

Ein Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot n\text{SO}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und der Reaktivität und Basizität der Dianionen $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$

Keßler, M., Freiburg/D, Rühle, M., Freiburg/D, Derendorf, J., Freiburg/D
Knapp, C., Freiburg/D

Mathias Keßler, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Albertstr. 21, 79104 Freiburg

Die seit langem bekannten perhalogenierten *closo*-Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden in jüngster Zeit für neue Anwendungen wiederentdeckt.^[1] Ihre Oxidationsstabilität und die Tatsache, dass die negative Ladung stark delokalisiert ist, macht sie zu nützlichen schwach koordinierenden Anionen. Dies konnte durch die Stabilisierung von Silyliumkationen^[2] und durch die Herstellung des starken Methylierungsmittels $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ eindrucksvoll gezeigt werden.^[3] Außerdem sind diese Anionen einfach und preisgünstig präparativ zugänglich. Durch Kristallisation der Natriumsalze aus SO_2 bildete sich $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}] \cdot n\text{SO}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die Größe und Polarisierbarkeit der Halogenatome wird in der Kristallstruktur wiedergegeben.

Durch die Kenntnis der unterschiedlichen Stabilität, Reaktivität und Basizität von $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ist es möglich für verschiedene Reaktion das jeweils passende Anion auszuwählen.

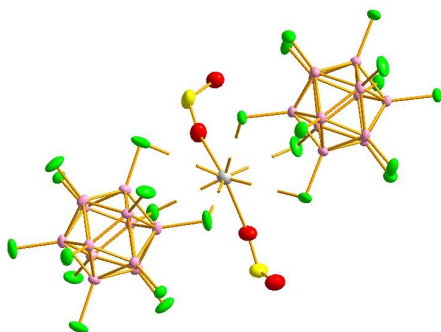


Fig. 1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 4\text{SO}_2$.

In diesem Zusammenhang sind die berechneten Protonenaffinitäten der Dianionen und Fragmentierungsenthalpien der Trimethylammoniumsalze von Interesse, die in ihrer Tendenz gut mit experimentellen N-H Schwingungen der Trioctylammoniumsalze^[4] übereinstimmen.

- [1] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer and R. Uzun, *Dalton Trans.*, **2009**, 2687.
[2] A. Avelar, F. S. Tham and C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3491. [3] C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz and J. Warneke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 3536 – 3538. [4] E. S. Stoyanov, K. Kim and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8500.