classical  $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \dots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds play a significant role in the stabilization of the crystal lattice. Even in this case a coordinative influence of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions on  $\text{Cu}^{2+}$  has not been determined.

### 14.1.6 Dodecahydro-*closo*-dodecaborates of the trivalent rare-earth metals

With the more highly loaded  $M^{3+}$  cations of the rare-earth metals ( $M = \text{Sc, Y, La; Ce} - \text{Lu} \equiv \text{Lanthanides}$ ), representative crystal structures are found for the largest ( $M = \text{La}$ ) and for the smaller ( $M = \text{Y, Lu}$ ), in which the cations exhibit a ten- ( $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{10}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ,  $M = \text{La} - \text{Nd}$ ) or a nine fold coordination sphere ( $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ,  $M = \text{Y, Sm} - \text{Lu}$ ) of water molecules. Here, a direct contact to the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions is avoided, however. The crystal structures are characterized by two of each other independent, one into another posed motives of lattice components. The  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  cluster are arranged according to the samarium structure, while the  $M^{3+}$  cations are arranged according to the copper structure. Due to the high content of hydrate water in the crystal lattice, the classical  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \cdots {}^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds prove to be structure dominating. Some of the water molecules coordinating at the rare earth metal cations are dynamically disordered, so that the existence of a lower symmetry low-temperature phase with completely ordered water molecules is assumed. During the conversion of an aqueous solution of  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  with lanthanum trichloride on the other hand an anion-mixed compound with the composition  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{H}_3\text{O})\text{Cl}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  is obtained. The crystal structure can be characterized as a layer-like structure, in which  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions and  $\text{H}_3\text{O}^+$  cations alternate with layers of  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  cations and  $\text{Cl}^-$  anions along  $[001]$ .  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  exhibit no coordinative influence on  $\text{La}^{3+}$ . Strong hydrogen bonds are formed between  $\text{H}_3\text{O}^+$  cations and  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  or  $\text{Cl}^-$  anions, which contribute to the stabilization of the crystal lattice.

### 14.1.7 Caesium-Dodecahalogeno-*closo*-dodecaborates

The halogenation of the *closo*- $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anion was also well examined. Perhalogenation with elementary halogens are easily possible, as shown the examples of the cesium salts of the type  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ). At first the dihydrates  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  are obtained from aqueous solution, which can be dehydrated over the monohydrates  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , finally to the water-free salts  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ . The dehydration takes place strictly reversibly and topotactically, so that all the three compounds have the same trigonal crystal structure ( $R\bar{3}$ ). Two crystallographically different  $\text{Cs}^+$  cations are present in the structures, which are coordinated tetrahedrally by four ( $\text{CN} = 12$ ) and by three  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  anions ( $\text{CN} = 9$ ) as well as two, one or none additional water molecule. In case of the water-free dodecahalogeno-*closo*-dodecaborates  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  this does not remain without consequences. The quite one-sided environment of the low coordinated  $\text{Cs}^+$  sort is responsible for the observation of a high temperature form, which treats all  $\text{Cs}^+$  cations equal. However, the *anti*-Fluorite type structure ( $\text{Fm}\bar{3}$ ) is not realized. In this case a cation deficient  $\text{W}_3\text{O}$  type structure (cubic,  $\text{Pm}\bar{3}n$ ) is observed, which provide an almost perfect cuboctahedral coordination sphere of halogen atoms to the  $\text{Cs}^+$  cations ( $\text{CN} = 12$ ). The result is a statistic occupation of six possible positions

with only four  $\text{Cs}^+$  cations in the sense of a deficient structure. In the case of  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  it was possible to obtain single crystals of the cubic  $\beta$ -modification. For  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  and  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  the existence of the cubic high temperature modifications on the basis of X-ray powder investigations was proved. By cooling single crystals of  $\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  a third modification of  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  is observed ( $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ). Unlike in  $\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ , which is regarded as a phase with completely unordered cation lattice, a phase with a partially unordered cation sublattice is present in  $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Here, the  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  anions are building a NaTl type-like motive in the crystal structure. Since a direct group-subgroup relationship exist between the space groups  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$  and  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ , this transformation seems to be a temperature-induced phase transition of *second* order.

Investigations of the thermal decomposition by DTA/TG methods on hydrate-free  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), proves a very high thermal stability of these compounds, exceeding that of  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . The decomposition starts from the cubic  $\beta$ -modification at temperatures above  $800^\circ\text{C}$ .

Temperature dependant X-ray studies on single crystals and microcrystalline powders of  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  in the heating mode, additionally confirm the results from the thermoanalytic experiments within the range above room temperature. The phase behaviour of  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  appears to be more complicated in the cooling mode. By cooling back  $\beta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  to room temperature, two further modifications could be detected by powder methods, which are thermodynamically not stable. The one phase is probably isostructural to  $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (cubic  $\gamma\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ), which is converted after a short time into a lower symmetry modification with unknown crystal structure so far ( $\delta\text{-Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ). From the  $\delta$ -modification, a retransformation finally takes place into the origin trigonal phase after a longer time.

If one treats the water free salts  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) with water, a rehydration takes place. By the use of acetonitrile as a solvent, solvates of the type  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  (monoclinic,  $\text{C2/m}$ ) are formed, which are formulated in accordance with  $\{\text{Cs}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)\}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ . These compounds contain a dimer cation, in which  $\text{Cs}^+$  is coordinated by the nitrogen atoms of two acetonitrile molecules and by ten halogen atoms of four  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  anions ( $\text{CN} = 12$ ).

### 14.1.8 Partially halogenated *closo*-dodecaborates

In some cases instead of the planned perhalogenation of  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , only a partial halogenation to the solvent free salt  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10}\text{H}_2]$  was registered. Here, the 1,7-isomer of the decachlorodihydro-*closo*-dodecaborate anion was obtained, which corresponds topologically to *meta*-disubstituted benzene derivatives of the organic aromatic chemistry. Two crystallographically different cesium cations are present in the crystal structure. The  $\text{Cs}^+$  cations are coordinated by the chlorine atoms of five  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10}\text{H}_2]^{2-}$  anions in form of a trigonal bipyramid ( $\text{CN} = 10$ ) as well as four  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10}\text{H}_2]^{2-}$  anions in form of a tetrahedron



(CN = 8). In this case the hydrogen atoms do not contribute to the coordinative effectiveness at all.

### 14.1.9 Dodecabromo-*closo*-dodecaborates of the alkali metals

The crystalline dodecahydrate of the "free" acid  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  forms a channel-like structure. Here, the  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  anions form distorted, hexagonal channels along [001], in which the channel gaps are filled up with  $\text{H}_3\text{O}^+$  cations and hydrate water molecules. The  $\text{H}_3\text{O}^+$  cations and the hydrate water molecules are linked among themselves in two dimensions and build along [001] alternating oxygen atom layers. These are arranged parallel one above the other. Thus strong  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \cdots ^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds are formed, which particularly contribute to the stabilization of the crystal lattice. Additionally weak  $\text{B}-\text{Br}^{\delta-} \cdots ^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds must also be considered.

$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  crystallizes in a *anti*- $\text{CdCl}_2$  type structure. Characteristic in the crystal structure is the formation of isolated cation dimers  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ , by linkage of the edges of two trigonal  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  pyramids over common oxygen atoms of crystal water molecules. Additionally two  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  anions coordinate at the dimer cation over corners of bromine atoms. Thus, for each  $\text{Na}^+$  cation a distorted octahedral coordination figure of five oxygen and one bromine atom (CN = 6) results. The  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \cdots ^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ - and also the  $\text{B}-\text{Br}^{\delta-} \cdots ^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds are quite weak in  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ , but still contribute to the stabilization of the crystal lattice.

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  crystallize in a distortion variant of the *anti*- $\text{CaF}_2$  type structure. Two crystallographically different potassium and ammonium cations present in the structure, whereby a statistic half occupation of the cation position  $(\text{M}1)^+$  with only six from twelve  $\text{K}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  cations takes place in the sense of a deficient structure. The water molecules in the crystal lattice coordinate to the appropriate cations too.  $(\text{M}1)^+$  is surrounded by four water molecules and by eight bromine atoms of four tetrahedrally arranged  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  anions (CN = 12).  $(\text{M}2)^+$  is also distorted tetrahedrally surrounded by four  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  clusters. Three bromine atoms of two cluster anions coordinate via triangular faces as well as a bromine atom of two further anions via corners at  $(\text{M}2)^+$ . A coordination number of ten is obtained if the two coordinatively effective water molecules are considered. The classical  $\text{H}-\text{O}^{\delta-} \cdots ^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds do not contribute to the stabilization of the crystal lattice. Here, the existing weak  $\text{B}-\text{Br}^{\delta-} \cdots ^{\delta+}\text{H}-\text{O}$ -hydrogen bonds are responsible for the stabilization of the structure.

The monohydrate  $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystallizes isotypic to the cesium compound  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

By investigating the thermal decomposition of the alkali metal dodecabromo-*closo*-dodecaborate hydrates also in this case a high thermal stability of the substances is certified. The most thermally unstable compounds are the sodium ( $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ) and the

ammonium salts  $((\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O})$ . After the present hydrate molecules split off from the crystal lattice, the water-free compounds already decompose at about  $600^\circ\text{C}$ . Only  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  and  $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  appears more stable. Here a thermal decomposition of the anhydrous substances takes place at about  $700^\circ\text{C}$  according to DTA studies. It can therefore be concluded that the present cation affects thermal stability of the substance.

#### 14.1.10 Solid state NMR spectroscopy on *closo*-dodecaborates

For solid state  $^{11}\text{B}$  NMR investigations the solvent free dodecahydro-*closo*-dodecaborates of the heavy alkali metals  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  and  $\text{NH}_4$ ) and  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  as well the perhalogenated cesium salts  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) were used as model compounds. Main interest was to study the influence of the cations and the present substituents at the boron cluster on the molecular mobility of the  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  anions in the crystalline solid. Therefore the measurement of temperature-dependent  $^{11}\text{B}$  NMR spectra under static and magic angle spinning conditions at room temperature held priority. Furthermore in the case of  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  and  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  temperature dependant spin-spin- und spin-lattice relaxation measurements were performed for more accurate studies of the dynamic effects in the solids.

The solid state NMR results for the heavy alkali metal dodecahydro-*closo*-dodecaborates  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  support the prediction, that for  $\text{M} = \text{Cs}$  and  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  at room temperature a fast isotropic reorientation motion of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  clusters takes place in the crystal lattice. Measurements of temperature-dependant, static  $^{11}\text{B}$  NMR spectra (proton-decoupled as well as not decoupled) exhibit drastic changes only by cooling. In the case of the rubidium and ammonium compound, similar spectral changes are detected by cooling. The same effects can be determined for  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  only when heating above room temperature. In the room temperature  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra a strong decrease of the signal line widths is determined. In the MAS spectra for  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) isotropic lines are observed. This is an indication for dominant dipolar interactions and *first* order quadrupolar interactions between the spins within the cluster anions. The *second* order quadrupole interactions are not dominant and do not contribute to the line broadening of the  $^{11}\text{B}$  NMR signals. The quadrupole coupling constant  $\chi_Q(^{11}\text{B})$  for  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  was determined from the satellite transitions in the static  $^{11}\text{B}$  NMR spectra. At higher temperatures the dipolar ( $^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}-^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}-^1\text{H}$ ) and first order quadrupolar interactions are averaged by the molecular mobility of the cluster anions (isotropic central signal), while at lower temperatures a  $^{11}\text{B}$  powder pattern with a characteristic dipolar splitting is observed. The movement of the  $\text{B}_{12}$ -Cluster seems to be frozen on NMR time scale. An analysis of the temperature dependant  $^{11}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR second moments ( $M_2$ ) for  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) was performed, in order to provide a suitable reorientational model for the dynamics of the

$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions. During additional computer simulations it was possible to obtain more information about the molecular reorientation process of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  icosahedra. As basis for the simulation of the spectra, a tetrahedral four site jump model between equally populated jump sites was used. Here, a good agreement between the theoretical and experimental spectra can be obtained and the dynamics of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  anions could be sufficiently described. From the temperature dependence of the rate constants, the kinetic parameters and thus the activation energies for the four site jump process of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  cluster in their heavy alkali metal salts have been determined. In the high temperature phase of  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  the movement of the cluster anions takes place unhindered and an activation energy of 3.0 kJ/mol was determined. For the movement of the borate anions in the low temperature phase, an activation energy of 19.3 kJ/mol could be determined. Only for the alkali metal dodecahydro-*closo*-dodecaborates with smaller, spherical ( $\text{K}^+ - \text{Cs}^+$ ) and tetrahedral ( $\text{NH}_4^+$ ) cations higher activation energies were determined within the range between 58.5 and 104.0 kJ/mol. With increasing cation radius of the alkali metals the unit cell also increases. This is connected with an increase of the mobility of the  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  clusters within the crystal lattice.

Similar effects are also observed in the case of the perhalogenated cesium salts  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). While in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  and  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  the cluster anions are not mobile in a range between room temperature and 400 K, the  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  anions are already mobile at room temperature in  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . By cooling, similar effects were observed in the  $^{11}\text{B}$  NMR spectra, in analogy to the heavy alkali metal dodecahydro-*closo*-dodecaborates  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ). Due to the coexistence of two crystalline phases for  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  at room temperature it was not possible to determine any reliable kinetic parameter in the context of this work. It is assumed that the four site jump model is also suitable to explain the experimental, static  $^{11}\text{B}$  NMR spectra and the molecular mobility of the  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  anions.

From the accomplished NMR studies it could be shown that the substituent X at the  $\text{B}_{12}$ -Cluster can affect the molecular mobility clearly. The larger and bulkier the substituent becomes, the more hindrance to the four site jumps of the appropriate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  anions ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl} - \text{I}$ ) in the crystal lattice is provided for sterical reasons.

### 14.1.11 Outlook

In the context of this work the *closo*- $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  system was comprehensively examined. Here, it was possible to close many existing information gaps, due to the crystal structure determination of dodecahydro-*closo*-dodecaborates with univalent, divalent and trivalent cations of the periodic system. Nevertheless further information gaps still remain. This concerns mainly the dodecahydro-*closo*-dodecaborates with univalent (e.g.  $\text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Hg}^+$ ), bivalent (e.g.  $\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ ) and trivalent (e.g.  $\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ ) transition metals,

whose crystal structures were not determined as yet. It is assumed that some of these salts are obtained from aqueous solution as hydrates. In order to close the series of the alkaline earth metal dodecahydro-*closo*-dodecaborate hydrates, it is necessary to obtain the beryllium compound ( $\text{Be}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) in form of single crystals for X-ray studies, which was not successful so far.

In the case of the trivalent rare-earth metal dodecahydro-*closo*-dodecaborate hydrates the crystallization of the scandium compound ( $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_n]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) is also necessary. Here it is expected that the coordination number of the trivalent scandium cation becomes smaller compared to the heavier lanthanide cations. Also the crystal structures of dodecahydro-*closo*-dodecaborates with cations from the third (e. g.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Tl}^+$ ) and fourth group (e. g.  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  or  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ) were not determined as yet. Investigations are necessary for the synthesis and crystallization of these compounds.

With exception of structurally determined alkali metal dodecabromo-*closo*-dodecaborate hydrates  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na} - \text{Cs}$ ,  $n = 0 - 8$ ), the crystallization and characterisation of alkali ( $\text{M} = \text{Na} - \text{Rb}$ ), alkaline earth metal ( $\text{M} = \text{Mg} - \text{Ba}$ ) and transition metal salts with the perhalogenated anions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  and  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  are not accomplished yet. Astonishing crystal-chemical results can be expected also in the future.

Studies on the thermal behavior at all these compounds by means of DTA/TG and DSC methods should be worthwhile. Additionally to the thermal dehydration of the often resulting crystal hydrates, solid-solid phase transitions can be expected at temperatures above or below room temperature. In the context of this work the obtained results show, that it is sometimes difficult to investigate solid-solid phase transitions at the single crystal, mainly if it concerns a phase transition of *first* order. Temperature-dependent X-ray powder diffractometry appears to be the method of choice to study and prove these effects more accurately. The exact thermal decomposition mechanism of the *closo*-dodecaborate salts is not examined and therefore still unknown. By means of DTA/TG coupled at a mass spectrometer attempts could be made to clarify this. The mass detection of the fragments during the decomposition process should give more informations on this topic.

Also investigations with solid state NMR methods appear to be indispensable for future studies on the molecular mobility of *closo*-dodecaborate anions in their different salts. Here, the series of the alkali metal dodecahydro-*closo*-dodecaborates can be closed for example, during temperature dependant  $^{11}\text{B}$  NMR measurements on  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  and  $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

## 15. Literatur

- [1] A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, **1933**.
- [2] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, New York, **1963**.
- [3] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **22** (1963) 989.
- [4] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc. (London)* **A230** (1955) 110.
- [5] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1988**.
- [6] A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3228.
- [7] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18** (1976) 1.
- [8] O. Volkov, W. Dirk, U. Englert, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 1193.
- [9] R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 1779.
- [10] K. Hofmann, B. Albert, *Z. Naturforsch.* **55b** (2000) 499.
- [11] I. N. Polyakova, E. A. Malinia, N. T. Kuznetsov, *Crystallogr. Rep.* **48** (2003) 84.
- [12] E. L. Muetterties, J. H. Balthis, Y. T. Chia, W. H. Knoth, H. C. Miller, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 444.
- [13] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1955.
- [14] L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 2260.
- [15] L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2771.
- [16] F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1271.
- [17] A. Franken, H. Thomson, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **51b** (1996) 744.
- [18] I. Yu. Kuznetsov, D. M. Vinitiskii, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, L. A. Butman, *Russ. J. Inorg. Chem.* **32** (1987) 1803.
- [19] W. Preetz, G. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **11** (1999) 1831.
- [20] R. K. Bohn, M. D. Bohn, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 350.
- [21] B. Albert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **8** (2000) 1679.
- [22] G. Will, B. Kiefer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 2100.
- [23] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4324.
- [24] J. I. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3339.

- [25] W. H. Knoch, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg.Chem.* **3** (1964) 159.
- [26] Fa. STOE & Cie GmbH: *Programm X-SHAPE, Version 1.06*, Darmstadt, **1999**.
- [27] G. M. Sheldrick, *Programmpaket SHELX-97*, Göttingen, **1997**.
- [28] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Springer, Berlin, **1997**.
- [29] W. F. Hemminger, H. C. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer, Berlin, **1989**.
- [30] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, New York, **1988**.
- [31] Fa. STOE & Cie GmbH, *Programm Win XPOW, Version 1.04*, Darmstadt, **1998**.
- [32] G. M. Sheldrick, *Programm SHELXS-86*, Göttingen, **1986**.
- [33] G. M. Sheldrick, *Programm SHELXL-93*, Göttingen, **1993**.
- [34] Fa. STOE & Cie GmbH: *Programm X-RED, Version 1.19*, Darmstadt, **1999**.
- [35] Fa. STOE & Cie GmbH: *Programme X-STEP (Version 2.14, 1997) und X-STEP 32 (Version 1.05f, 2000)* Darmstadt.
- [36] R. Hübenthal, R. Hoppe, *Programm MAPLE 4.0*, Gießen, **1995**.
- [37] Fa. CRYSTAL IMPACT, *Programm Diamond (Version 2.1d)*, Bonn, **2000**.
- [38] T. Pilati, A. Forni, *J. Appl. Crystallogr.* **31** (1998) 503.
- [39] Fa. Netzsch-Gerätebau GmbH, *NETZSCH TA: Thermoanalysen-Software für MS-Windows*, Selb, **1999**.
- [40] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4427.
- [41] S. I. Uspenskaya, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Zh. Strukt. Khim.* **16** (1975) 482.
- [42] V. I. Ponomarev, T. Yu. Lyubeznova, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Koord. Khim.* **17** (1991) 21.
- [43] N. T. Kuznetsov, G. S. Klimchuk, *Russ. J. Inorg. Chem.* **16** (1971) 645.
- [44] L. A. Leites, S. S. Bukalov, A. P. Kurbakova, M. M. Kaganski, Yu. L. Gaft, N. T. Kuznetsov, I. A. Zakharova, *Spectrochim. Acta* **38A** (1982) 1047.
- [45] H. G. Srebný, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **513** (1984) 7.
- [46] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 1836.
- [47] R. D. Shannon, C. T. Prettwitt, *Acta Crystallogr.* **B25** (1969) 925; **A32** (1976) 751.

- [48] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [49] H. Völlenkne, A. Wittmann, H. Novotny, *Monatsh. Chem.* **100** (1969) 295.
- [50] S. Saburi, I. Kusachi, C. Henmi, A. Kawahara, K. Henmi, I. Kawada, *Mineral. J. (Japan)* **8** (1976) 240.
- [51] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 1836.
- [52] M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **160** (1982) 127.
- [53] C. Hoch, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **56b** (2001) 423.
- [54] I. Hartenbach, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **2001**.
- [55] T. Steiner, *Angew. Chem.* **114** (2002) 50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41** (2002) 48.
- [56] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, San Francisco, London, **1960**; M. D. Joesten, L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker, New York, **1974**.
- [57] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Eds.), *International Tables for Crystallography*, 3<sup>rd</sup> Edit., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London, **1992**.
- [58] I. Tiritiris, Th. Schleid, K. Müller, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 323.
- [59] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 1390.
- [60] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 6337.
- [61] I. N. Polyakova, V. N. Mustyatsa, N. T. Kuznetsov, *Crystallogr. Rep.* **47** (2002) 47.
- [62] K. Hofmann, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 1055.
- [63] T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **111** (1999) 1130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (2002) 1062.
- [64] J. Carlsson, S. Sjöberg, B. Larsson, *Acta Oncol.* **31** (1992) 803.
- [65] N. T. Kuznetsov, G. S. Klimchuk, O. A. Kanaeva, K. A. Solntsev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **21** (1976) 505.
- [66] K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, V. K. Trunov, O. G. Karpinskii, G. S. Klimchuk, S. I. Uspenskaya, Yu. V. Oboznenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **22** (1977) 1744.
- [67] O. A. Kanaeva, N. T. Kuznetsov, K. A. Solntsev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **35** (1990) 1421.

- [68] O. A. Kanaeva, N. T. Kuznetsov, O. O. Sosnovskaya, L. V. Goeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **25** (1980) 1315.
- [69] S. Geller, B. Bala, *Acta. Crystallogr.* **9** (1956) 1019.
- [70] E. A. Wood, *Amer. Mineral.* **36** (1951) 768.
- [71] P. Cortona, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 2008.
- [72] Yu. A. Abramov, V. G. Tsirel'son, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, I. D. Brown, *Acta. Crystallogr.* **B51** (1995) 942.
- [73] W. Hönle, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **41b** (1986) 1391.
- [74] I. Tiritiris, H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2212.
- [75] E. Ferroni, A. Sabatini, P. Orioli, *Gazz. Chim. Ital.* **87** (1957) 630.
- [76] J. Liu, C. G. Duan, M. M. Ossowski, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy, *J. Solid State Chem.* **160** (2001) 222.
- [77] N. T. Kuznetsov, G. S. Klimchuk, *Tr. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.* **2(2)** (1972) 286; *Chem. Abstr.* **81** (1974) No. 57688.
- [78] K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, L. N. Kol'ba, V. M. Agre, V. I. Ponomarev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **22** (1977) 171.
- [79] K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, V. I. Ponomarev, *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.* **12** (1976) 1044.
- [80] K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, N. V. Rannev, V. E. Zavodnik, *Dokl. Akad. Nauk* **232** (1977) 1366.
- [81] N. S. Kurnakow, N. A. Puschin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **30** (1902) 95; W. Biltz, F. Weibke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **223** (1935) 341.
- [82] J. Baier, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1890.
- [83] A. Braibanti, A. Tiripicchio, A. M. Manotti-Lanfredi, F. Bigoli, *Acta. Crystallogr.* **B25** (1969) 354.
- [84] H. W. Black, E. A. H. Griffith, B. E. Robertson, *Acta. Crystallogr.* **B31** (1975) 615.
- [85] H. D. Flack, *Acta. Crystallogr.* **B29** (1973) 656.
- [86] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1411.
- [87] G. S. Klimchuk, N. T. Kuznetsov, *Tr. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.* **2(2)** (1972) 19; *Chem. Abstr.* **80** (1974) No. 33350.



- [88] M. Elrington, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 451.
- [89] E. S. Shubina, I. A. Tikhonova, E. V. Bakhmutova, F. M. Dolgushin, M. Yu. Antipin, V. I. Bakhmutov, I. B. Sivaev, L. N. Teplitskaya, I. T. Chizhevskii, I. V. Pisareva, V. I. Bregadze, L. M. Epstein, V. B. Shur, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 3783.
- [90] F. Weng, Z. Yin, X. Long, *Guangxi Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **24** (1999) 54; *Chem. Abstr.* **132** (2000) No. 101779.
- [91] O. A. Kanaeva, N. T. Kuznetsov, *Tr. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.* **2(2)** (1972) 21; *Chem. Abstr.* **80** (1974) No. 33351.
- [92] N. T. Kuznetsov, L. N. Kulikova, S. T. Zhukov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **21** (1976) 51.
- [93] J. Küper, O. Conrad, B. Krebs, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 1903.
- [94] J. Kuchinke, A. Hammerschmidt, B. Krebs, *Solid State Sciences* **5** (2003) 189.
- [95] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 2182.
- [96] A. Maderna, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **113** (2001) 1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40** (2001) 1661.
- [97] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **113** (2001) 1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40** (2001) 1664.
- [98] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 1291.
- [99] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.* **1999** 2039.
- [100] K. A. Solntsev, A. M. Mebel, N. A. Votnova, N. T. Kuznetsov, O. P. Charkin, *Koord. Chim.* **18** (1992) 340.
- [101] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strass, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 4694.
- [102] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 195.
- [103] R. J. Clark, P. D. Mitchell, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2225.
- [104] B. Albert, K. Schmitt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 809.
- [105] W. Einholz, K. Vaas, C. Wieloch, B. Speiser, T. Wizemann, M. Ströbele, H. -J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 258.
- [106] M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 1299.

- [107] J. I. Aihara, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5042.
- [108] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2212.
- [109] G. Hägg, N. Schönberg, *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 351.
- [110] L. Landau, E. Lifshits, *Statistische Physik*, Akademischer Verlag Berlin, **1975**.
- [111] M. J. Barrow, *Acta Crystallogr.* **B37** (1981) 2239.
- [112] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1163.
- [113] B. Grüner, Z. Plžák, Z. Vinš, *J. Chromatogr.* **588** (1991) 201.
- [114] O. Häckel, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 1454.
- [115] L. N. Kulikova, N. T. Kuznetsov, I. V. Lappo, S. T. Zhukov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **21** (1976) 509.
- [116] R. B. Sirinivasa, S. P. Sanyal, *Phys. Ref. B* **42** (1990) 1810.
- [117] D. E. Partin, M. O. Keeffe, *J. Solid State Chem.* **95** (1991) 176.
- [118] K. Müller, *Anleitung zum vertieften physikalisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikum*, Univ. Stuttgart, **1996**.
- [119] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [120] C. P. Slichter, *Principles of nuclear magnetic resonance*, Springer, Berlin, **1980**.
- [121] M. Mehring, *Principles of high resolution NMR in solids*, Springer, New York, **1983**.
- [122] H. W. Spiess, *NMR 15 Basic Principles and Progress*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1976**.
- [123] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [124] D. D. Laws, H. -M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.* **114** (2002) 3224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41** (2002) 3096.
- [125] C. Gervais, F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, D. Massiot, E. Framery, M. Vaultier, *Magn. Res. in Chem.* **36** (1998) 407.
- [126] H. U. Hürter, B. Krebs, H. Eckert, W. Müller-Warmuth, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1288.
- [127] 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.
- [128] T. Harazono, Y. Hiroyama, T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69** (1996) 2419.

- [129] A. Samoson, E. Lipmaa, A. Pines, *Mol. Phys.* **65** (1988) 1013.
- [130] A. Llor, J. Virlet, *Chem. Phys. Lett.* **152** (1988) 248.
- [131] L. Frydman, J. S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 5367.
- [132] P. Meier, E. Ohmes, G. Kothe, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 3598.
- [133] D. Suter, R. Böhmer, *Skript zur Vorlesung Magnetische Resonanz*, Univ. Dortmund, **2003**.
- [134] D. Michel, *Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz*, Akademie-Verlag, Berlin, **1981**.
- [135] M. H. Levitt, *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, West Sussex, **2001**.
- [136] J. I. Kaplan, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 278.
- [137] J. I. Kaplan, *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 462.
- [138] S. Alexander, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 967.
- [139] K. Müller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 5515.
- [140] R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pitman, London, **1983**.
- [141] R. Goc, *Z. Naturforsch.* **57a** (2002) 29.
- [142] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74** (1948) 1168.
- [143] V. I. Privalov, V. P. Tarasov, M. A. Meladze, D. M. Vinitiskii, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **34** (1989) 630.
- [144] B. Bonnetot, H. Mongeot, A. Aboukhassib, F. Lefebvre, *Inorg. Chim. Acta* **193** (1992) 21.
- [145] K. Kanehashi, K. Saito, *J. Mol. Struct.* **602 - 603** (2002) 105.
- [146] E. C. Reynhardt, *J. Magn. Res.* **69** (1986) 337.
- [147] A. J. Leffler, M. N. Alexander, P. L. Sagalyn, N. Walker, *J. Chem. Phys.* **9** (1975) 3971.
- [148] R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **10** (1970) 3781.
- [149] E. C. Reynhardt, A. Watton, H. E. Petch, *J. Magn. Res.* **46** (1982) 453.
- [150] P. Beckmann, A. J. Leffler, *J. Chem. Phys.* **8** (1980) 4600.
- [151] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, **1996**.



Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von März 1999 bis August 2002 am Institut für Anorganische Chemie und am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart (Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart) unter Leitung von Prof. Dr. Thomas Schleid und Prof. Dr. Klaus Müller durchgeführt.

Ich versichere hiermit an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

## Danksagung

Ich möchte mich zuerst bei meinen Eltern und meinem Bruder für ihre Unterstützung und ihre Geduld bedanken.

Ebenso möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Schleid für die Überlassung des Themas, die zahlreichen Ratschläge und Diskussionen sowie die freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. Klaus Müller danke ich für das Ermöglichen der Festkörper-NMR-Untersuchungen an den *closo*-Dodekaboraten ebenso für die hilfreichen Ratschläge und Diskussionen zur Auswertung der erhaltenen Daten und für die Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn Dr. Falk Lissner und Herrn Dr. Ingo Hartenbach möchte ich mich für die Durchführung der Einkristallmessungen bedanken.

Bei Herrn CTA Christof Schneck möchte ich mich für die zahlreichen DTA/TG- bzw. DSC-Messungen bedanken.

Bei Herrn Dr. Herbert Thurn möchte ich mich für seine Hilfe bei der Aufklärung der Kristallstruktur der Hochtemperaturphase von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  bedanken.

Meinen beiden Kolleginnen Frau Ref. D. LA Sabine Strobel und Dipl.-Chem. Tanja Nikelski danke ich besonders für die sehr schöne Zusammenarbeit in dieser Zeit.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei allen namentlich nicht erwähnten derzeitigen Kolleginnen und Kollegen sowie bei den ehemaligen Mitarbeitern des AK Schleid für das schöne Arbeitsklima und für ihre Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG danke ich für die Unterstützung mit Sach- und Personalmittel im Rahmen der Förderung des Graduiertenkollegs "Moderne Methoden der magnetischen Resonanz in der Materialforschung" an den Fakultäten für Physik und Chemie der Universität Stuttgart.

Herrn Prof. Dr. Matthias Wickleder (ehemals Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln) danke ich für die röntgenographischen Hochtemperatur-Messungen an Einkristallen von  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .

Ein Danke auch an all meine Freunde innerhalb und außerhalb der Uni, die mich moralisch immer unterstützt haben. Speziell danken möchte ich noch zum Schluß meiner Freundin Vassi.

# Lebenslauf

## Persönliche Informationen:

Name	Ioannis Tiritiris
Anschrift	Renningerstr.13, 71272 Renningen
Geburtsdatum	18. Juni 1973
Geburtsort	Leonberg
Nationalität	griechisch
Familienstand	ledig

## Ausbildung:

1979 - 1983	Grundschule in Renningen-Malmsheim, parallel dazu griechische Grundschule in Weil der Stadt
1983 - 1988	Hauptschule in Renningen-Malmsheim, parallel dazu griechisches Gymnasium in Leonberg
1988 - 1991	Griechisches Lyzeum in Stuttgart
1991 - 1992	Studienkolleg in Karlsruhe
WS 1992/93	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Stuttgart
August 1998	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Müller, Diplomabschluß im Februar 1999
März 1999	Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart im Arbeitskreis von Prof. Dr. Th. Schleid, Stipendiat im Graduiertenkolleg "Moderne Methoden der magnetischen Resonanz in der Materialforschung"

## Tätigkeiten:

1999 - 2003	Wissenschaftliche Hilfskraft bzw. wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
-------------	---