



Übergangsmetallkomplexe mit funktionalisierten Carba-*closo*- dodecaboratanionen – Synthesen und Eigenschaften –

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Alexander Himmelpach

aus Petropawlowsk

Düsseldorf, Dezember 2011

aus dem Institut für Anorganische und Strukturchemie II
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. M. Finze
Korreferent: Prof. Dr. W. Frank

Tag der mündlichen Prüfung: 11.01.2012

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Walter Frank im Institut für Anorganische und Strukturchemie II an der Universität Düsseldorf angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Maik Finze danke ich sehr für die Überlassung dieses interessanten und abwechslungsreichen Themas, die stete Unterstützung und seine intensive Betreuung bei der Anfertigung dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. W. Frank möchte ich für die Erstellung des Zweitgutachtens und die Bereitstellung der Laboratorien und aller technischen Möglichkeiten, ohne derer die Bearbeitung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre, danken.

Ich bedanke mich bei Frau E. Hammes, Herrn P. Roloff, Herrn Dr. G. Reiß und Herrn Dr. P. Tommes für ihre Unterstützung bei IR- und Raman-Messungen, Kristallstrukturanalysen, Massenspektren und der Versorgung mit Chemikalien und allen Labormaterialien.

Den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich sehr für die gute Zusammenarbeit, stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre. Mein besonderer Dank hierbei gilt meinen Bürokolleginnen Cora Helmbrecht und Verena Breuers und meinem Laborpartner Dr. Jan Sprenger.

Den Herren Georgi Genchev und Szymon Konieczka danke ich für die inspirierenden Gespräche und Diskussionen.

Meiner Familie und meiner Freundin Valerie danke ich für ihre motivierenden Worte, ihre Unterstützung und die mir stets entgegengebrachte Geduld.

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie und Einführung	1
1.1	Aufbau von Borclustern.....	1
1.2	Ikosaedrische Borcluster	3
1.3	Derivate ikosaedrischer Borcluster	5
1.4	Goldverbindungen und Goldcluster	8
1.5	Zielsetzung.....	11
2	Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse	14
2.1	Quecksilber(II)-Komplexe mit undeca- und nicht-halogenierten Carba- <i>closo</i> -dodecaboranyl-Liganden	14
2.2	Kreuzkupplungsreaktionen vom Kumada-Typ mit ikosaedrischen <i>closo</i> -Borclustern.....	16
2.3	Gold(I)-Komplexe mit Carba- <i>closo</i> -dodecaboranylethinido-Liganden	19
3	Zusammenfassung und Ausblick	24
4	Literaturverzeichnis	32
5	Veröffentlichungen	37
5.1	Veröffentlichung I.	39
	Salts of the Lewis-Acidic Dianion $[\text{Hg}(\textit{closo}\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{F}_{11})_2]^{2-}$: Coordination of Acetonitrile and Water.	
5.2	Veröffentlichung II.	41
	Mercury(II) Complexes of the Carba- <i>closo</i> -dodecaboranyl Ligands $[\textit{closo}\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{X}_{11}]^{2-}$ (X = H, F, Cl, Br, I).	
5.3	Veröffentlichung III.	43
	Microwave-Assisted Kumada-Type Cross-Coupling Reactions of Iodinated Carba- <i>closo</i> -dodecaborate Anions.	
5.4	Veröffentlichung IV.	45
	Cesium and Tetrabutylammonium Salt of the Ethynyl- <i>closo</i> -dodecaborate Dianion.	
5.5	Veröffentlichung V.	47
	Tetraedrische Gold(I)-Cluster mit Carba- <i>closo</i> -dodecaboranylethinido-Liganden: $\{[12\text{-}(\text{R}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C}\text{-}\textit{closo}\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]_2\}$.	

1 Theorie und Einführung

1.1 Aufbau von Borclustern

Aufgrund der Dreiwertigkeit des Bors wird der Aufbau von Borwasserstoffverbindungen von 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen (2e-3c-Bindungen) bestimmt. Diese Art der Bindung führt bei BH-Verbindungen zur elektronischen Absättigung und Erfüllung der Oktettregel. Ferner ist dies die Ursache für den ungewöhnlichen dreidimensionalen Aufbau der höheren Borane, den Borclustern, bei denen zwischen den Boratomen 2e-3c-Bindungen vorliegen. Es wird zwischen geschlossenen (*closo*-), nestartigen (*nido*-), spinnennetzartigen (*arachno*-) und netzartigen (*hypho*-) Strukturen unterschieden. Bei einer vorgegebenen Summenformel wird die Clusterstruktur anhand der Wade-Regeln bestimmt.^[1] Einen Überblick über den strukturellen Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Clustertypen mit 4-12 Boratomen gibt die Abbildung 1.1.1.^[2]

In dieser Arbeit werden neue Derivate ikosaedrischer *closo*-Borcluster mit zwölf Atomen beschrieben. Es ergeben sich durch die Substitution keiner, einer oder zweier BH- durch CH-Einheiten insgesamt fünf isoelektronische Cluster: Das [*closo*-B₁₂H₁₂]²⁻-Dianion (*closo*-Dodecaboratanion), das [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻-Monoanion (Carba-*closo*-dodecaboratanion) und die drei Isomeren neutralen *closo*-C₂B₁₀H₁₂-Cluster, 1,2-, 1,7- und 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran beziehungsweise *ortho*-, *meta*- und *para*-Carboran. Die Strukturen der Cluster sind in Abbildung 1.1.2 wiedergegeben.

Eine interessante, auf der einzigartigen Bindungssituation der Borcluster beruhende Eigenschaft ist ihre 3D-Aromatizität. Diese σ -Aromatizität wurde seit Beginn der Untersuchung dieser Cluster postuliert und durch theoretische Rechnungen bestätigt.^[3-5] Diese wichtige Eigenschaft bestimmt das chemische Verhalten dieser Verbindungsklasse und ist der π -Aromatizität der Arene sehr ähnlich. Aufgrund dessen wurden eine Reihe von Arbeiten zur Aufklärung struktureller und elektronischer Verwandtschaften von aromatischen Verbindungen der im Periodensystem benachbarten Elemente Bor und Kohlenstoff durchgeführt.^[6, 7]

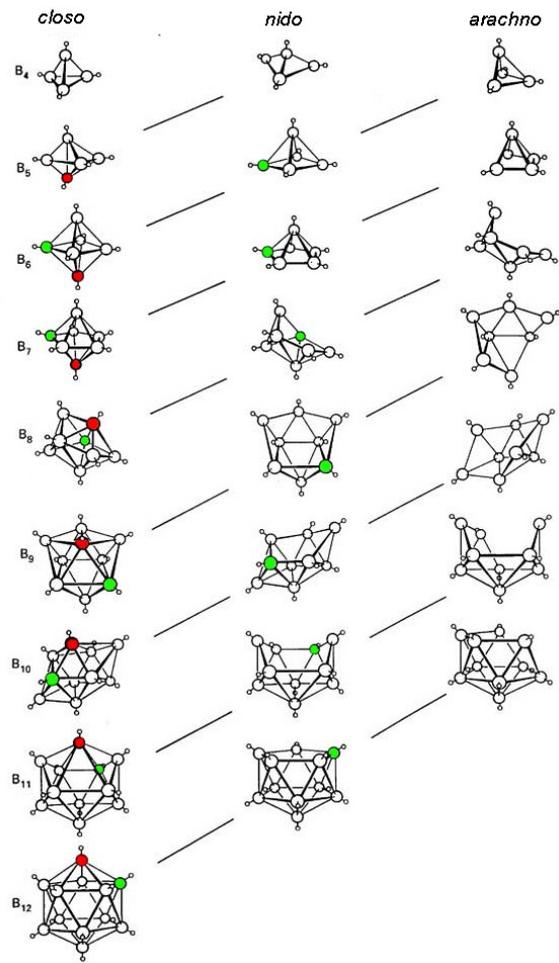


Abbildung 1.1.1: Struktureller Zusammenhang zwischen *closo*-, *nido*- und *arachno*-Clustern. Durch Entfernen der eingefärbten Atome (zuerst rot dann grün) aus den *closo*-Clustern werden die *nido*- und *arachno*-Cluster erhalten.^[2]

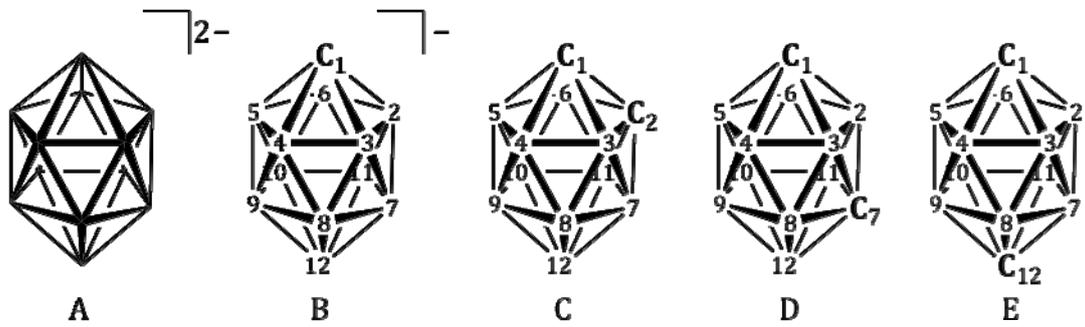


Abbildung 1.1.2: Strukturen der isoelektronischen Borcluster. A: Dodecaborat-Dianion ohne Nummerierung der Eckpunkte, weil alle Atome äquivalent sind. B: Carborat-Monoanion. C: *ortho*-Carboran, D: *meta*-Carboran, E: *para*-Carboran.

1.2 Ikosaedrische Borcluster

Die Chemie der ikosaedrischen Borcluster hat in den vergangenen Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung gewonnen.^[8] Aufgrund ihrer zum Benzol ähnlichen Größe, ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilitäten und der vielfältigen Funktionalisierbarkeit sind ikosaedrische Borcluster vielversprechende Baueinheiten für die Synthesechemie. Die ikosaedrischen $\{closo-B_{12}\}$ -, $\{closo-1-CB_{11}\}$ - und $\{closo-C_2B_{10}\}$ -Cluster finden vielseitige Anwendung in pharmazeutisch-medizinischen Anwendungen, als Liganden in der Übergangsmetallchemie, in der Katalyse und den Materialwissenschaften. Weiterhin werden einige ihrer Derivate als Anionen in Ionischen Flüssigkeiten, Materialien mit nicht-linearen optischen Eigenschaften, in Koordinationsnetzwerken sowie in der molekularen Selbstorganisation (self-assembly) erfolgreich eingesetzt.

Die 3D-Aromatizität der ikosaedrischen Borcluster ist ähnlich der 2D-Aromatizität des Benzolringes und verleiht ihnen eine außergewöhnlich hohe Stabilität.^[5, 8] Des Weiteren eröffnet die Aromatizität der Cluster in Verbindung mit der fast identischen Größe (Vergleich siehe Abbildung 1.2.1) der Cluster im Vergleich mit C_6 -Arenen bei vielen Stoffen die Möglichkeit der Substitution der aromatischen C_6 -Einheit gegen eine B_{12} -, CB_{11} - oder C_2B_{10} -Einheit.^[9] Dies wurde schon erfolgreich am Beispiel der Acetylsalicylsäure gezeigt.^[10] Hierbei wurde der Phenylring durch den *ortho*- C_2B_{10} -Baustein ausgetauscht. Das hergestellte so genannte „Asborin“ (in Anlehnung an den Handelsnamen „Aspirin“ der Bayer AG) zeigt ähnliche, zum Teil bessere pharmakologische Eigenschaften als sein Phenylanalogon.^[11]

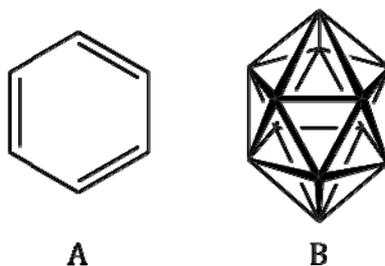


Abbildung 1.2.1: Größenvergleich zwischen Benzol (A) mit 280 pm C^1C^4 -Abstand und dem ikosaedrischen Dodecaboratcluster (B) mit 339 pm B^1B^{12} -Abstand (im Cäsium-Salz),^[12] Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Bor-Neutroneneinfangtherapie (englisch *Boron Neutron Capture Therapy, BNCT*) ist ein weiteres Gebiet in der Medizin, in dem Borcluster-Verbindungen verstärkt zum Einsatz kommen. Hier werden vor allem Derivate der neutralen *o*-Carborane (Neutralverbindung) und Dodecaborat-Anionen (zweifach negativ geladen) eingesetzt^[13-15] Bei dieser Krebstherapie werden mit dem ¹⁰B-Isotop angereicherte Clusterverbindungen in den Körper eines Patienten gebracht, die sich im vom Krebs befallenen Gewebe (Tumor) anreichern. Nach Beschuss des Tumors mit „heißen“ Neutronen wird Energie durch einen Kernspaltungsprozess freigesetzt und zerstört die vom Krebs befallenen Zellen. Diese freigesetzte Energie beschränkt sich nur auf den Radius einer Zelle, somit bleibt das vom Krebs nicht befallene umliegende Gewebe unbeschadet.^[16]

Obwohl schon erste Erfolge verzeichnet werden konnten, befindet sich diese Krebstherapie noch im Aufbaustadium. Es wird weiterhin nach Verbindungen gesucht, die vom menschlichen Organismus besser resorbiert werden und sich noch spezifischer im Krebsgewebe einlagern können. Es werden auch Verbindungen auf Basis des monoanionischen {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters diskutiert, weil dieser einen Kompromiss zwischen den vorwiegend eingesetzten neutralen und dianionischen Clustern darstellt und eventuell besser vom menschlichen Organismus resorbiert wird.^[8]

Neutrale Dicarba-*closo*-dodecaborane sind dafür bekannt, thermische Eigenschaften von Polymeren zu verbessern. So können diese Cluster als Vinylderivate in einer Homopolymerisation eingesetzt werden, oder beispielsweise mit Butadien co-polymerisiert werden.^[17] Des Weiteren sind Carboranpolyester und -polysiloxane bekannt.^[18, 19] Es wurde von borclusterhaltigen Präkursoren für Polyetherketone berichtet.^[20] Im Jahr 2003 wurde eine Arbeit zur Synthese von Carborazyklen veröffentlicht.^[21] Das *ortho*-Carboran bildet mit Quecksilber(II)-Kationen „antikronenartige“, zyklische Komplexe mit Lewis-sauren Eigenschaften.^[22] Das chemisch und thermisch stabile *para*-Carboran mit zwei Alkylgruppen an beiden Clusterkohlenstoffatomen konnte als verbrückender Ligand in Rutheniumkomplexen eingesetzt werden und die cyklovoltammetrischen Eigenschaften des Komplexes wurden untersucht.^[23]

Das wohl am meisten bekannte Einsatzgebiet der anionischen ikosaedrischen {*closo*-1-CB₁₁}-Cluster ist ihre Verwendung als schwachkoordinierende Anionen (englisch: *weakly coordinating anions (WCA)*). Das Stammanion, das Monocarba-*closo*-dodecaborat-Anion,

ist schwach koordinierend; allerdings sind seine teil- beziehungsweise perhalogenierten Derivate noch schwächer koordinierend und gleichzeitig oxidationsstabiler. Die bisher besten bekannten WCAs sind die $[1-R-closo-1-CB_{11}F_{11}]^-$ -Monoanionen ($R = Me, Et$),^[24] die sogar sehr reaktive Kationen wie das Trimethylsilylium stabilisieren (Struktur siehe Abbildung 1.2.2).^[25]

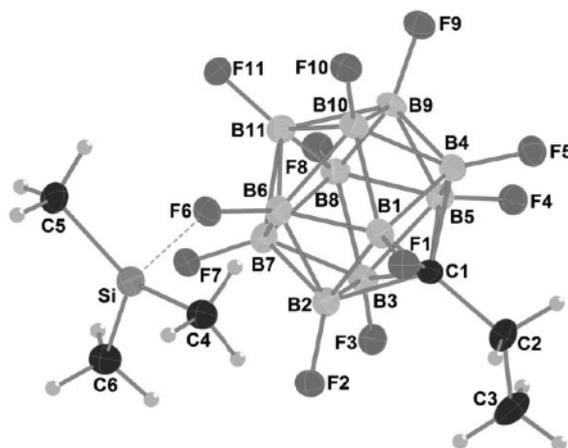


Abbildung 1.2.2: Eine Formeleinheit von $[Me_3Si][1-Et-closo-1-CB_{11}F_{11}]$ im Kristall.^[25]

Als neuere Klasse von schwachkoordinierenden Anionen werden auch die $\{closo-B_{12}\}$ -Cluster eingesetzt. Eine optimierte Synthesemethode für das $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Dianion^[26] sowie verbesserte Halogenierungsreaktionen, die eine saubere Perhalogenierung^[27, 28] des Clusters erlauben, haben einen leichteren Zugang zur Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindungsklasse eröffnet.

1.3 Derivate ikosaedrischer Borcluster

Die Funktionalisierung der neutralen Carborane wurde seit den frühen 60er Jahren stark vorangetrieben. Dies ist darin begründet, dass (i) einfache Synthesen zu diesen Clustern zur Verfügung standen und (ii) diese Verbindungen nach einer Deprotonierung an einem oder an beiden Kohlenstoffatomen des Clusters leicht weiter umgesetzt werden können. In den 80er Jahren wurde erstmals die selektive Funktionalisierung an den Boratomen mittels einer Kumada-Kreuzkupplung^[29, 30] an iodierten Carboranen beschrieben.^[31, 32] Als Katalysatoren beziehungsweise Präkatalysatoren kamen

Palladiumkomplexe mit Triphenylphosphanliganden zum Einsatz. Die Reaktionszeiten betragen nur wenige Stunden und die Ausbeuten sind oft größer als 50%.

Am dianionischen $\{closo-B_{12}\}$ -Cluster gestaltet sich die Funktionalisierung schwieriger. Zum einen erfolgt die Kreuzkupplungsreaktion nach Kumada bei dem zweifach negativ geladenen Cluster sehr viel langsamer als bei den isoelektronischen Neutralverbindungen; zum Anderen sind, aufgrund der Bildung des Nebenproduktes $[1-Ph_3P-closo-B_{12}H_{11}]^-$ durch die Substitution des Iods durch einen Triphenylphosphansubstituenten, die Ausbeuten niedriger.^[33, 34]

Der Verlauf der Kreuzkupplungsreaktionen vom Kumada-Typ am Carba-*closo*-dodecaborat-Anion ist zwischen dem am neutralen und am dianionischen Cluster einzuordnen. Die Reaktionszeiten sind in etwa so lang wie die des *closo*-Dodecaborat-Anions und die Ausbeuten sind ähnlich denen der neutralen Dicarba-*closo*-dodecaborane.^[35-39] Die Abbildung 1.3.1 zeigt die Struktur des Nebenproduktes 12- $Ph_3P-closo-1-CB_{11}H_{11}$, das, wie im Falle des dianionischen *closo*-Boratanions, gebildet wird.^[40]

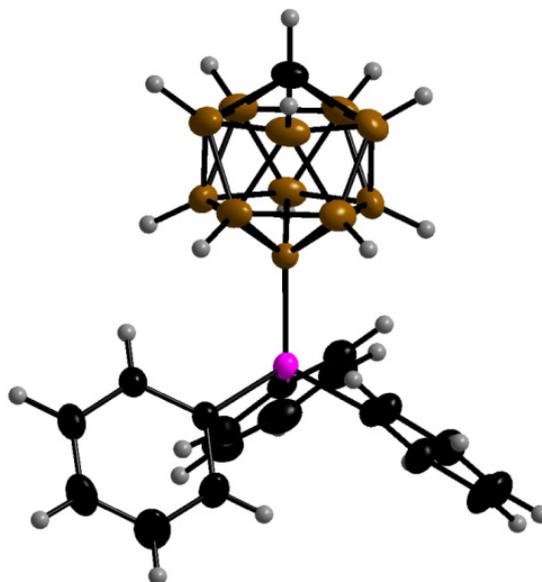


Abbildung 1.3.1: Struktur des neutralen 12- $Ph_3P-closo-1-CB_{11}H_{11}$ -Nebenproduktes aus der Pd-katalysierten Reaktion des $[12-I-closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ -Monoanions mit Triphenylphosphan.

Da bei Kumada-Kreuzkupplungen Grignard-Reagenzien eingesetzt werden, ist verständlich, dass an neutralen Dicarboranen der Austausch des Iods gegen einen organischen Rest, im Sinne einer nukleophilen Substitution, sehr schnell stattfindet. Die

einfach negative Ladung beim Carborat-Anion beziehungsweise die zweifach negative Ladung des Borat-Anions bewirken eine Verlangsamung der Iodsubstitution. Somit müssen hohe Überschüsse an Grignard-Reagenzien eingesetzt werden, um die Reaktion entsprechend zu beschleunigen.

Beim Carba-*closo*-dodecaborat-Anion kann auch eine selektive Funktionalisierung am Clusterkohlenstoff über eine Deprotonierung und anschließende Umsetzung mit einem Elektrophil durchgeführt werden. Diese Methode ist aufgrund ihrer Einfachheit sehr gut untersucht.^[8] Auf diese Weise wurde der monoanionische Cluster beispielsweise mit einer Carboxy-^[41] oder mit einer Cyanofunktion^[42] hergestellt.

Alle drei ikosaedrischen Cluster können, wie bereits erwähnt, an den BH-Einheiten Halogenierungsreaktionen unterworfen werden. Bei den neutralen Carboranen sind bisher Perchlor-^[43, 44] und Perfluorderivate^[45] über eine direkte Umsetzung mit dem entsprechenden elementaren Halogen in einem geeigneten Lösemittel erhalten worden. Das periodierte Derivat kann mit Iodmonochlorid in Trifluormethansulfonsäure für das 1,12-Isomer^[46] direkt und für das 1,2-Isomer^[47] ausgehend von 3,6-I₂-*closo*-1,2-C₂B₁₀H₁₀ hergestellt werden. Perbromierte {*closo*-C₂B₁₀}-Cluster sowie das decaiodierte 1,7-Isomer wurden bisher nicht beschrieben.

Die Reaktivität des *closo*-Dodecaborat-Anions ist aufgrund der zweifach negativen Ladung gegenüber Halogenen deutlich höher als bei den isoelektronischen neutralen Dicarboranen. Daher wurden schon 1964 Perhalogenierungsreaktionen am {*closo*-B₁₂}-Cluster beobachtet.^[27] Es wurden Dianionen der Zusammensetzung [*closo*-B₁₂X₁₂]²⁻ (X = Cl, Br, I) beschrieben. Die Perfluorierung erwies sich als schwieriger und wurde erst 2010 erfolgreich durchgeführt.^[28] Kürzlich wurde für das [*closo*-B₁₂Cl₁₂]²⁻-Anion eine verbesserte Synthesemethode veröffentlicht und die Nützlichkeit dieser Verbindung im Hinblick auf ihre Eigenschaften als WCA hin untersucht.^[26]

Das Carba-*closo*-dodecaborat-Anion befindet sich auch hinsichtlich seiner Reaktivität bei Perhalogenierungsreaktionen an BH-Eckpunkten zwischen den neutralen Käfigen und dem dianionischen Cluster. Die Perfluorierung läuft in wasserfreiem Fluorwasserstoff (*a*HF) mit elementarem Fluor ab.^[48] Das perchlorierte Carborat-Anion wird durch Reaktion von Chlor in Trifluormethansulfonsäure mit Alkalimetallsalzen des [*closo*-1-CB₁₁H₁₂]⁻ erhalten.^[49] Hierbei muss auf die Abwesenheit von Wasser geachtet werden, weil sonst unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Eine vor kurzen veröffentlichte

verbesserte Methode beschreibt die Herstellung von $[1\text{-H-closo-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ mit Antimonpentachlorid, das sowohl als Chlorierungsreagenz wie auch als Lösemittel dient.^[50] Bei Temperaturen von über 150 °C wird der elffach bromierte Cluster mit elementarem Brom in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und der periodierte Cluster mit Iodmonochlorid in Tetrachlorethan hergestellt.^[49]

Perhalogenierte und teilhalogenierte Monocarba-*closo*-dodecaborate gehören zu den schwachkoordinierenden Anionen mit den besten Eigenschaften. Sie besitzen aber noch ein saures Proton am Clusterkohlenstoff. Dadurch kann das $[\text{closo-1-CB}_{11}\text{X}_{11}]^{2-}$ -Dianion nach einer Deprotonierung über das freie Elektronenpaar an Übergangsmetallzentren koordiniert werden. Bis heute sind allerdings nur wenige Beispiele dafür bekannt.^[51-53] In Abbildung 1.3.2 sind die Komplexe mit Kupfer, Gold und Silber gezeigt.

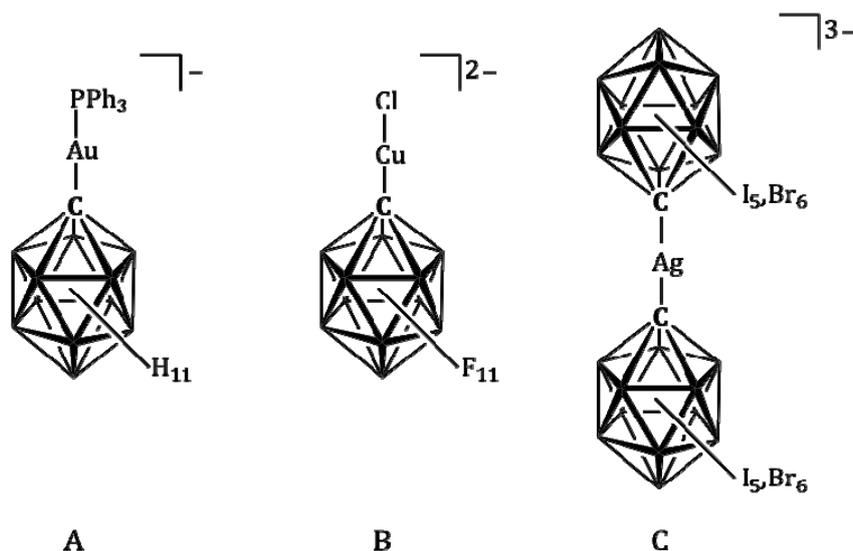
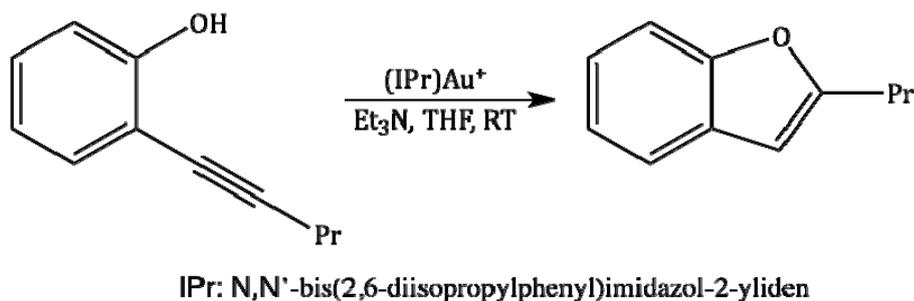


Abbildung 1.3.2: Bisher bekannte Übergangsmetallkomplexe mit A: Gold, B: Kupfer und C: Silber.

1.4 Goldverbindungen und Goldcluster

Die Untersuchung organometallischer Goldverbindungen hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Dies ist darin begründet, dass Gold in den Oxidationsstufen +I und +III katalytische Eigenschaften hinsichtlich einer C-C-, C-N- und C-O-Bindungsknüpfung aufweist.^[54] Hierbei werden C-C-Mehrfachbindungen durch eine π -Anlagerung des Goldatoms für den Angriff eines Nucleophils aktiviert. Es ist allerdings noch nicht abschließend geklärt, wie die aktiven Spezies beziehungsweise Intermediate aufgebaut sind.

Besonderes Interesse hat aktuell die Chemie des Goldes in Zusammenhang mit Alkinen geweckt. Es sind nicht nur die katalytischen Eigenschaften (siehe Reaktionsschema 1.4.1) des Zusammenspiels zwischen Gold(I)- und Gold(III)-Verbindungen und



Reaktionsschema 1.4.1: Gold(I)-katalysierte Ringschlussreaktion am in der 2-Position mit einer Alkynyl-Gruppe substituierten Phenol.^[55]

Alkinen,^[56] sondern auch die vorzugsweise lineare Koordination des Gold(I)-Kations in Kombination mit der stäbchenartigen Symmetrie der C–C-Dreifachbindung. Dies ist sehr attraktiv für den Einsatz solcher Gold-Alkin-Baueinheiten für molekulare Drähte, metallorganische oligomere und polymere Materialien mit interessanten optischen Eigenschaften.^[57-59]

Ein anderes untersuchtes Gebiet in der Chemie des Goldes ist die Clusterbildung dieses Edelmetalls. Von Gold(I)-Verbindungen der Zusammensetzung [LAuX] mit L als kleinen Liganden (beispielsweise CO oder Me₃P) und X als Halogeniden oder Pseudo-halogeniden ist bekannt, dass sie im Festkörper als Dimere, Trimere und Oligomere vorliegen.^[60] Dieses Verhalten ist auf das Phänomen der Aurophilie zurückzuführen, dieser Begriff wurde 1988 eingeführt.^[61] Dabei neigt Gold dazu, angehäuften in Clustern mit einer Oxidationsstufe zwischen 0 und +I aufzutreten. Es lassen sich beispielsweise Goldcluster unterschiedlicher Größe, üblicherweise aus einem Gold(I)- oder Gold(III)-Vorläufer durch nasschemische Reduktion, synthetisieren.^[62] Bisher wurden auf diese Weise Goldcluster, bestehend aus 4 bis 13 Goldatomen, hergestellt.^[63, 64] Darüber hinaus sind heteroatomare Gold(I)-Komplexe bekannt, wobei Goldatome um ein Heteroatom koordiniert sind. Es wurden Komplexe mit Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor und anderen Elementen als Heteroatom hergestellt.^[65-70] Es wurden auch hypervalente Koordinationen beispielsweise im Falle des Kohlenstoffs beobachtet. Es sind Komplexe mit vier-, fünf- und sechsfach koordiniertem C-Atomen bekannt, indem tetraedrische,

trigonal-bipyramidale und oktaedrische Strukturen ausgebildet werden (Beispiel siehe Abbildung 1.4.1).^[71, 72]

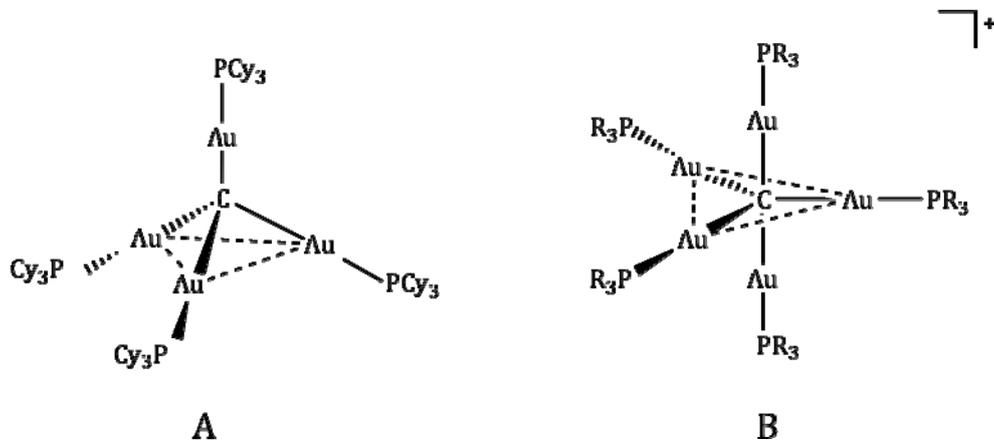


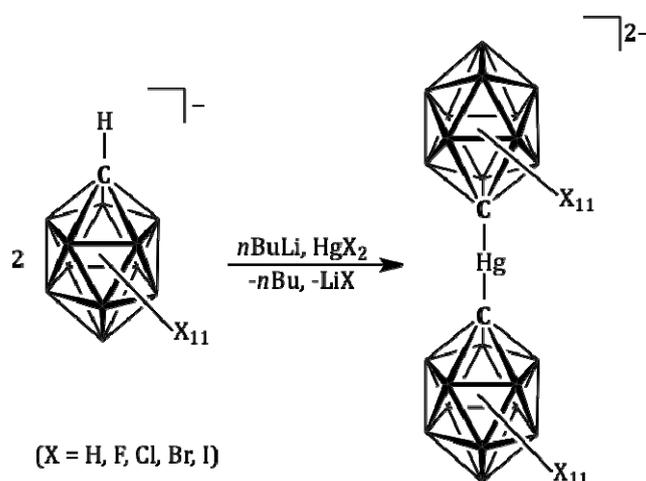
Abbildung 1.4.1: Kohlenstoff zentrierte Gold(I)-Komplexe mit tetraedrischer (A) und hypervalenter trigonal-bipyramidalen (B) Koordination.

Bis heute ist jedoch nur wenig über Gold(I)-Cluster ohne eingeschlossene Heteroatome bekannt. Es finden sich zwar im Festkörper Dimere mit tetraedrischer Anordnungen von Gold(I)-Atomen beziehungsweise Dimere von Bis[(triphenylphosphin)gold(I)]halonium-Kationen mit verzerrt tetraedrischem Aufbau, allerdings dissoziieren diese in Lösung.^[73, 74]

1.5 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Weiterentwicklung der Chemie der ikosaedrischen Borcluster in den drei Teilgebieten: I. Übergangsmetallkomplexe mit Carboranyl-Liganden mit einer Metall-Clusterkohlenstoff- σ -Bindung, II. Die selektive Funktionalisierung an den Boratomen der Cluster und III. Gold(I)-Komplexe mit dem $[12\text{-C}\square\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Liganden.

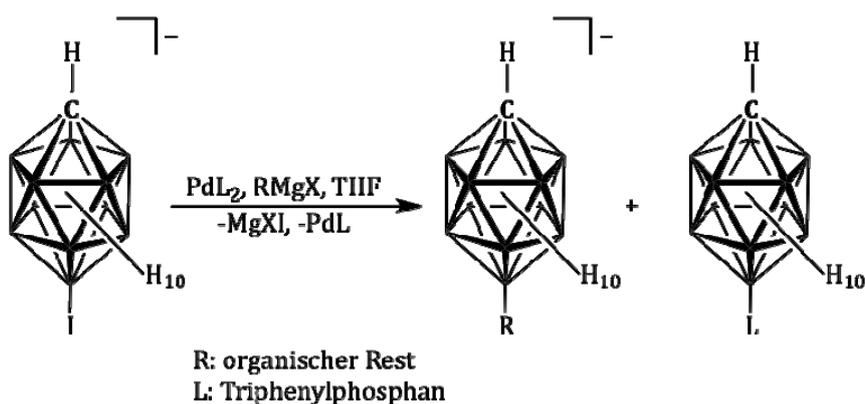
Im ersten Teil sollen Quecksilber(II)-Komplexe mit undecahalogenierten Carba-*closo*-dodecaboranyl-Liganden ähnlich zu den in der Einleitung beschriebenen Gold(I)-, Silber(I)- und Kupfer(II)-Komplexen^[51-53] synthetisiert werden um erstmals die Eigenschaften solcher Komplexe zu untersuchen und systematisch zu vergleichen. Ein möglicher Syntheseweg startet mit der Deprotonierung des Clusters mit *n*-Butyllithium, so wie es für das Beispiel des anionischen Komplexes $[1\text{-Ph}_3\text{PAu-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ beschrieben wurde.^[51] Im zweiten Schritt wird ein Quecksilber(II)-Chlorid dazugegeben, in Analogie zu der Herstellung „antikronenartiger“ Komplexe mit dem *ortho*-Carboranyl-Liganden ausgehend von HgCl_2 .^[22] Eine mögliche Reaktion ist im Schema 1.5.1 gezeigt.



Reaktionsschema 1.5.1: Mögliche Umsetzung der per- und des nicht halogenierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anions mit einem Hg(II) -Salz nach Deprotonierung mit *n*Butyllithium.

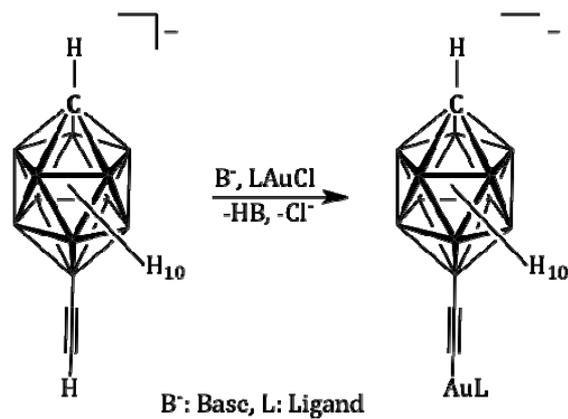
Die Erweiterung der Einsetzbarkeit der Pd-katalysierten Kreuzkupplung vom Kumada-Typ für die Funktionalisierung des $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Clusters an einem der Bor-Atome aufbauend auf den Ergebnissen vorhergehender Studien^[40, 75] ist das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit. So sollen weitere Ethynyl-derivate des Carba-*closo*-dodecaborat-

Anions sowie Phenyl-, Alkyl- und Vinylspezies synthetisiert werden, um das Feld der funktionalisierten borclusterhaltigen Verbindungen zu erweitern. Eine Verbesserung scheint beispielsweise durch eine Mikrowellen-unterstützte Reaktion möglich. In der organischen Chemie wird die Mikrowellenstrahlung seit den 1980er Jahren eingesetzt^[76] und seit der Jahrtausendwende auch für die Durchführung Metallkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen genutzt.^[77-79] Oft werden drastisch verkürzte Reaktionszeiten möglich. Aus diesem Grund sollen auch Kumada-Kreuzkupplungsreaktionen mit iodierten Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen und dem iodierten *closo*-Dodecaborat-Anion Mikrowellen-unterstützt durchgeführt werden. In Reaktionsschema 1.5.2 ist exemplarisch die Umsetzung des Anions $[12\text{-I-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ zu einem funktionalisierten Borcluster mit einem organischen Rest und einem neutralen Nebenprodukt gezeigt.



Reaktionsschema 1.5.2: Schematische Darstellung einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion; Substitution des Iods durch einen organischen Rest (R) beziehungsweise Triphenylphosphan (L).

Das dritte Themengebiet der vorliegenden Arbeit ist die Studie der Koordination des aus dem Ethinyl-Derivat $[12\text{-HC}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ^[40] zugänglichen Ethinido-Liganden an Phosphangold(I)-Fragmente, wie im Reaktionsschema 1.5.3 gezeigt.



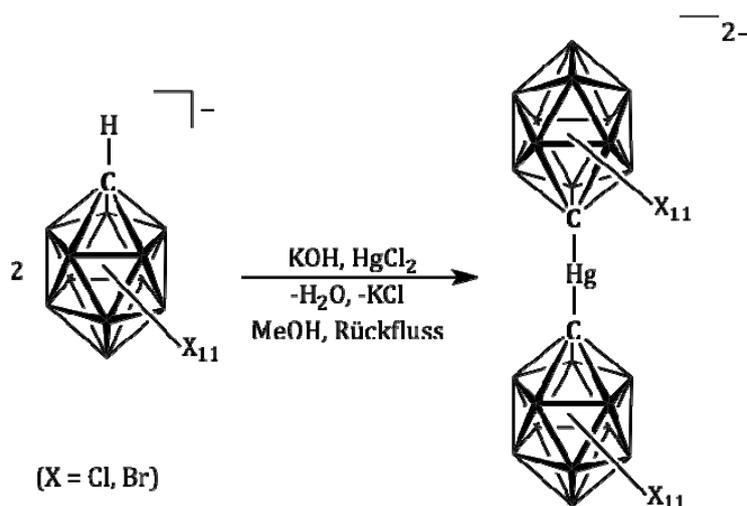
Reaktionsschema 1.5.3: Koordination von $[12\text{-C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ an ein Gold(I)-Fragment.

Es sollen erste Komplexe mit dem bisher nicht untersuchten Liganden, dessen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit aufgrund des einfach negativ geladenen Clusters relativ elektronenreich ist, hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht werden. So soll zum Beispiel die Frage der Stabilität solcher Komplexe geklärt werden, da an Gold(I)-Fragmente, wie in der Einleitung erwähnt, $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten für Additionsreaktion von Nucleophilen aktivieren können.^[56]

2 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse

2.1 Quecksilber(II)-Komplexe mit undeca- und nicht-halogenierten Carba-*closo*-dodecaboranyl-Liganden

In den beiden Veröffentlichungen I und II werden die Komplexe des Quecksilber(II)-Kations beziehungsweise des Phenylquecksilber(II)-Kations mit einem oder zwei Carba-*closo*-dodecaboranyl-Liganden beschrieben. Dazu wurden unter anderem homoleptische Komplexe mit zwei Clusterliganden, unter inerten Bedingungen über eine Deprotonierung des Clusterkohlenstoffs mit *n*Butyllithium und eine Umsetzung des so erhaltenen Dianions mit gelöstem HgCl_2 hergestellt und nach wässriger Aufarbeitung in Form ihrer $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ - oder Cs^+ -Salze isoliert. Für die dianionischen Komplexe $[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{X}_{11})_2]^{2-}$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br konnte ein alternativer Syntheseweg angewendet werden. Hierbei wurden die Cluster zusammen mit HgCl_2 und KOH in Methanol gelöst und unter Rückfluss an der Luft umgesetzt und nach wässriger Aufarbeitung wurden die entsprechenden Salze erhalten (siehe Reaktionsschema 2.1.1).



Reaktionsschema 2.1.1: Herstellung der Perchloro- und Perbromokomplexe in einer *in-situ* Reaktion mit KOH und HgCl_2 in siedendem Methanol.

Es ist allerdings nicht gelungen, den homoleptischen Komplex mit zwei periodierten Carboranyl-Liganden $[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{I}_{11})_2]^{2-}$ zu isolieren, obwohl massenspektrometrische Untersuchungen die Existenz eines solchen Komplexes belegen. Darüberhinaus wurden heteroleptische Komplexe mit Phenylquecksilberchlorid zu Vergleichszwecken

hergestellt. Hierbei gelang es Komplexe sowohl mit dem Stammcarborat-Cluster als auch mit allen perhalogenierten Clustern $[\text{CB}_{11}\text{X}_{11}]^{2-}$ mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und I herzustellen.

Über die meisten Ergebnisse zu den $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salzen des heteroleptischen $[\text{Ph-Hg-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ und des homoleptischen $[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{F}_{11})_2]^{2-}$ -Komplexes wurde in einer Kurzveröffentlichung separat berichtet. Der perfluorierte Ligand $[\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]^{2-}$ zeigt in der Reihe der perhalogenierten Carboranyl-Liganden ein außergewöhnliches Verhalten. So koordiniert der dianionische $[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{F}_{11})_2]^{2-}$ -Komplex, bedingt durch den Lewis-aciden Charakter des Hg^{II} -Zentrums, als einziger einen weiteren Liganden. Ungewöhnliche Eigenschaften der perfluorierter Carboratcluster sind aus früheren Arbeiten^[42, 80] bekannt und die hier diskutierten Ergebnisse bestätigen das außergewöhnliche Verhalten.

Der $[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{F}_{11})_2]^{2-}$ -Komplex kristallisiert aus Acetonitril mit einem CH_3CN -Molekül, das an das Hg -Atom koordiniert ist. Aus Aceton, das geringe Mengen von Wasser enthält, kristallisiert es mit einem halben Wassermolekül pro Formeleinheit. Dieses Wassermolekül ist zwischen zwei Hg -Komplexen eingeschlossen (siehe Abbildung 2.1.1), es wurden zwei Positionen für das H_2O -Molekül gefunden, eine mit 70 %-iger und die andere mit 30 %-iger Besetzung.

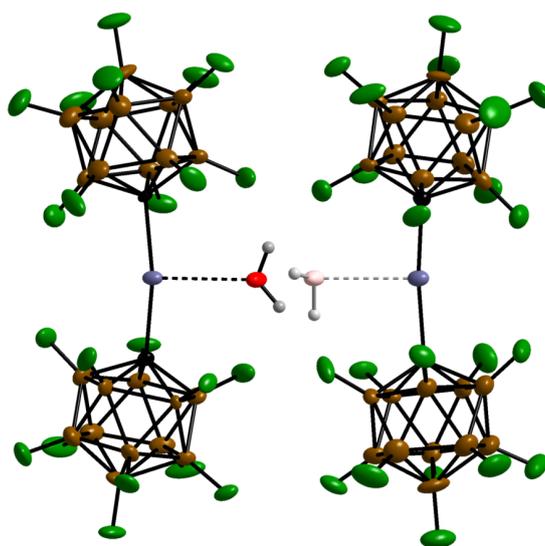


Abbildung 2.1.1: Ein Wassermolekül eingeschlossen zwischen zwei $[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{F}_{11})_2]^{2-}$ -Einheiten im Kristall von $\{[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{F}_{11})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}$.

Dieses Verhalten ähnelt dem Lewis-sauren Charakter der „antikronenartigen“ Quecksilberkomplexe mit dem *ortho*-Carboranyl-Liganden. Bemerkenswert ist, dass

obwohl dieser Komplex ein Dianion ist, trotzdem seine Lewis-Acidität ausreicht, um ein weiteres Molekül zu koordinieren. Sowohl der Komplex mit nur einem perfluorierten Cluster und einem Phenylring am Hg-Atom als auch alle anderen hergestellten homo- und heteroleptischen Komplexe zeigen kein solches Verhalten hinsichtlich einer Anlagerung von weiteren Liganden.

Alle hergestellten und in beiden Veröffentlichungen präsentierten Komplexe haben sehr gute chemische und thermischen Stabilitätseigenschaften. Die $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salze lassen sich in $\text{H}^+(\text{solvent})$ -Spezies überführen und anschließend als Cs^+ -Salze isolieren. Sowohl die Tetraethylammonium- als auch die Cäsiumsalze sind bis über 200 °C stabil. In Tabelle 2.1.1 sind die synthetisierten Komplexe zusammengefasst.

Tabelle 2.1.1: Zusammenstellung der hergestellten Hg(II)-Komplexe mit $[\text{CB}_{11}\text{X}_{11}]^{2-}$ -Liganden.

	$[\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$	$[\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]^{2-}$	$[\text{CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^{2-}$	$[\text{CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{2-}$	$[\text{CB}_{11}\text{I}_{11}]^{2-}$
PhHgCl	$[\text{PhHgCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	$[\text{PhHgCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$	$[\text{PhHgCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$	$[\text{PhHgCB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$	$[\text{PhHgCB}_{11}\text{I}_{11}]^-$
HgCl₂	$[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{11})_2]^{2-}$	$[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{F}_{11})_2]^{2-}$	$[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{Cl}_{11})_2]^{2-}$	$[\text{Hg}(\text{CB}_{11}\text{Br}_{11})_2]^{2-}$	-

2.2 Kreuzkupplungsreaktionen vom Kumada-Typ mit ikosaedrischen closo-Borclustern

Es wurden Mikrowellen-unterstützte Kumada-Kreuzkupplungsreaktionen mit unterschiedlichen Grignard-Reagenzien, ausgehend vom $[12\text{-I-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ durchgeführt und in der zur Publikation eingereichten Veröffentlichung III (siehe Anhang) wurden die Ergebnisse beschrieben. Des Weiteren wurde ergänzend zu früheren Arbeiten^[40, 81] die unter konventionellen Bedingungen („Ölbad“) bekannte, aber in keinem wissenschaftlichen Magazin veröffentlichte, Kumada-Kreuzkupplungsreaktion des $[1\text{-I-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anions mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMgBr}$ und $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ zu $[1\text{-HC}\equiv\text{C-closo-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ optimiert. Auch hier konnten wesentliche Verbesserungen durch eine Mikrowellen-unterstützte Reaktion erzielt werden. Diese Ergebnisse sind in der Veröffentlichung IV, die zur Publikation angenommen ist zusammengestellt.

Die Tabelle 2.2.1 gibt einen Überblick über die hergestellten Derivate des {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters. Es wurden sowohl einfach substituierte Verbindungen in den Positionen 7 oder 12 als auch in beiden Positionen funktionalisierte Cluster synthetisiert. Durch den Einsatz der Mikrowelle wurden nicht nur die Reaktionszeiten drastisch verkürzt, es konnte auch eine Verringerung des eingesetzten Grignard-Reagenzes, des Lösemittels THF und des Katalysators erzielt werden. Die Tabelle 2.2.2 zeigt repräsentativ am Beispiel der Kreuzkupplungsreaktion des monoiodierten {*closo*-1-CB₁₁}-Clusters mit dem Me₃SiC≡CMgBr den Vorteil der Mikrowellen-unterstützten gegenüber einer klassischen Reaktionsführung.

Tabelle 2.2.1: Zusammenstellung der in Veröffentlichung III beschriebenen Verbindungen.

12-Alkine-	12-Hal-7-R-	12-R-	andere
Me ₃ SiC≡C-	12-F-7-HC≡C-	Ph-	1-Me-12-HC≡C-
HC≡C-	12-Cl-7-(4-HC≡C-C ₆ H ₄)-	trans- CH ₃ CH=CH-	1-Ph-12- Me ₃ SiC≡C-
Et ₃ SiC≡C-	12-Cl-7-HC≡C-	CH ₂ =CHCH ₂ -	12-Ph ₃ P-
<i>i</i> Pr ₃ SiC≡C-	12-Br-7-HC≡C-	4-HC≡C-C ₆ H ₄ -	7,12-(HC≡C) ₂ -
<i>n</i> C ₄ H ₉ C≡C-		Et-	
PhC≡C-		Me ₃ SiCH ₂ -	
H ₂ C=(Me)CC≡C-		4-MeO-C ₆ H ₄ -	
		4-Me ₃ Si-C ₆ H ₄ -	

Durch die Variation der eingesetzten Menge des Katalysators können Reaktionszeiten beeinflusst werden. Die Menge des Nebenproduktes 12-Ph₃P-*closo*-1-CB₁₁H₁₁ wird bei der Mikrowellen-unterstützten Reaktion signifikant herabgesetzt.

Tabelle 2.2.2: Vergleich zwischen klassischer Heizmethode und dem Einsatz einer Mikrowelle.

	T	Me ₃ SiCCMgBr	Kat.	t	Ausbeute	NP
Ölbad	60 °C	14 Äq.	30 mol-%	240 h	55 %	10 %
MW	55 °C	2 Äq.	2 mol-%	3 h	85 %	[< 1 %] ^a
MW	55 °C	2 Äq.	3 mol-%	1 h	85 %	[< 1 %] ^a

Kat. - [PdCl₂(PPh₃)₂]; t – Reaktionszeit; NP – Nebenprodukt; MW – Mikrowelle; Äq. – Äquivalente; ^a – NMR-spektroskopisch

Erschien bisher die Synthese des Ethinyl-*closo*-dodecaborat-Anions [HC≡C-*closo*-B₁₂H₁₁]²⁻ aufgrund der niedrigen Ausbeute und einer umständlichen Aufarbeitung nicht praktikabel, so konnte durch den Einsatz der Mikrowelle und eine optimierte Aufarbeitung eine effiziente Synthese entwickelt werden. Dadurch ist der Zugang zu Salzen mit diesem Dianion leichter geworden, sodass ihre Eigenschaften untersucht und die Struktur aufgeklärt werden konnten. Insgesamt wurde die Ausbeute von 14 % auf 76 % verbessert. Die Reaktionszeit wurde von 48 Stunden, hierbei wurde die Reaktion in Dioxan unter Rückfluss durchgeführt, auf 18 Stunden in THF herabgesenkt. Damit wurde die Reihe der Monoethinylderivate ikosaedrischer Cluster vervollständigt und ihre Eigenschaften konnten verglichen werden. Die Strukturen der drei Cluster mit Ethinylgruppen sind in Abbildung 2.2.1 gezeigt.

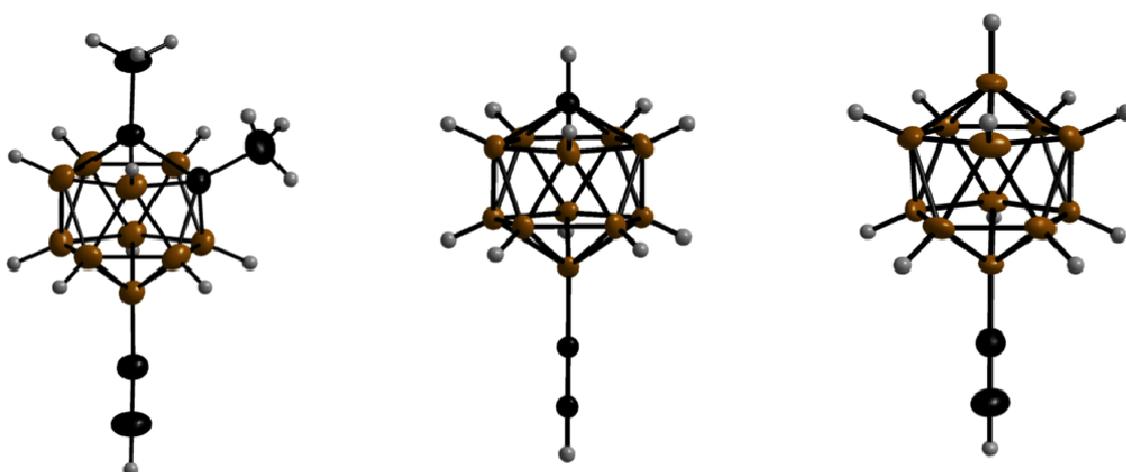
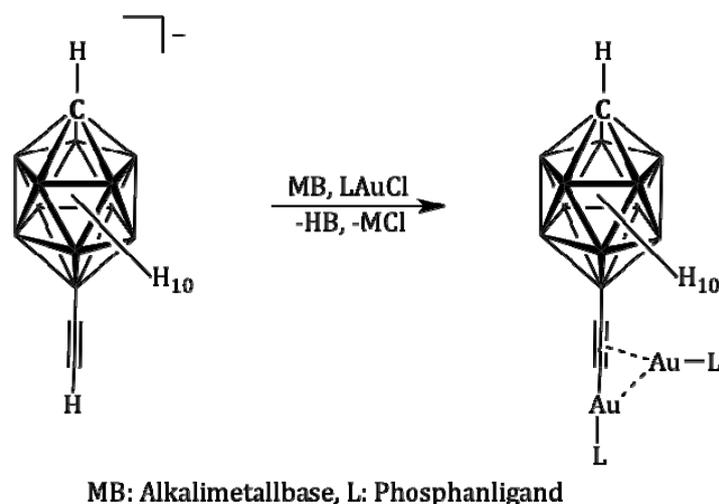


Abbildung 2.2.1: Strukturen der Monoethinylderivate der ikosaedrischen Cluster in den Einkristallen: Dimethyl-*ortho*-Carboran (links), Carborat (Mitte) und Borat (rechts).

Mit den zwei Arbeiten, Veröffentlichung III und IV, um die Mikrowellen-unterstützte Kumada-Kreuzkupplungsreaktion am Carba-*closo*-dodecaborat- und am *closo*-Dodecaborat-Anion wurde der Vorteil des Einsatzes einer Mikrowelle gegenüber klassischen Heizmethoden überzeugend zum Ausdruck gebracht. Mit diesen Veröffentlichungen wurde zum ersten Mal die Verwendung dieser alternativen Reaktionsführung bei Kreuzkupplungsreaktionen an iodierten Borclustern beschrieben und ein leichter Zugang zu funktionalisierten Carbaborclustern eröffnet.

2.3 Gold(I)-Komplexe mit Carba-*closo*-dodecaboranylethinidoliganden

Durch die Umsetzung des Ethynylcarba-*closo*-dodecaboran-Clusters mit Trialkylphosphangoldchloriden in Anwesenheit einer Alkalimetallbase in THF werden dinukleare Gold(I)-Komplexe erhalten (siehe Reaktionsschema 2.3.1). Die Ergebnisse wurden in einer Publikation (V) gesammelt.



Reaktionsschema 2.3.1: Bildung des neutralen zweikernigen Komplexes $12-(R_3PAu)_2-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}$ mit Trialkylphosphan-Goldchlorid via Alkalimetallbase.

Interessanterweise ist die Produktbildung von der Stöchiometrie der eingesetzten Edukte unabhängig. Das heißt auch bei der Reaktion des Clusters mit dem Gold(I)-Chlorid im Verhältnis 1:1 führt zur Bildung von $12-(R_3PAu)_2-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}$ (50%) und das restliche Edukt $[12-HC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ (50%) kann zurückgewonnen

werden. Diese Reaktion ist überraschend, kann aber durch eine Salzeliminierung des Alkalimetallchlorids aus dem Goldchlorid erklärt werden. Zwei gebildete R_3PAu^+ -Fragmente koordinieren dabei an eine $C\equiv C$ -Gruppe des Clusters. Es findet die Koordination der beiden Goldphosphanfragmente durch eine σ -Koordination des einen und eine π -Koordination des anderen statt, was aus den Kristallstrukturen der jeweiligen Verbindungen hervorgeht (siehe Abbildung 2.3.1).

^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen keinen Unterschied der beiden Phosphorkerne in Lösung, sodass die Signale im NMR-Spektrum zusammenfallen. Wahrscheinlich findet eine schnelle Äquilibration des Moleküls in Lösung statt, die für die NMR-Zeitskala zu schnell ist. Hierbei ist anzunehmen, dass die beiden Goldphosphan-Fragmente des zweikernigen Komplexes schnell zwischen der σ - und der π -Koordination wechseln. Tieftemperatur-NMR-Messungen bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen keine Veränderung dieses Verhaltens.

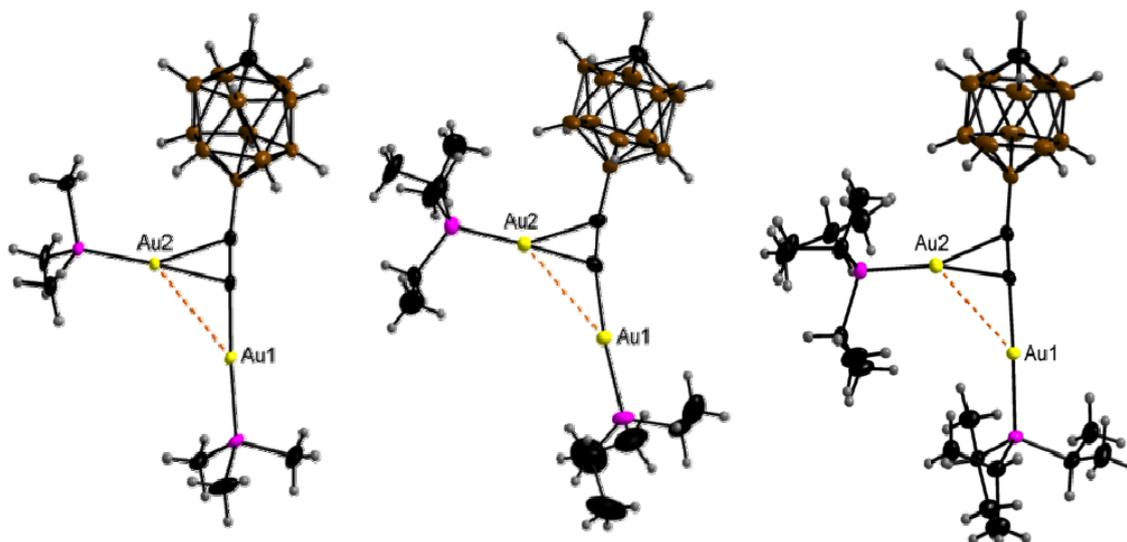


Abbildung 2.3.1: Strukturen der $[12-(R_3PAu)_2-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]$ -Komplexe mit $R = Me, Et$ und iPr aus Beugungsexperimenten an Einkristallen.

Die Koordination zweier Goldphosphanfragmente ist auf aurophile Wechselwirkung zurückzuführen, was durch die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen deutlich wird. Dabei ist das π -koordinierte Goldatom nicht symmetrisch an die $C\equiv C$ -Dreifachbindung gebunden, sondern in Richtung des σ -koordinierten Goldatoms verschoben. Dieser Sachverhalt ist auch im Reaktionsschema 5 angedeutet. Des Weiteren sind neben der

intramolekularen aurophilen Wechselwirkung bei den Komplexen mit den kleineren Trimethyl- und Triethylphosphan-Liganden auch intermolekulare aurophile Wechselwirkungen vorhanden. Bei den beiden Komplexen werden aus zwei $12-(R_3PAu)_2-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}$ -Einheiten ($R = Me, Et$) Dimere gebildet, in denen die Goldatome eine verzerrt-tetraedrische Anordnung annehmen (siehe Abbildung 2.3.2). Der dimere Komplex mit Trimethylphosphanliganden bleibt auch in Lösung erhalten, während der Komplex mit Triethylphosphan-Liganden in Lösung bei Raumtemperatur teilweise dissoziiert. Der Dissoziationsgrad kann durch die Temperatur der Lösung gesteuert werden. Abbildung 2.3.3 zeigt das Gleichgewicht der monomeren und der dimeren Einheiten bei einer Temperatur von 25 °C. Die Komplexe mit Tri-*iso*-propyl- und Tri-*tert*-butylphosphanliganden liegen sowohl im Festkörper als auch in Lösung als Monomere vor.

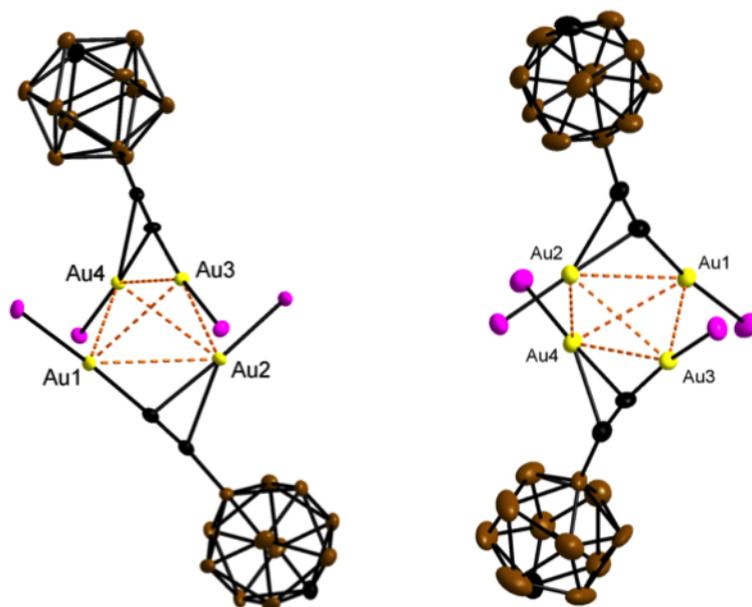


Abbildung 2.3.2: Dimere Einheiten der $12-(R_3PAu)_2-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}$ -Komplexe mit $R = Me$ (links) und Et (rechts), Alkylgruppen der Phosphanliganden sind nicht dargestellt.

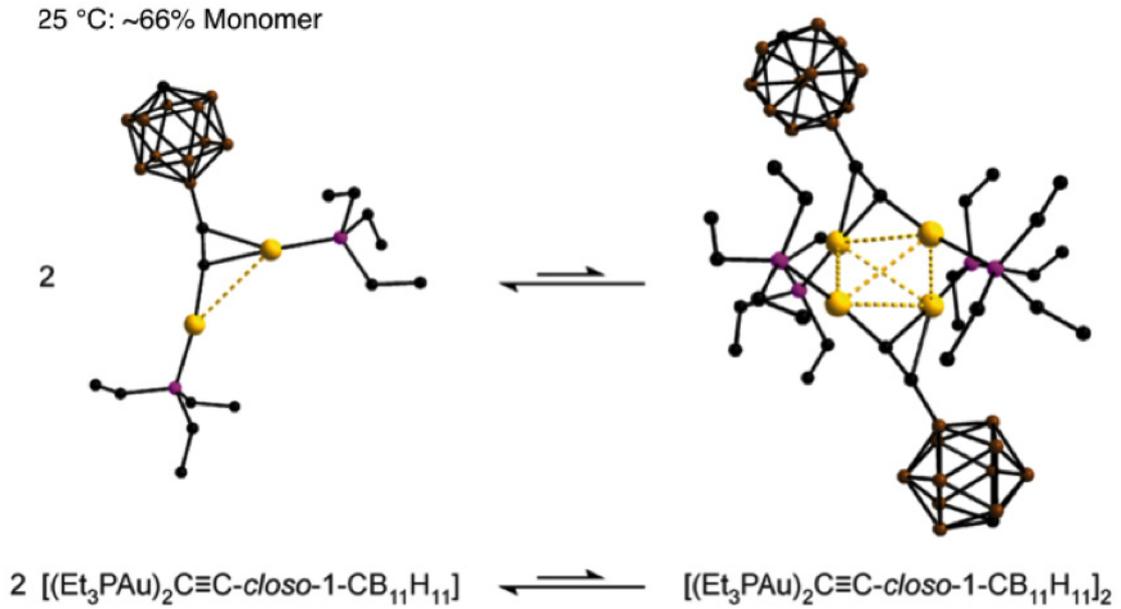
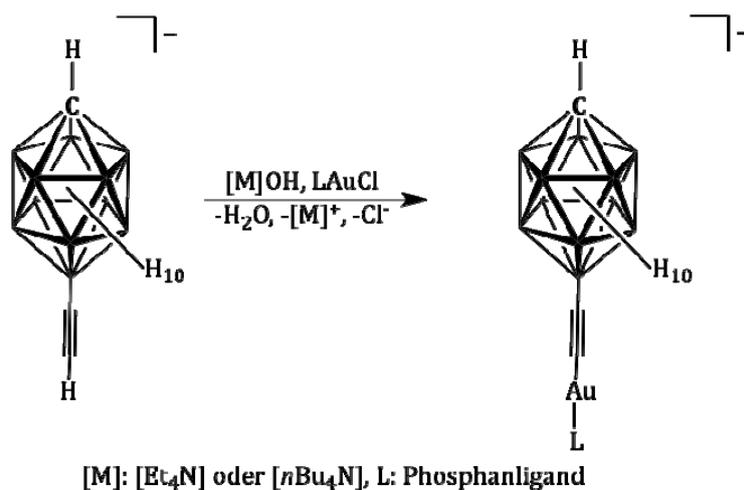


Abbildung 2.3.3: Gleichgewicht des 12-(Et_3PAu)₂-C≡C-*closo*-1- $CB_{11}H_{11}$ -Komplexes bei 25 °C in Lösung.

Einkernige Komplexe werden, wie in Reaktionsschema 2.3.2 gezeigt, durch die Umsetzung des nBu_4N^+ - oder Et_4N^+ -Salzes des $[12-HC\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]^-$ -Anions mit R_3PAuCl unter Verwendung von Basen mit schwachkoordinierenden Kationen wie $[Et_4N]OH$ oder $[nBu_4N]OH$ hergestellt. Hierbei wird die Salzeliminierung des Chlorids unterdrückt.



Reaktionsschema 2.3.2: Synthese des einkernigen Gold(I)-Komplexes mit einem Carba-*closo*-dodecaboranylethinido-Liganden.

Die hergestellten zweikernigen Gold(I)-Komplexe sind luftstabil und weisen eine thermische Stabilität bis 200 °C auf. In Lösung zersetzen sie sich langsam unter Bildung elementaren Golds. Der Nachweis des Vorliegens des $\{12-(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{-C}\square\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2$ -Komplexes als Dimer in Lösung wurde über NMR-Diffusionsexperimente und zur Dissoziation des $\{12-(\text{Et}_3\text{PAu})_2\text{-C}\square\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2$ -Komplexes über dynamische NMR- und ebenfalls NMR-Diffusionsexperimente erbracht.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit gibt einen vertieften Einblick in die Chemie funktionalisierter ikosaedrischer Borcluster und ihrer Koordinationschemie. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich in drei Teilbereiche gliedern:

- I. Quecksilber(II)-Komplexe mit perhalogenierten und nicht halogenierten Carboranyl-Liganden mit einer Metall-Clusterkohlenstoff- σ -Bindung,
- II. die selektive Funktionalisierung an ein oder zwei Boratomen des $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Clusters und einem Boratom des $\{closo-B_{12}\}$ -Clusters durch die Mikrowellen-unterstützte Kumada-Kreuzkupplungsreaktion und
- III. ein- und zweikernige Gold(I)-Komplexe mit dem $[12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]^{2-}$ -Liganden.

Im Rahmen des ersten Teilprojekts konnten zwei Serien von Quecksilber(II)-Komplexen mit Carba-*closo*-dodecaboranyl-Liganden hergestellt werden, $[Hg(CB_{11}X_{11})]^{2-}$ mit X = H, F, Cl, Br und $[PhHg(CB_{11}X_{11})]^{-}$ mit X = H, F, Cl, Br, I. Diese anionischen Komplexe wurden als thermisch äußerst stabile Cs^{+} oder $[Et_4N]^{+}$ -Salze isoliert und ihre spektroskopischen und teilweise auch strukturellen Eigenschaften charakterisiert. An das Lewis-azide Quecksilberatom des zweifach negativ geladenen Komplexes mit dem perfluorierten Carboranyl-Liganden $[Hg(CB_{11}F_{11})]^{2-}$ koordiniert ein dritter Ligand, wie am Beispiel der Komplexe mit Acetonitril und Wasser gezeigt. Für keinen der weiteren Komplexe wurde ein analoges Verhalten beobachtet. Dies ist ein weiteres Beispiel für die ungewöhnlichen Eigenschaften hochfluorierter $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Cluster.

Für die Verwendung funktionalisierter Borcluster ist die Entwicklung selektiver Synthesewege zu solchen Clustern notwendig. Im zweiten Teilprojekt dieser Arbeit ist es gelungen durch die erstmalige Verwendung einer Mikrowellen-unterstützten Kreuzkupplungsreaktion vom Kumada-Typ $\{closo-1-CB_{11}\}$ - und $\{closo-B_{12}\}$ -Derivate mit einer und im Fall des $\{closo-1-CB_{11}\}$ -Clusters auch mit zwei Ethinyl-Gruppen in kurzen Reaktionszeiten und hohen Ausbeuten zu erhalten. Diese Synthesemethode wurde im Fall des Carba-*closo*-dodecabor-Clusters auch auf weitere funktionelle Gruppe erweitert. So dass Salze der entsprechenden Anionen nunmehr in Mengen zugänglich sind, die die umfangreiche Studie ihrer Eigenschaften zulässt.

Ein Beispiel für die Verwendung dieser funktionalisierten Cluster ist der Einsatz des Carba-*closo*-dodecaboranylethinido-Liganden $[\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ in der Gold(I)-Chemie. So wurden sowohl ein- als auch zweikernige Gold(I)-Komplexe $[\text{12-R}_3\text{PAu-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ und $[\text{12-(R}_3\text{PAu)}_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]_2$ erhalten. Die ungewöhnliche leichte Bildung der zweikernigen Komplexe ist auf den Einfluss des Clusters zurückzuführen. Durch intramolekulare aurophile Wechselwirkungen dimerisieren die dinuklearen Komplexe mit den kleinen Phosphanliganden Me_3P und Et_3P zu tetranuklearen Gold(I)-Clustern.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen in Zukunft die Grundlage für die Anwendung der funktionalisierten Borcluster für den Aufbau metallorganischer Netzwerke (englisch MOFs = metal organic frameworks) bilden. So können dimere $\{\text{12-(R}_3\text{PAu)}_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2$ -Einheiten mit $\text{R} = \text{Me}$ und Et über organische sowie metallorganische Verbundeinheiten (Linker) vernetzt werden. Dabei kommen beispielsweise Quecksilber(II)-basierte Brücken wie in den dianionischen homoleptischen Quecksilber(II)-Komplexen, die in den Veröffentlichungen I und II beschrieben werden, oder Carboxylgruppen am Clusterkohlenstoff, die über Wasserstoffbrückenbindungen eine Vernetzung herstellen, in Frage.

Erste Untersuchungen zur Synthese solcher verbrückten Einheiten wurden bereits gemacht und es ist gelungen auf zwei Synthesewegen ein lineares Molekül mit zwei terminalen Ethinylgruppen herzustellen $[\text{Hg(12-HC}\equiv\text{C-CB}_{11}\text{H}_{10})_2]^{2-}$ (siehe Abbildung 3.1).

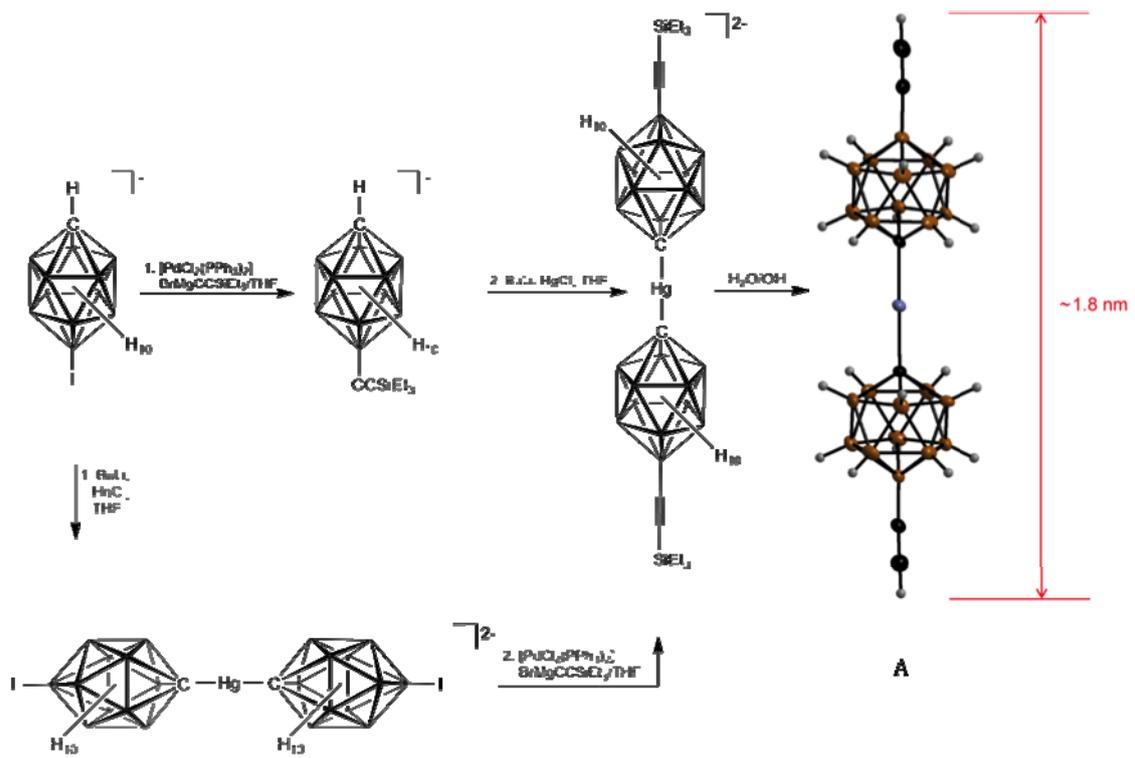
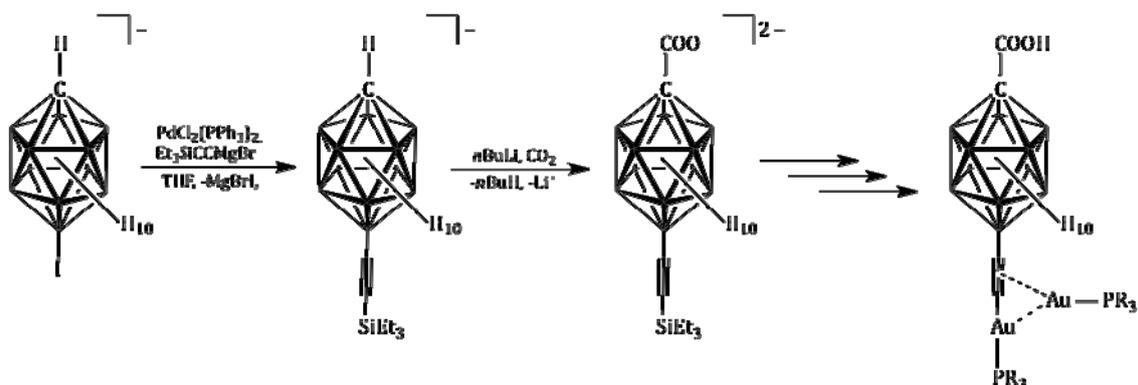


Abbildung 3.1: Syntheseroute zum stäbchenförmigen komplexen Dianion (A)
 $[\text{Hg}(12\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10})_2]^{2-}$ mit einer Länge von ca. 1.8 nm.

Ferner liegen bereits erste Ergebnisse zur Herstellung des $[1\text{-HOOC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anions und daraus zugängliche Gold(I)-Komplexe vor. Das Reaktionsschema 3.1 zeigt, wie solche Einheiten aufgebaut werden können.



Reaktionsschema 3.1: Synthese des neutralen carboxylierten dinuklearen Gold(I)-Komplexes.

Durch den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten leichten Zugang zu Diethinyl-Derivaten vom Typ $[7,12-(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ (in Abbildung 3.2 ist das Carboxyderivat gezeigt) können vermutlich auch komplexere anorganische Einheiten wie Metallamakrozyklen aufgebaut werden.

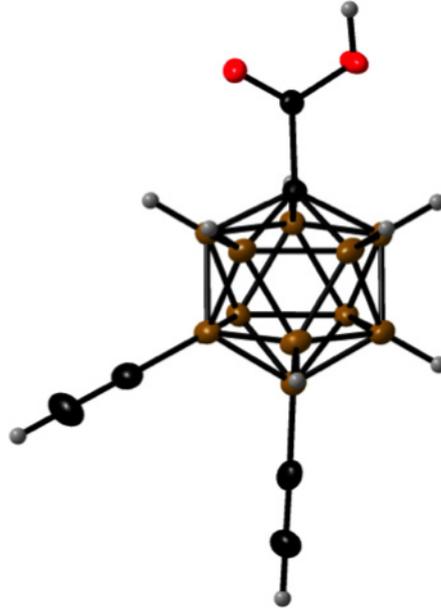


Abbildung 3.2: Das Carba-closo-dodecaborat-Anion mit zwei Ethinylgruppen an Boratomen und einer Carboxylgruppe am Clusterkohlenstoffatom im Kristall.

Summary and Outlook

The present work provides an insight into the chemistry of functionalized icosahedral boron clusters and their coordination chemistry. The results of the studies presented herein can be divided into three sections:

- I. mercury(II) complexes of perhalogenated and non-halogenated carboranyl ligands with a metal- $C_{\text{cluster}}-\sigma$ -bond,
- II. the selective functionalization at one or two boron atoms of the $\{closo-1-CB_{11}\}$ cluster and at one boron atom of the $\{closo-B_{12}\}$ cluster via a microwave-assisted Kumada-type cross-coupling reaction, and
- III. mono- und dinuclear gold(I) complexes with the $[12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]^{2-}$ ligand.

In the course of the studies of the first sub-project two series of mercury(II) complexes with carba-*closo*-dodecaboranyl ligands were synthesized, $[Hg(CB_{11}X_{11})]^{2-}$ with X = H, F, Cl, Br and $[PhHg(CB_{11}X_{11})]^{-}$ with X = H, F, Cl, Br, I. These anionic complexes were isolated as thermally unusually stable Cs^{+} or $[Et_4N]^{+}$ salts and their spectroscopic and in part their structural properties were studied. A third ligand coordinates to the Lewis-acidic mercury atom of the doubly negatively charged complex with the perfluorinated carboranyl ligand $[Hg(CB_{11}F_{11})]^{2-}$ as shown by the complexes with acetonitrile and water. A similar behavior was not found for any of the other complexes. This is a further example for the unusual properties of highly fluorinated $\{closo-1-CB_{11}\}$ clusters.

The development of selective synthetic routes to functionalized boron clusters is necessary for their application. The results described for the second sub-project enable the high-yield synthesis of $\{closo-1-CB_{11}\}$ and $\{closo-B_{12}\}$ derivatives with one and in case of the $\{closo-1-CB_{11}\}$ with two ethynyl groups in short reaction times, as well, via a microwave-assisted Kumada-type cross-coupling reaction. This synthetic procedure was successfully applied for the preparation of $\{closo-1-CB_{11}\}$ clusters with other functional groups, also. Hence, salts of the respective anions are now accessible in quantities that allow the comprehensive study of their properties.

The use of the carba-*closo*-dodecaboranyl ligand $[\text{C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ in gold(I) chemistry is an example for the application of the aforementioned functionalized clusters. Mono- and dinuclear gold(I) complexes $[\text{12-R}_3\text{PAu-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ and $[\text{12-(R}_3\text{PAu)}_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]_2$ were obtained. The easy formation of the dinuclear complexes that is due to the presence of the cluster is unusual. Intramolecular aurophilic interactions are the reason for the dimerization of the dinuclear complexes with the small phosphane ligands Me_3P and Et_3P to result in tetranuclear gold(I) clusters $\{(\text{R}_3\text{PAu)}_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2$.

The results presented in this thesis may be the fundament for the application of some functionalized boron clusters for the design of novel metal organic frameworks (MOFs). The dimeric units $\{(\text{R}_3\text{PAu)}_2\text{-C}\equiv\text{C-}closo\text{-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2$ with $\text{R} = \text{Me}$ and Et may be connected by organic as well as metal organic linkers. The linkers could be formed by mercury(II) units as present in the dianionic homoleptic mercury(II) complexes, which are described in the contributions I and II, or by carboxy groups that are bonded to the cluster carbon atom, which form a linkage via hydrogen bonds.

First studies on the synthesis of such linkers have been undertaken and a linear molecule with two terminal ethynyl groups $[\text{Hg(12-HC}\equiv\text{C-CB}_{11}\text{H}_{10})_2]^{2-}$ was prepared via two routes (see Figure 3.3).

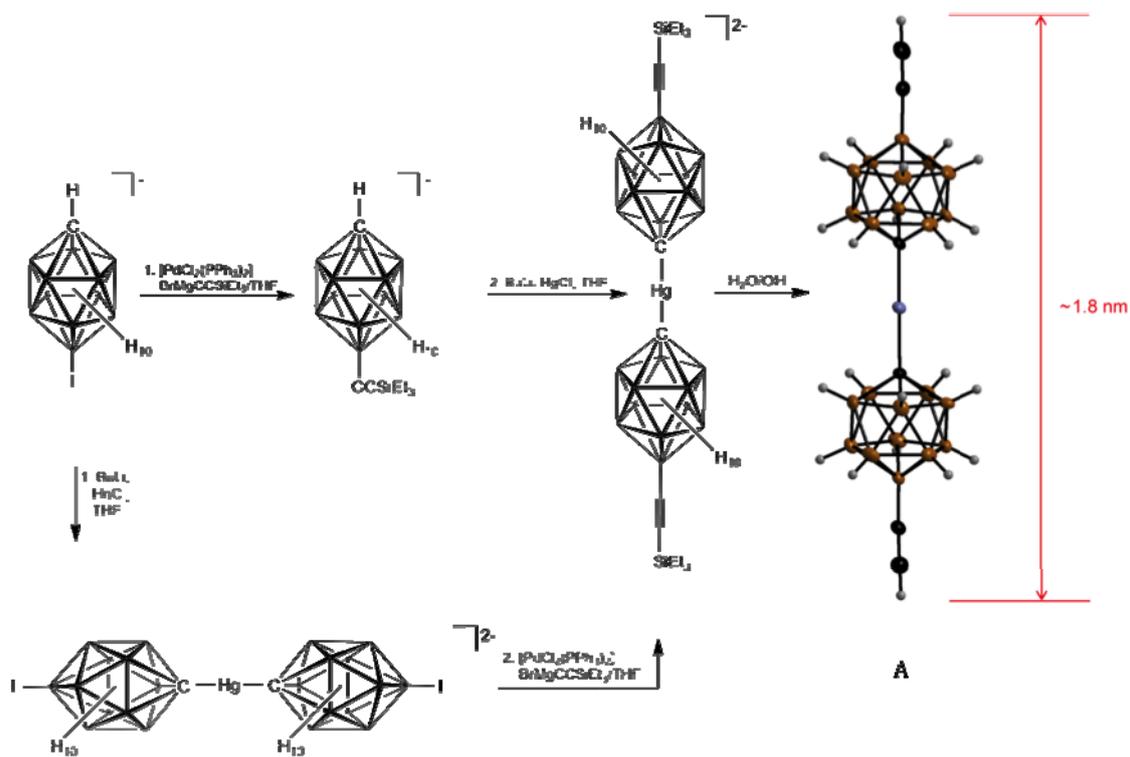
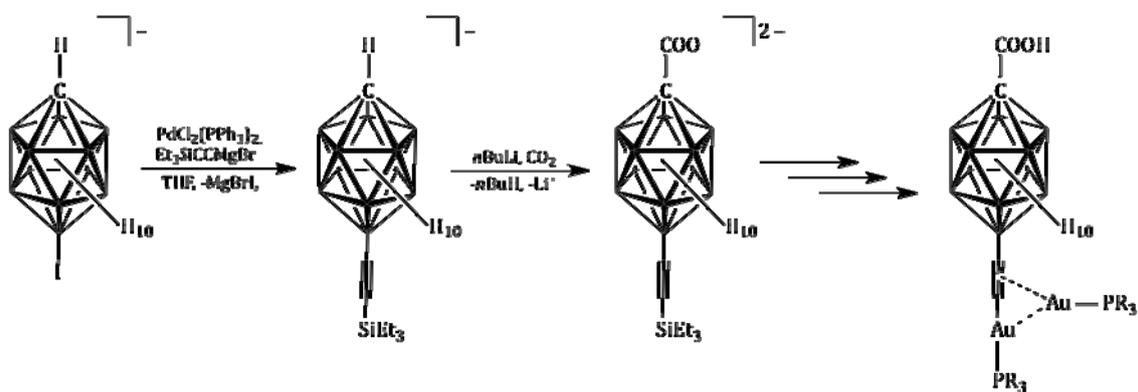


Figure 3.3: Synthetic route to the rod-shaped complex dianion (A) $[\text{Hg} (12\text{-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10})_2]^{2-}$ - with a length of about 1.8 nm

Furthermore, first results have been obtained for the synthesis of the $[1\text{-HOOC-12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ anion and gold(I) complexes that are accessible from this cluster derivative. In Scheme 3.2 the principal strategy for the preparation of such units is outlined.



Scheme 3.2: Synthesis of the neutral dinuclear gold(I) complex with a carboxy group.

The simple entry to diethynyl derivatives of the type $[7,12-(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{-}closo\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ (Figure 3.4 shows the carboxyl derivative), which is presented in this thesis, probably will enable the design of more complex inorganic units like metalla-macrocycles.

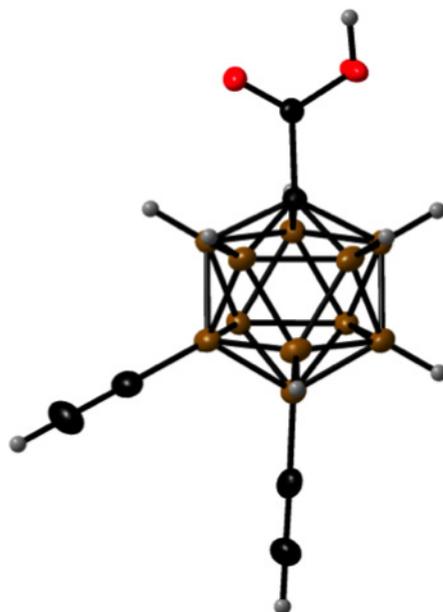


Figure 3.4: Crystal structure of a carba-*closo*-dodecaborane anion with two ethynyl groups bonded to the boron atoms and a carboxyl group bonded to the carbon atom of the cluster.

4 Literaturverzeichnis

- [1] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792.
- [2] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 446-452.
- [3] E. L. Muetterties, W. H. Knoth, *Polyhedral Boranes*, Marcel Dekker, New York, **1968**.
- [4] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3339-3342.
- [5] P. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3454-3470.
- [6] E. D. Jemmis, E. G. Jayasree, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 816-824.
- [7] E. D. Jemmis, D. L. V. Prasad, *Curr. Sci.* **2008**, 95, 1277-1283.
- [8] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5208-5249.
- [9] R. N. Grimes, *Carboranes 2. Auflage*, Elsevier LTD, Oxford, **2011**.
- [10] M. Scholz, K. Bendorf, R. Gust, E. Hey-Hawkins, *ChemMedChem* **2009**, 4, 746-748.
- [11] M. Scholz, M. Steinhagen, J. T. Heiker, A. G. Beck-Sickinger, E. Hey-Hawkins, *ChemMedChem* **2011**, 6, 89-93.
- [12] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2003**, 629, 1390-1402.
- [13] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 950-984.
- [14] D. Gabel, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 235-240.
- [15] M. F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3421-3434.
- [16] R. F. Barth, J. A. Coderre, M. G. Vicente, T. E. Blue, *Clin. Canc. Res.* **2005**, 11, 3987-4002.
- [17] R. E. Williams, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 29, 569-584.
- [18] J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien, M. S. Cohen, *Polymer Letters* **1964**, 2, 109-113.
- [19] J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **1965**, 3, 3275-3278.
- [20] M. A. Fox, K. Wade, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1301-1306.
- [21] M. J. Bayer, A. Herzog, M. Diaz, G. A. Harakas, H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2732-2744.
- [22] X. Yang, Z. Zheng, C. B. Knobler, F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 193-195.
- [23] M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3566-3578.
- [24] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 2066-2090.
- [25] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 6346-6349.

- [26] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687-2694.
- [27] W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 159-167.
- [28] D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18393-18403.
- [29] M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374-4376.
- [30] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 1958-1969.
- [31] L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Ol'shevskaya, Z. S. Shaugumbekova, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, 217.
- [32] L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Ol'shevskaya, *Russ. Chem. Bull.* **1985**, 34, 809-812.
- [33] A. Vöge, D. Gabel, in *EUROBORON 4*, Bremen, Germany, **2007**, pp. 84, 02PO.
- [34] A. Vöge, *Dissertation*, Bremen, **2009**.
- [35] B. Grüner, Z. Janoušek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang, V. Vřetečka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3122-3126.
- [36] A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 657, 176-179.
- [37] N. J. Bullen, A. Franken, C. A. Kilner, J. D. Kennedy, *Chem. Commun.* **2003**, 1684-1685.
- [38] J. H. Morris, K. W. Henderson, V. A. Ol'shevskaya, *Dalton* **1998**, 1951-1959.
- [39] A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, 67, 869-912.
- [40] A. Himmelpach, M. Finze, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1337-1345.
- [41] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, 51, 819-829.
- [42] M. Finze, J. A. Sprenger, B. B. Schaack, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2708-2716.
- [43] H. Schroeder, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1092-1096.
- [44] J. F. Sieckhaus, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2452-2457.
- [45] S. Kongpricha, H. Schroeder, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2449-2452.
- [46] R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9041-9044.
- [47] F. Teixidor, G. Barbera, C. Viñas, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3496-3498.
- [48] S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 89, 65-72.

- [49] Z. Xie, C.-W. Tsang, E. T.-P. Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444-6451.
- [50] W. Gu, B. J. McCulloch, J. H. Reibenspies, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2820-2822.
- [51] M. Finze, J. A. Sprenger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9918-9927.
- [52] C.-W. Tsang, Q. Yang, T. C. W. Mak, Z. Xie, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 449-452.
- [53] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224-4225.
- [54] A. Stephen, K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3211.
- [55] A. S. K. Hashmi, T. D. Ramamurthi, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 971-975.
- [56] A. Stephen, K. Hashmi, *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3-9.
- [57] W. Lu, N. Y. Zhu, C. M. Che, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 11-16.
- [58] H. de la Riva, M. Niewhuyzen, C. Mendicute Fierro, P. R. Raithby, L. Male, M. C. Laguna, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1418-1420.
- [59] V. W.-W. Yam, S. W.-K. Choi, K.-K. Cheung, *Organometallics* **1996**, *15*, 1734-1739.
- [60] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3-10.
- [61] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544-1546.
- [62] P. L. Bellon, F. Cariati, M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1423.
- [63] C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, A. J. Welch, *Chem. Commun.* **1981**, 201.
- [64] O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 993-995.
- [65] V. Ramamoorthy, Z. Wu, Y. Yi, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1526-1527.
- [66] H. Shan, Y. Yang, A. J. James, P. R. Sharp, *Science* **1997**, *275*, 1460-1462.
- [67] E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2033-2036.
- [68] H. Schmidbaur, S. Hofreiter, M. Paul, *Nature* **1995**, *377*, 503-504.
- [69] E. Zeller, H. Beruda, A. Kold, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, *352*, 141-143.
- [70] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, *345*, 140-142.
- [71] F. Scherbaum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544-1546.

- [72] F. Scherbaum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 463-465.
- [73] A. Hamel, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5106-5107.
- [74] H. Schmidbaur, A. Hamel, N. W. Mitzel, A. Schier, S. Nogai, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 4916-4921.
- [75] M. Finze, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11857-11867.
- [76] R. Gedye, F. Smith, K. Westway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279-282.
- [77] M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 717-727.
- [78] P. Walla, C. O. Kappe, *Chem. Commun.* **2004**, 564-565.
- [79] V. P. Mehta, E. V. Van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4925-4936.
- [80] M. Finze, G. J. Reiss, M. Zahres, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9873-9883.
- [81] A. Himmelpach, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2012-2024.

5 Veröffentlichungen

Die in Abschnitt 3 „Diskussion und Ergebnisse“ erläuterten und in den wissenschaftlichen Zusammenhang eingeordneten Ergebnisse sind in zwei Veröffentlichungen und drei zur Publikation angenommenen Manuskripten in der Reihenfolge ihrer Nennung zusammengestellt:

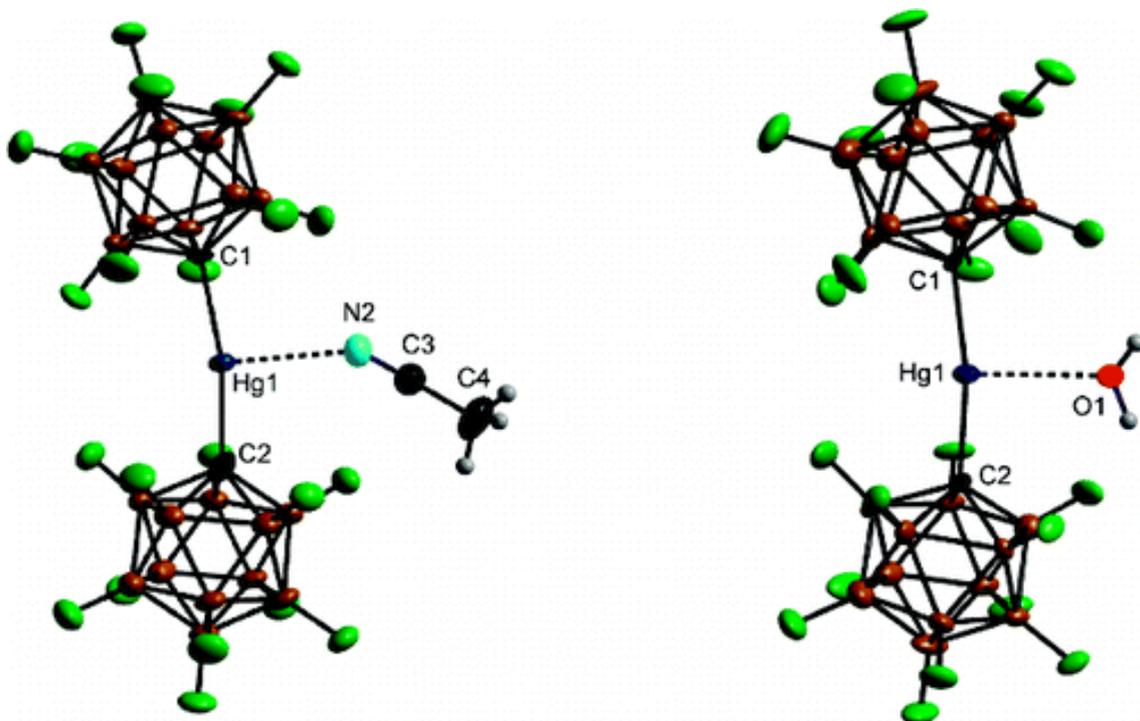
- I. Salts of the Lewis-Acidic Dianion $[\text{Hg}(\text{closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11})_2]^{2-}$: Coordination of Acetonitrile and Water.
A. Himmelpach, M. Zähres, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3186-3188.
- II. Mercury(II) Complexes of the Carba-*closo*-dodecaboranyl Ligands $[\text{closo-1-CB}_{11}\text{X}_{11}]^{2-}$ (X = H, F, Cl, Br, I).
A. Himmelpach, J. Warneke, M. Zähres, M. Finze, *Organometallics* zur Publikation angenommen.
- III. Microwave-Assisted Kumada-Type Cross-Coupling Reactions of Iodinated Carba-*closo*-dodecaborate Anions
A. Himmelpach, G. J. Reiß, M. Finze, *Inorg. Chem.* zur Publikation angenommen.
- IV. Cesium and Tetrabutylammonium Salt of the Ethynyl-*closo*-dodecaborate Dianion.
A. Himmelpach, M. Finze, A. Vöge, D. Gabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* zur Publikation angenommen.
- V. Tetraedrische Gold(I)-Cluster mit Carba-*closo*-dodecaboranylethinido-Liganden: $[\{12-(\text{R}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2]$.
A. Himmelpach, S. Raub, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 2628-2631.

5.1 Veröffentlichung I.

Salts of the Lewis-Acidic Dianion $[\text{Hg}(\textit{closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11})_2]^{2-}$: Coordination of Acetonitrile and Water.

Alexander Himmelpach, Manfred Zähres, Maik Finze

Inorg. Chem. **2011**, *50*, 3186-3188.



Salts of the Lewis-Acidic Dianion $[\text{Hg}(\textit{closo}\text{-}1\text{-}\text{CB}_{11}\text{F}_{11})_2]^{2-}$: Coordination of Acetonitrile and Water.

Alexander Himmelpach, Manfred Zähres, Maik Finze

Inorganic Chemistry

Impact Factor: 4,236 (2010)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 70%

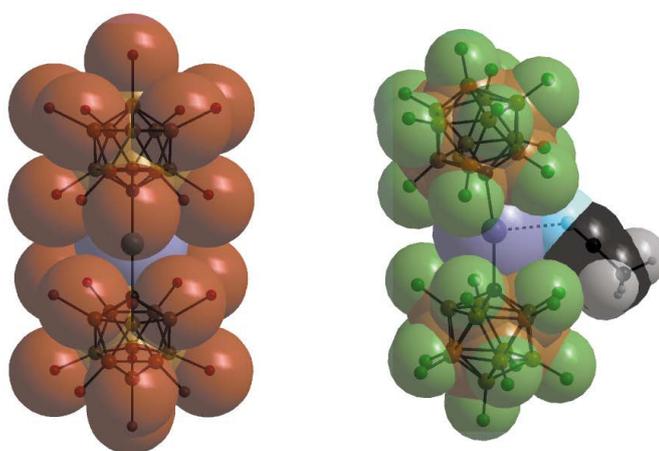
1. Autor

Link: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic200330d>

DOI: 10.1021/ic200330d

5.2 Veröffentlichung II.

Mercury(II) Complexes of the Carba-*closo*-dodecaboranyl
Ligands [*closo*-1-CB₁₁X₁₁]²⁻ (X = H, F, Cl, Br, I).



Alexander Himmelpach, Jonas Warneke, Manfred Zähres, Maik Finze

Organometallics zur Publikation angenommen.

Mercury(II) Complexes of the
Carba-*closo*-dodecaboranyl Ligands
 $[closo-1-CB_{11}X_{11}]^{2-}$ (X = H, F, Cl, Br, I)

Alexander Himmelspach,[†] Jonas Warneke,^{‡,} Manfred Zähres,[§] and Maik Finze^{†,*}*

Organometallics

Impact Factor: 3,888 (2010)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 75%

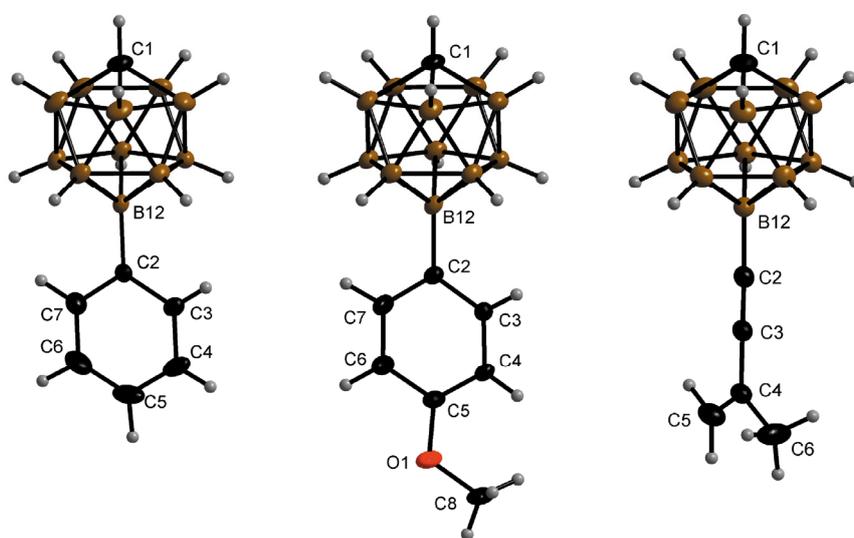
1. Autor

Link: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om201023h>

DOI: 10.1021/om201023h

5.3 Veröffentlichung III.

Microwave-Assisted Kumada-Type Cross-Coupling Reactions of Iodinated Carba-*closo*-dodecaborate Anions.



Alexander Himmelspach, Guido J. Reiß, Maik Finze

Inorg. Chem. zur Publikation angenommen.

Microwave-Assisted Kumada-Type Cross-Coupling Reactions of Iodinated Carba-*closo*-dodecaborate Anions.

Alexander Himmelspach, Guido J. Reiß, Maik Finze

Inorganic Chemistry

Impact Factor: 4,236 (2010)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 70%

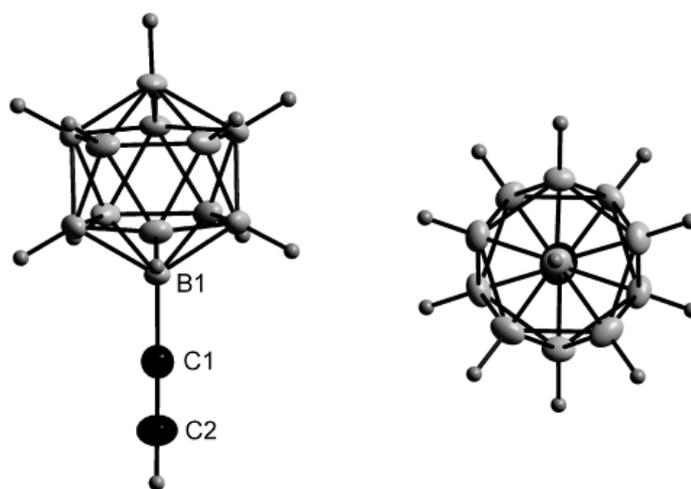
1. Autor

Link: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic202638k>

DOI: 10.1021/ic202638k

5.4 Veröffentlichung IV.

Cesium and Tetrabutylammonium Salt of the Ethynyl-*closo*-dodecaborate Dianion.



Alexander Himmelspach, Maik Finze, Andrea Vöge, Detlef Gabel

Z. Anorg. Allg. Chem. zur Publikation angenommen.

Cesium and Tetrabutylammonium Salt of the Ethynyl-*closo*-dodecaborate Dianion.

Alexander Himmelspach, Maik Finze, Andrea Vöge, Detlef Gabel

Inorganic Chemistry

Impact Factor: 1,247 (2010)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 70%

1. Autor

Link:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.201100458/abstract>

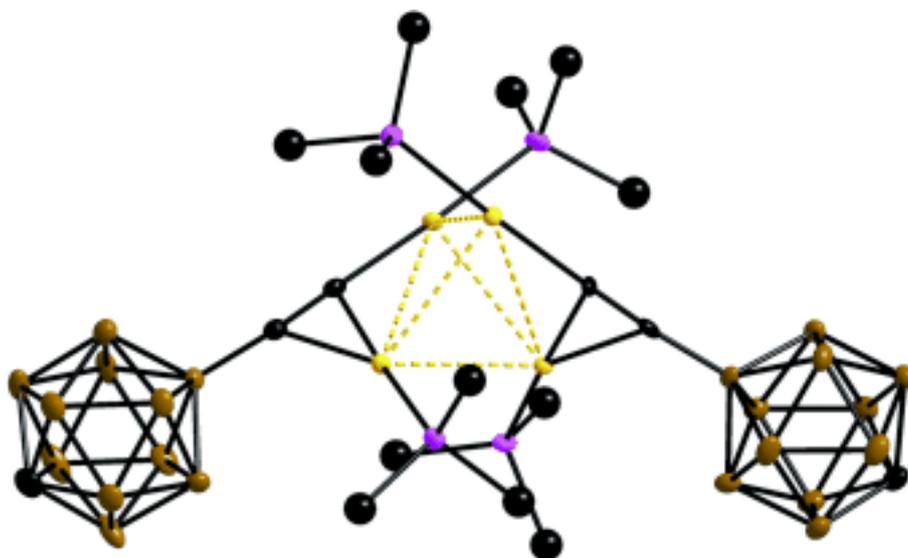
DOI: 10.1002/zaac.201100458

5.5 Veröffentlichung V.

Tetraedrische Gold(I)-Cluster mit Carba-*closo*-
dodecaboranylethinido-Liganden:
 $[\{12-(R_3PAu)_2C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}\}_2]$.

Alexander Himmelspach, Stephan Raub, Maik Finze

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2011**, *50*, 2628-2631.



Tetraedrische Gold(I)-Cluster mit Carba-*closo*-
dodecaboranylethinido-Liganden:



Alexander Himmelspach, Stephan Raub, Maik Finze

Angewandte Chemie International Edition

Impact Factor: 12,730 (2010)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 75%

1. Autor

Link:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.201007239/abstract>

DOI: 10.1002/ange.201007239

