

Supercarborane

Russell N. Grimes*

Stichwörter:

Bor · Carborane · Clusterverbindungen · Supercarborane

Das Ikosaeder ist für Bor, was das Sechseck für Kohlenstoff ist. Der vertrauten Schichtstruktur des Graphits, der thermodynamisch bevorzugten Form des elementaren Kohlenstoffs, entspricht in der Borchemie die ikosaedrische B_{12} -Einheit, die charakteristisch ist für alle bekannten allotropen Formen des reinen Elements.^[1] Das ikosaedrische Dianion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ist das stabilste kovalent gebundene Molekül (es ist inert gegenüber 3 M wässriger HCl oder konzentrierter NaOH, und das Dicaesiumsalz liegt bei 810 °C unverändert vor);^[2] es ist tatsächlich ein dreidimensionales „superaromatisches“ Gegenstück zu Benzol mit 26 delokalisierten Valenzelektronen in seinem σ -gebundenen Grundgerüst.^[3] Ein Ikosaeder-Gerüst findet sich auch bei den isoelektronischen Carborananaloga von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, wozu das Monoanion $[CB_{11}H_{12}]^{-}$ und die neutralen Carborane 1,2-, 1,7- und 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ mit zwei Kohlenstoffatomen zählen, die alle sowohl gegenüber einer Oxidation als auch thermisch äußerst stabil sind und von denen inzwischen Tausende von Derivaten charakterisiert wurden.^[1,4] Darüber hinaus gibt es sehr viele Arten von Heterocarboranen – Clusterverbindungen mit Atomen der Hauptgruppenelemente P, As, S, Se, Ge, Sn oder Pb und auch Kohlenstoff im Grundgerüst – und Metallocarborane, in denen Übergangsmetallatome in das Gerüst eingebaut sind.^[1,4]

Die Carborane und ihre verwandten Verbindungen unterscheiden sich nicht nur in der Zusammensetzung, sondern

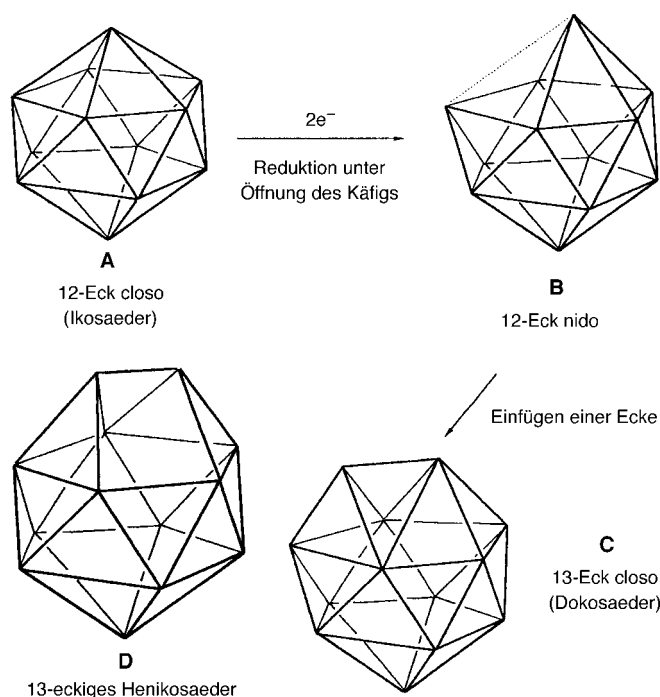
auch in der Größe der Gerüsteinheiten. So kennt man beispielsweise die geschlossenen polyedrischen n -eckigen *closo*-Carborane der allgemeinen Formel $C_2B_{n-2}H_n$ für $n = 5$ bis 12 (in manchen Fällen mehr als ein Isomer), und bei den Hetero- und Metallocarboranen findet sich eine ähnliche Bandbreite. Borclusterverbindungen mit mehr als zwölf Ecken gibt es nur als 13- oder 14-eckige Metallocarborane $M_xC_2B_{10}$ oder $M_xC_4B_8$, wobei M ein Übergangsmetall ist und x den Wert 1 oder 2 annimmt;^[4a,5] die erste eindeutig 13-eckige Clusterverbindung mit einem Element des p-Blocks, $SnC_2B_{10}H_{12}$, wurde erst kürzlich beschrieben.^[6] Bis jetzt war die „Ikosaeder-Barriere“ für binäre Borhydride und für Carborane ohne Gerüst-Heteroatome trotz zahlreicher theoretischer Vorhersagen zur Realisierbarkeit von supra-ikosaedrischen Borhydridclusterverbindungen unüberwindbar.^[7] Wegen der außergewöhnlichen Stabilität des B_{12} -Ikosaeders blieben Methoden zur Erweiterung des Käfigs, die bei kleineren Clusterverbindungen eingesetzt werden, bei der Anwendung auf C_2B_{10} -, CB_{11} - oder B_{12} -Polyeder bis jetzt ohne Erfolg; zwar führen Versuche zum Einbau von Heteroatomen manchmal zur Bildung von 13-eckigen Verbindungen, doch lassen sie sich nicht isolieren und bilden sich wieder in ikosaedrische Produkte zurück. Makropolyedrische Borane, d.h. kovalent verbrückte oder kondensierte Aggregate aus Boran-, Carboran- oder Metallocarboran-Käfigeinheiten kennt man schon seit langem,^[1] doch während diese Moleküle oft interessante Anordnungen aufweisen,^[8] enthalten sie keine Einzelkäfige als Bausteine mit mehr als zwölf Ecken.

Angesichts dieser Gegebenheiten ist das Ergebnis von Welch et al. beein-

druckend, diese beachtliche Barriere durchbrochen zu haben.^[9] Bedeutender ist noch, dass ihr Ansatz ausgesprochen durchdacht ist und möglicherweise sogar den Weg öffnet zur gesteuerten Synthese noch größerer Carboran-Polyeder – eine wahrlich faszinierende Aussicht, die zu einer vollkommen neuen Carboran-Chemie führen könnte. Bei ihrer Synthesestrategie verwenden sie eine für den Polyederaufbau in der Boranchemie schon lange bekannte Methode, allerdings mit einem neuartigen Dreh.

Die Erweiterung eines Polyeders ist ein Ansatz, der von Hawthorne und seinen Mitarbeitern aus den 60er Jahren des vorherigen Jahrhunderts stammt.^[10] Die Synthese wurde in der Folge in der Metallocarboran-Chemie vielfach verwendet^[1,4] und ist gewöhnlich eine Zweistufenreaktion: Eine n -eckigen *closo*-Käfigverbindung wird unter Öffnung des Käfigs reduziert, dann baut man ein neues Eck in das „Loch“ ein und erhält so ein $(n+1)$ -eckiges *closo*-Polyeder. Die Umkehrreaktion, also das oxidative Schließen des Käfigs oder eine Polyederkontraktion^[10] erfordert die Entfernung eines Boratoms an einer Ecke des n -eckigen Polyederkäfigs und die Oxidation der dabei entstehenden anionischen Verbindung unter Bildung eines neutralen $(n-1)$ -eckigen Produkts.^[11] Bei der Anwendung auf eine ikosaedrische Käfigverbindung (Struktur **A**, Schema 1) entsteht durch Addition von zwei Elektronen ein offenes 12-eckiges Dianion, beispielsweise **B**, in das man prinzipiell $[BR]^{2+}$ einbauen kann (wobei R ein H-Atom oder eine Substituentengruppe sein kann). Es bildet sich ein neutraler 13-eckiger Käfig, etwa **C**. In den Anfängen der Carboranforschung verlief der erste Schritt mit den $C_2B_{10}H_{12}$ -Isomeren leicht, die sich dabei

[*] Prof. Dr. R. N. Grimes
Department of Chemistry
University of Virginia
Charlottesville, VA 22901 (USA)
Fax: (+1) 434-924-3710
E-mail: rng@virginia.edu



Schema 1. Verschiedene Formen 12- und 13-eckiger Käfigverbindungen.

bildenden isomeren *nido*-[C₂B₁₀H₁₂]²⁻-Ionen sind bekannt.^[4c] Versuchte man allerdings Nichtmetallatome in diese Ionen einzubauen, erhielt man nie die gewünschten 13-eckigen Zielverbindungen. Gleichwohl erhielt man einige interessante Hinweise. Behandelten Welch et al. beispielsweise das *nido*-[C₂B₁₀H₁₂]²⁻-Ion mit BI₃, isolierten sie das Bor-Iod-Derivat, 1,2-C₂B₁₀H₁₁-3-I, was nahelegt, dass ursprünglich eine B-I-Einheit eingebaut wurde und sich dabei ein 13-eckiges Käfig bildete, aus dem in der Folge BH abgespalten wurde.^[9]

Da nachweislich die zwei C-Atome getrennt werden und sich folglich der Abstand zwischen den C-Atomen ändert, wenn das neutrale Carboran zum *nido*-[C₂B₁₀H₁₂]²⁻ reduziert wird, schlossen sie, dass, falls man die Vergrößerung des Abstands zwischen den beiden C-Atomen verhindern könnte, man dann vielleicht eine Insertion erreicht und damit die Erweiterung zu einem 13-eckigen Carboran erzielt. Sie mutmaßten, dass ein Weg zum Erreichen dieses Ziels darin besteht, ein Derivat von 1,2-C₂B₁₀H₁₂ herzustellen, in dem die C-Atome des Käfigs mithilfe geeigneter Bindeglieder in einem festen Abstand zueinander fixiert sind. Demzufolge synthetisierten sie das Carboran 1,2-μ-[C₆H₄(CH₂)₂]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ mit einer

α,α-o-Xylol-Brücke und reduzierten es zu *nido*-[7,8-μ-[C₆H₄(CH₂)₂]-7,8-C₂B₁₀H₁₁]⁻. Röntgenkristallographische Daten von diesem Ion zeigten, dass die C-Atome dieses Carborans weiterhin benachbart sind und eine Kante einer sechseckigen offenen C₂B₄-Fläche bilden. Um eine Insertion in diese Fläche zu erleichtern, musste das verbrückende Proton entfernt werden, was durch Behandlung mit Butyllithium geschah, wobei das Dianion *nido*-[7,8-μ-[C₆H₄(CH₂)₂]-7,8-C₂B₁₀H₁₀]²⁻ entstand. (Die gleiche Verbindung erhält man auch direkt aus dem neutralen 1,2-μ-[C₆H₄(CH₂)₂]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ durch eine Zweielektronenreduktion mit metallischem Natrium). Bei der Reaktion des Dianions mit Phenylboryldichlorid erhält man die gewünschte 13-eckige Zielverbindung 1,2-μ-[C₆H₄(CH₂)₂]-1,2-C₂B₁₁H₁₀-3-Ph. Dies ist die erste supra-ikosaedrische Borclusterverbindung ohne Metallatome.

Diese Verbindung ist bisher einmalig, und zwar nicht nur weil es das erste 13-eckige Carboran ist, sondern auch wegen seiner überraschenden Form des Käfigs: Der C₂B₁₁-Käfig liegt nicht als dokosaedrisches C vor, das für das bis jetzt noch nicht hergestellte Ion [B₁₃H₁₃]²⁻ vorhergesagt wurde^[7d] (diese Struktur ist bei den strukturell charakterisierten 13-eckigen Metallacarboran-

nen MC₂B₁₀ eindeutig nachgewiesen^[1a,4a]), sondern als henikosaedrische Struktur D mit einer vierseitigen trapezförmigen Fläche als Charakteristikum. Die Autoren bemerken, dass sich diese beiden Formen D und C im Sinne einer Raute-Quadrat-Umwandlung in der Tat prinzipiell leicht ineinander umwandeln lassen (auf der Grundlage des von Lipscomb vorgeschlagenen DSD-Mechanismus (Diamond-Square-Diamond-Umlagerung),^[12] bei dem zwei diagonal angeordnete Ecken der vierseitigen Fläche von D sich einander annähern und eine neue Kante bilden, sodass damit das Polyeder C aus lauter Dreiecksflächen entsteht. Nach unserem Wissen wurde das Henikosaeder bei einem Borcluster zuvor noch nie beschrieben.

Dieser Syntheseansatz, der diesen Durchbruch ermöglichte, sollte zu weiteren Fortschritten führen, da die Theorie eine höhere Energiebarriere für die Umwandlung eines 12-Ecks in ein 13-Eck vorhersagt als für darüber hinaus gehende Umwandlungen in größere Polyeder mit 14, 15 oder mehr Ecken.^[7d] Folglich scheint die Erweiterung des C₂B₁₁-Polyeders, wie sie Welch et al. vorschlugen, über eine Öffnung des Käfigs und eine Insertion von Bor möglich, mit der man schrittweise zu größeren C₂B_n-Käfigen gelangt. Für Käfige mit mehr als 13 Ecken sollte man den Rechnungen zufolge die externe Gruppe, die die beiden C-Atome im Käfig zusammenhält, eliminieren und damit die Anwendungsbreite der Synthesemöglichkeiten zusätzlich erweitern können.

Für diejenigen unter uns, die seit Jahren auf dem Gebiet der Carboran-Chemie arbeiten, eröffnet diese Arbeit neuartige Möglichkeiten, die wohl weit über die Borchemie hinausreichen werden; so sind nun Metall-haltige Polyederkäfte (ohne Atome im inneren Hohlraum) von außergewöhnlicher Größe in Reichweite. Beispielsweise ist die Erweiterung von Carboranen durch Insertion von Metall-Ligand-Einheiten wie etwa {η⁵-C₅Me₅}M gut etabliert und liefert unter anderem die zuvor erwähnten 13- und 14-eckigen Metallacarborane. Die Verwendung dieses Ansatzes im Sinne einer Metallinsertion in supra-ikosaedrische Carborangerüste zur Herstellung von Makrometallacar-

boranen mit einmaligen Strukturen scheint nun möglich. Es scheint nicht außergewöhnlich spekulativ zu sein, wenn man an neuartige Metall-haltige nanostrukturierte Materialien denkt, die aus solchen Molekülen aufgebaut sind. Da nun die Ikosaeder-Barriere übersprungen ist, wird es wahrlich spannend sein, all das zu entdecken, was dahinter liegt.

-
- [1] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Auflage, Wiley-Interscience, New York, **1999**, Kap. 5; b) N. N. Greenwood, *The Chemistry of Boron*, Pergamon, Oxford, **1973**.
- [2] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, 67, 679.
- [3] a) R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1119; b) J.-i. Aihara, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5042; c) M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1299.
- [4] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 1* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, UK, **1995**; b) *Contemporary Boron Chemistry* (Hrsg.: M. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade), Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2000**; c) R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**.
- [5] a) W. J. Evans, M. F. Hawthorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 38; b) W. M. Maxwell, R. F. Bryan, E. Sinn, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4016; c) J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 6.
- [6] N. M. M. Wilson, D. Ellis, A. S. F. Boyd, B. T. Giles, S. A. Macgregor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Chem. Commun.* **2002**, 464.
- [7] a) L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2989; b) J. Bicerano, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2041; c) J. Bicerano, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3443; d) P. von R. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6765.
- [8] J. Bould, M. G. S. Londesborough, D. L. Ormsby, J. A. H. MacBride, K. Wade, C. A. Kilner, W. Clegg, S. J. Teat, M. Thornton-Pett, R. Greatrex, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 657, 256.
- [9] A. Burke, D. Ellis, B. T. Giles, B. E. Hodson, S. A. Macgregor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 235; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 225.
- [10] M. F. Hawthorne, G. B. Dunks, *Science* **1972**, 178, 462.
- [11] Beide Verfahren wurden kürzlich bei der Synthese und Umwandlung von kleinen sechs- und siebeneckigen Metallacarboranen ineinander verwendet: H.-J. Schanz, M. Sabat, R. N. Grimes, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2705.
- [12] W. N. Lipscomb, *Science* **1966**, 153, 373.
-