

Boratome als Spinträger in zwei- und dreidimensionalen Systemen

Wolfgang Kaim,* Narayan S. Hosmane, Stanislav Záliš, John A. Maguire und William N. Lipscomb

Bor · Clusterverbindungen · Organoborane · Radikale ·
Spinverteilung

Paramagnetische Verbindungen mit mindestens teilweise borzentriertem Elektronenspin lassen sich herstellen, indem entweder durch planare, π -konjugierte organische Systeme verbrückte Boratome als idealtypische Elektronenakzeptoren verwendet werden oder indem die dreidimensionale, delokalisierte Bindung in mehrkernigen Boranen, Halogenboranen oder Carboranclustern genutzt wird. Das Konzept der Gemischvalenz kann so von organischen und Übergangsmetallverbindungen auf Verbindungen der Hauptgruppenelemente übertragen werden. Mithilfe der Dichtefunktionaltheorie lässt sich die sehr variable Spinverteilung nachvollziehen.

1. Einleitung

Seltener als Stickstoff oder Kohlenstoff wird das im Periodensystem benachbarte Bor als ein Atom betrachtet, das einen Einzelelektronenspin aufweisen und Radikale bilden kann, verbunden mit den typischen Eigenschaften und Reaktivitäten von Radikalen.^[1] Der Grund dafür mag in der allgemeinen (und richtigen) Auffassung von Bor als einem elektronenarmen Akzeptorzentrum liegen, was entweder zu Lewis-Acidität (Lewis-Säure/Base-Theorie als Elektronenpaarkonzept!) oder zur Bildung von Polyboranen, Carbo-

nen oder Metallaboran-Cluster-Verbindungen führt, deren Stabilität im Allgemeinen durch Anwendung von Elektronenzahl-Cluster-Regeln für gerade Elektronenzahlen erklärt werden kann.^[2]

Vor dem Hintergrund der raschen Entwicklung neuer Materialien auf Kohlenstoffbasis^[3] und der erfolgreichen Anwendung des Konzepts der Gemischvalenz auf radikalische Stickstoffintermediate^[4,5] werden wir in diesem Kurzaufsatze aufzeigen, wie das Akzeptorverhalten von Bor und die Existenz von Clustern die Bildung und Stabilisierung paramagnetischer Verbindungen mit teilweise borzentriertem Spin begünstigen können, und zwar sowohl im Rahmen von eher geläufigen, zweidimensionalen π -Systemen als auch innerhalb dreidimensionaler Clustergerüste. In einem Übersichtsartikel über Hauptgruppenelementradikale^[6] stellte Power fest, dass einige derartige Verbindungen aus der Analogie mit organischen Vergleichsverbindungen heraus interpretiert werden können, während anderen Systemen solche organischen Analoga fehlen. Konzepte zur Bildung und Stabilisierung von Borradikalen werden hier anhand ausgewählter Literaturbeispiele aufgezeigt und mithilfe weniger konventioneller Ansätze wie Gemischvalenz, unterstützt von quantenchemischen Ansätzen (Dichtefunktionaltheorie, DFT), interpretiert. Solche Verbindungen sind vielversprechende Komponenten z.B. für ausgedehnte magnetische Systeme, ähnlich wie Organoborane seit kurzem in Materialien mit möglichen optischen und elektrochemischen (Sensor-)Anwendungen eingesetzt werden.^[7]

Grundsätzlich ist Bor ein ausgezeichnetes Element zur Untersuchung von Spinverteilung in paramagnetischen Verbindungen, weil beide stabilen Isotope, ^{10}B (19.8%, $I = 3$) und ^{11}B (80.2%, $I = 3/2$), einen Kernspin und ausreichende magnetische Momente ($\mu(^{10}\text{B})/\mu(^{11}\text{B}) = 0.335$) aufweisen.^[8] Die

[*] Prof. Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-64165
E-Mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. N. S. Hosmane
Department of Chemistry & Biochemistry, The Michael Faraday Laboratories, Northern Illinois University
DeKalb, IL 60115-2862 (USA)

Dr. S. Záliš

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i.,
Academy of Sciences of the Czech Republic
Dolejškova 3, 18223 Prag (Tschechische Republik)

Prof. Dr. J. A. Maguire

Department of Chemistry, Southern Methodist University
Dallas, TX 75275 (USA)

Prof. Dr. W. N. Lipscomb

Department of Biophysics, Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)

Kombination beider Isotope mit ihren relativ hohen I -Werten kann jedoch zu einer großen Zahl von Hyperfeinaufspaltungslinien führen, wenn mehrere Boratome und andere aktive Kerne mit dem Elektronenspin wechselwirken,^[9,10] was zu einem teilweisen oder sogar vollständigen Verlust der Information aus EPR-Spektren führen kann. In solchen Fällen haben sich andere Methoden wie ENDOR(Electron-Nuclear-Double-Resonance)- oder TRIPLE-Spektroskopie bewährt (siehe Abbildung 3 in Abschnitt 2.3).^[11,12] In diesem Kurzaufsatz werden wir einige typische stabile und langlebige^[6] Borradikale mit unterschiedlichen elektronischen Strukturen und variabler Spindichte am Bor vorstellen.

2. Durch Bor als Akzeptoratom stabilisierte π -Radikale

Bor als Akzeptoratom kann auf verschiedene Weise zur Stabilisierung von Radikalen herangezogen werden, wie in den Abschnitten 2.1–2.3 erläutert werden soll.



Wolfgang Kaim studierte Chemie und Physik in Frankfurt/Main und Konstanz, promovierte mit 26 Jahren bei Hans Bock und ging als Liebig-Stipendiat zu F. A. Cotton an die Texas A&M University. Nach seiner Habilitation in Frankfurt nahm er 1987 einen Ruf nach Stuttgart an. Er ist als Gastprofessor an verschiedenen Universitäten in Asien sowie Nord- und Südamerika tätig und ist Autor von mehr als 500 wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Sein Forschungsschwerpunkt liegt in der Untersuchung von Elektronenübertragungsreaktivität bei neu synthetisierten Molekülen.



Narayan Hosmane promovierte 1974 in anorganischer/metallorganischer Chemie an der University of Edinburgh. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Russell Grimes an der University of Virginia forschte er ab 1979 an der Virginia Polytechnic Institute and State University. 1982 wechselte er an die Southern Methodist University, wo er 1989 Chemieprofessor wurde. Seit 1998 lehrt er an der Northern Illinois University und ist dort Distinguished Research Professor und Inaugural Board of Trustees' Professor.



Stanislav Záliš promovierte 1977 am J.-Heyrovsky-Institut für Physikalische Chemie in Prag. Nach Postdoc-Studien bei A. A. Vlček setzte er seine Tätigkeit am Heyrovsky-Institut fort, wo er zurzeit eine Forschungsgruppe leitet. Er arbeitete als Gastwissenschaftler und Professor an verschiedenen Universitäten. Seine Interessen liegen hauptsächlich in der theoretischen Untersuchung von Komplexen mithilfe quantenchemischer Methoden.

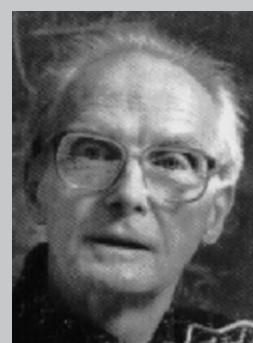
2.1. R_2B -substituierte Arene

Die Aufnahme nur eines Elektrons („single spin injection“) durch Borane der allgemeinen Formel BX_3 sollte bereits zu einer Verringerung des Elektronenmangels führen. Die entsprechenden Radikalationen $[BX_3]^-$ sind isoelektronisch mit den gut untersuchten Methylenradikalen $[CX_3]^-$ ^[1,13] und mit Aminiumradikalkationen $[NX_3]^+$.^[5] Reaktionen von Triarylboranen mit Alkalimetallen wurden seit den 1920er Jahren immer wieder untersucht.^[14–19] Folgereaktionen^[15] der Elektronenübertragung wie Bor-Aryl-Bindungsspaltung und die Bildung von Boraten können die Beobachtung entsprechender Radikalationen erschweren; dennoch können solche Radikale über zwei aus der organischen Chemie bekannte Strategien stabilisiert werden: A) über sterische Abschirmung zur Verhinderung bimolekularer Reaktivität, oft verbunden mit B) Spindelokalisierung über π -Konjugation.

Es überrascht daher nicht, dass 2,4,6-Trimethylphenyl(Mesityl,Mes)-Substituenten in diesem Forschungsgebiet häufig eingesetzt wurden.^[16–19] Das Trimesitylboran-Radikal anion wurde trotz eines negativen Redoxpotentials^[19] als relativ stabile Verbindung^[18] mit einer beträchtlichen ^{11}B -Hyperfeinkopplungskonstante von etwa 1.0 mT ^[17] beschrieben. Die *ortho*-angeordneten Methylsubstituenten der Mesitylgruppe schirmen das leere oder halbgefüllte p_z -Orbital in Boranen oder ihren Radikalationen vor einem Angriff von außen ab und verhindern so Anlagerungsreaktionen (Abbildung 1). In den Systemen $[\text{BMes}_n\text{Ph}_{3-n}]^-$ ($n=0–3$) nehmen die teilweise konjugierten aromatischen Ringsysteme der Mesityl- und Phenylreste gleichzeitig etwas von Spin und Ladung auf^[17,19] – ein wesentlicher Grund, warum diese Verbindungen nicht als Bor(II)-Systeme beschrieben wurden.



John Maguire promovierte 1963 in physikalischer Chemie an der Northwestern University. Er wechselte an die Southern Methodist University als Assistant Professor und ist dort jetzt Chemieprofessor. Von 1976 bis 1979 war er Associate Dean des University College der SMU und von 1979 bis 1981 Dean of University College and General Education. 2002 wurde er als University Distinguished Teaching Professor ausgezeichnet.



Professor Emeritus William N. Lipscomb, Jr. erhielt den Nobelpreis 1976 in Chemie als Auszeichnung für seine herausragenden Beiträge zur Chemie der Borhydride mit besonderer Gewichtung „seiner Studien über die Probleme chemischer Bindung am Beispiel der Struktur von Boranen“. Nach seiner Promotion 1946 bei Linus Pauling wurde er Assistant Professor in physikalischer Chemie an der University of Minnesota. 1959 nahm er eine Professur an der Harvard University an und wurde dort später Abbott and Willam James Lawrence Professor of Chemistry.

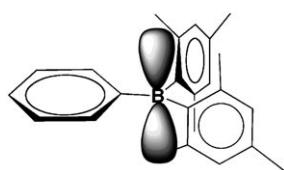
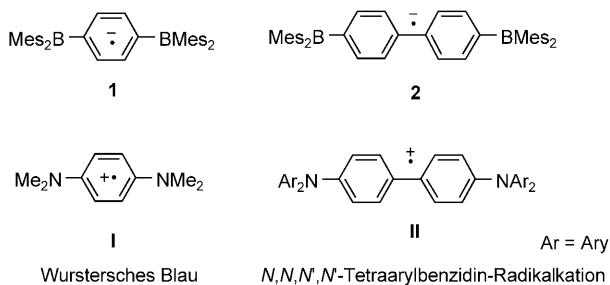


Abbildung 1. Sterische Abschirmung des (teilweise) ungefüllten und möglicherweise π -konjugierenden p_z -Orbitals von Bor durch Dimesitylsubstitution.

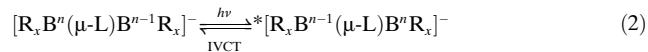
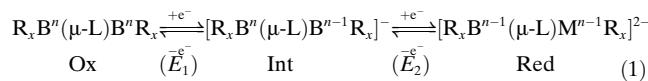
Vergleichende Kristallstrukturanalysen des Redoxpaars $[\text{BMes}_3]^{0/-}$ bestätigten dieses Konzept durch relativ kleine Veränderungen in der Gesamtstruktur,^[18] was auf eine eher niedrige Reorganisationsenergie schließen lässt.

Eine Möglichkeit, die Elektronenaufnahme zu erleichtern, ist die konjugative Kupplung zweier Dimesitylboran- π -Akzeptorgruppen durch ein verbrückendes π -System. *p*-Phenylen- und 4,4'-Biphenylenbrücken sind bereits verwendet worden, um zwei Mes₂B-Gruppen auf diese Art zu verbinden; als Ergebnis erhielt man zwei getrennte Reduktionswellen bei anodisch verschobenen Potentialen.^[12,19–21] Die entsprechenden, nach Einführung eines einzelnen Spins entstandenen radikalkalanionischen Zwischenstufen **1** und **2** sind „Spiegelbilder“^[20] des stabilen Radikalkations **1**^[22] von *p*-Phenyldiamin, dem lange bekannten, 1879 zum ersten Mal beschriebenen Wursterschen Blau, bzw. von substituierten Benzidinen (**II**), die zur Lochübertragung in organischen Leuchtdioden dienen.^[23] Die Anionenradikale **1** und **2** zeigen langwellige Absorptionen^[21] und eine EPR/ENDOR-spektroskopisch erkennbare Spindelokalisierung zu den Borzentren, womit relativ wenig ungepaarte Elektronendichte in den verbrückenden Kohlenstoffringen verbleibt.^[12] Tatsächlich üben nur Nitrogruppen einen stärker elektronenziehenden Effekt auf *p*-Phenylenradikalkalanionen aus als Dimesitylborylsubstituenten.^[19,20]



Statt von einem Akzeptor-substituierten π -System zu sprechen, kann man **1** und **2** jedoch auch als verbrückte gemischvalente Dibor(II,III)-Verbindungen bezeichnen.^[24] Das bislang hauptsächlich für Übergangsmetalle beschriebene Konzept der Gemischvalenz^[25,26] wurde erst vor einigen Jahren^[4,5] auf organische Verbindungen mit gekuppeltem Hydrazin/Hydrazinium, Arylamin/Arylaminium und sogar auf Triarylkohlenstoffradikale angewendet.^[27] Typische Phänomene in Verbindung mit Gemischvalenz sind eine beträchtliche Aufspaltung der Redoxprozesse, wie aus der

Komproportionierungskonstante K_c ($K_c = [\text{Int}]^2 / [\text{Ox}][\text{Red}]$; $R\ln K_c = nF\Delta E$; $\Delta E = E_1 - E_2$) für die zweistufige Elektronenübertragung [Gl. (1)] ersichtlich, und der langwellige (niederenergetische) Intervalenz-Charge-Transfer(IVCT)-Übergang der Zwischenstufe [Gl. (2)].^[25,26]



Im Fall von **1** oder **2** können diese Ionen als Klasse-III-Verbindungen,^[25] d.h. als vollständig delokalisierte (symmetrische), gemischvalente $(\text{B}^{2.5})_2$ -Systeme mit verbrückenden carbanionischen Donorzentren beschrieben werden, was dann mit einem Lochübertragungsmechanismus für den Valenzaustausch vereinbar wäre.^[26] Nach diesem Lochübertragungsformalismus wandert der Elektronenmangel („Loch“) über hoch liegende besetzte Molekülorbitale der Brücke von der oxidierten zur reduzierten Seite, was der MO-Theorie zufolge zu einer Beteiligung dieser Brücke an der Spinverteilung führt. Große Komproportionierungskonstanten K_c (z.B. 5×10^{11} für **1**) der Zwischenstufen aus Gleichung (1) und die für gemischvalente Systeme typische langwellige Absorption^[25,26] bestätigen die gemischvalente Formulierung. DFT-Rechnungen stützen diese Auffassung, da sie die Übergänge zwischen einem delokalisierten, einfach besetzten MO (SOMO) und einem hauptsächlich am Boratom zentrierten LUMO bei niedriger Energie reproduzieren können.^[24,28]

Die DFT-Rechnungen für **1** ergeben eine Spinverteilung von 30 % an jedem der Boratome und nur 32 % in der Brücke (Abbildung 2),^[24] in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden der EPR/ENDOR-Messungen.^[12] Wir folgern daher, dass die konjugativ gekuppelten Zwischenstufen **1** und **2** durchaus als gemischvalente Dibor(II,III)-Verbindungen beschrieben werden können. Dies wird durch die Tatsache bestärkt, dass verwandte Verbindungen mit Dialkylboransubstituenten, d.h. ohne vollständige aromatische Substitution, ähnliche Effekte zeigen.^[20]

Die Erkenntnis, dass Zweifachsubstitution am Benzolring in *meta*-Position eine Spinpaarung nicht begünstigt und daher

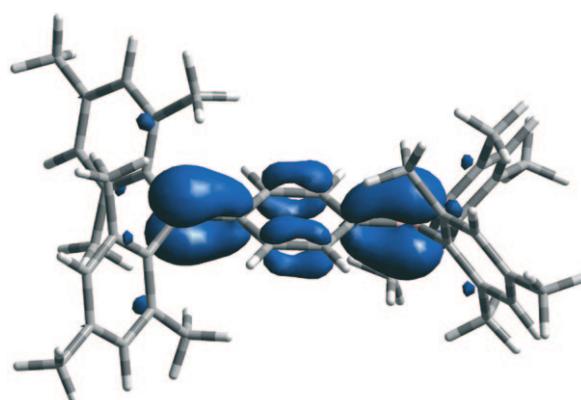
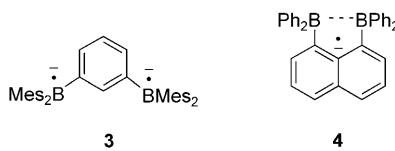


Abbildung 2. Spindichte (SOMO; blau) in **1** nach DFT-Energieminimierung; grau C, weiß H, rosa B.

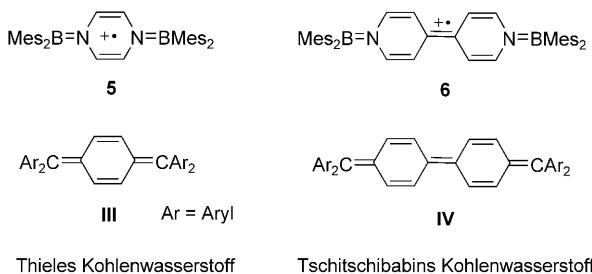
zu High-Spin-Materialien führen kann, mündete in der Synthese einer Verbindung **3**, die entsprechende magnetische Eigenschaften aufweist.^[29] Ein verwandter, interessanter Fall ist das 1,8-disubstituierte Naphthalin **4**, das wegen der engen Nachbarschaft der Akzeptoratome Anzeichen für eine B-B-Wechselwirkung zeigt.^[30]



Wie in den Reihen Hydrazin/Hydrazinium oder Aryldiamin/Aryldiaminium^[4,22] kann die organische Brücke in Spezies wie **1** oder **2** ausgelassen werden, was direkt zu B-B-verknüpften Diboranen führt, die ebenfalls stabile Anionenradikale $[\text{R}_2\text{BBR}_2]^-$ bilden können.^[31] Diese Zwischenstufen mit einer B-B-Bindungsordnung von 1.5 können als gleichwertig zu Kationenradikalen von Olefinen betrachtet werden, und die EPR-Hyperfeinkopplung der direkt verbundenen Boratome wird stark durch Strukturfaktoren beeinflusst, wie kristallographische Untersuchungen ergaben.^[32]

2.2. R₂B-Substituierte N-Heterocyclen

Systeme wie **1** oder **2** lassen sich durch Substitution der Bor-bindenden Ringkohlenstoffatome durch Stickstoff (**5**, **6**) modifizieren.^[12,33] Die Ladung der Radikalionen ändert sich dann von (–) nach (+), und die entsprechenden neutralen Vorstufen können als Analoga von Thieles und Tschitschibabins Kohlenwasserstoffen **III** und **IV** betrachtet werden,^[34] wobei exocyclisches C=C durch -B=N^+ ersetzt wird.^[35] Die Spinverteilung in **5** und **6**, wie sie sich aus EPR- und ENDOR-Spektren ergibt,^[12] lässt erkennen, dass die B-N-Verbindung wegen des großen Unterschieds der Elektronegativitäten und der daher verringerten Delokalisierung keine Spinübertragung begünstigt. Ersichtlich wird dieser Unterschied angesichts der kleinen Bor-Hyperfeinkopp lungskonstanten < 0.1 mT und der erhöhten Spindichte in den Ringen.^[12] Die Tatsache der verminderten N-B- π -Konjugation unterstützt bei der Diskussion um die Aromatizität der Borazine $\text{B}_3\text{N}_3\text{X}_6$ diejenigen Argumente, die für einen verringerten aromatischen Charakter solcher Verbindungen sprechen.^[35]



2.3. Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukte zwischen R₂B und radikalischen N-Heterocyclen

Es gibt einen weiteren, indirekten Mechanismus, über den der Akzeptoreffekt von Bor in Boranen, speziell die Lewis-Acidität, zur Stabilisierung radikalischer Zwischenstufen genutzt werden kann. Die Koordination von BX₃-Molekülen an Lewis-basische Stickstoffheteroarene zieht Elektronendichte ab und verstärkt so die Reduzierbarkeit des π -Systems und die Stabilität radikal-anionischer Zwischenstufen.^[36] Wiederum ist der Effekt in symmetrischen Verbindungen wie **7** und **8** am stärksten ausgeprägt; die Wechselwirkung zwischen radikalischen Lewis-Basen und Lewis-sauren Boranen führt durch Spinpolarisierung zu überraschend großen^[12] ¹⁰B- und ¹¹B-Hyperfeinkopplungskonstanten von etwa 0.25 mT für **7**, wie durch EPR-, Heteroatom-ENDOR- und General-TRIPLE-Spektroskopie gezeigt wurde (Abbildung 3).^[11] Auch für

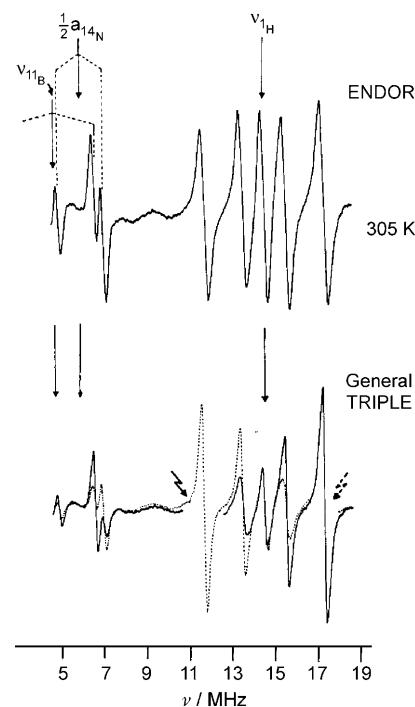
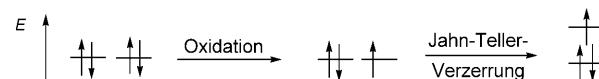
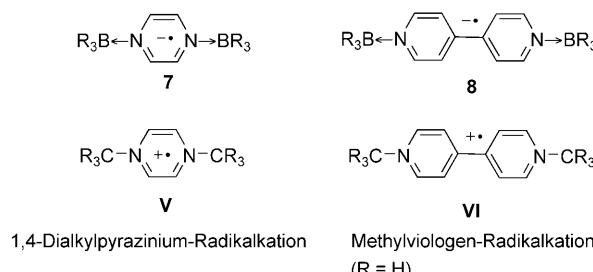


Abbildung 3. ENDOR- und General-TRIPLE-Spektren des Radikalions **8** (R = Et), in THF bei 305 K, mit ¹H-, ¹¹B- und ¹⁴N-Signalen (aus Lit. [11])

7 und **8** gibt es Analoga in der „konventionellen“ (Nicht-Bor-)Chemie, z. B. die als Produkte einer Einelektronenreduktion der 1,4-Dialkylpyrazinium-^[37,38] und 4,4'-Dialkyl-4,4'-bipyridinium(Methylviologen, „Paraquat“)-Dikationen gebildeten, stabilen Radikalkationen.^[39,40]

Die Aufzählung der repräsentativen Beispiele für Bor(III) und Bor(II) enthaltende Radikale in diesem Abschnitt ist nicht vollständig, es sind jedoch Datenbanken und umfassendere Übersichtsartikel^[6] verfügbar. Neuere Entwicklungen umfassen heteroatomreichere Systeme wie Borata-verdazyl-Radikal-anionen^[41a] und cyclo-(BR')₂(PR'₂)₂-Singuletdiradikale.^[41b]



Schema 1. Aufhebung der Entartung nach Einelektronenoxidation durch Jahn-Teller-Verzerrung.

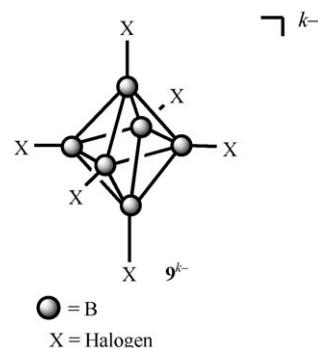
3. Polyborancluster-Radikal anionen $[B_nX_n]^{k-}$

In der organischen Chemie sind nur relativ wenige und im Allgemeinen instabile „Cluster“-Radikale mit dreidimensional delokalisiertem Spin bekannt;^[1,42] erst in neuerer Zeit kam es zur raschen Entwicklung der $(C_n)^{k-}$ -Chemie mit Schwerpunkt auf den annähernd kugelförmigen Buckminsterfullerenen ($n=60$) und ihren reduzierten Formen ($k=1-6$).^[3a] Dagegen wurde bereits 1966 eine Reihe polyedrischer Clusteranionen der allgemeinen Formel $[B_nX_n]^{k-}$ beschrieben (z. B. X = H, $n=8$).^[43,44] Später erschienen mehrere theoretische Abhandlungen für Verbindungen mit X = H,^[45,46] und auch Perhalogenid-Verbindungen (X = Halogen (Hal), $n=6,8-10$),^[47-54] peralkylierte Verbindungen wie $[B_{12}Me_{12}]^{k-}$ ^[55] sowie verwandte OR-substituierte Derivate (R = CH_2Ph , H) wurden untersucht.^[56-58] Die substituierten „hypercloso“-Verbindungen, die oft durch Einelektronenoxidation aus dianionischen *closo*-Vorstufen, manchmal jedoch auch aus Reduktion von B_nX_n erhalten wurden, sind durch elektronegative Substituenten stabilisiert, da weder Hal^+ noch R^+ oder RO^+ so gute Abgangsgruppen wie H^+ sind. Unser Hauptaugenmerk wird hier auf den eher symmetrischen Fällen liegen, so auf der Verbindungsreihe $[B_6Hal_6]^{k-}$ (Hal = Cl, Br, I), auf den gut untersuchten Ionen $[B_9Hal_9]^{k-}$ ^[52-54] und auf den $[B_{12}X_{12}]^{k-}$ -Systemen. In den meisten Fällen verhindern die Zahl der Boratome und die sich daraus ergebende, extensive Hyperfeinaufspaltung die Aufnahme aufgelöster EPR-Spektren, allerdings können auch der g-Faktor ($h\nu=g\beta H$) und seine Anisotropie^[8] wertvolle Informationen über die elektronische Struktur liefern. Unter Beibehaltung der Clusterstrukturformulierung und im Unterschied zu den oben beschriebenen organischen Boranradikalen zeigen die in diesem Abschnitt vorgestellten paramagnetischen Spezies niedrige (< 1) nicht-ganzzahlige Oxidationszahlen.

3.1. $[B_6Hal_6]^{k-}$

Ihre relativ geringe Größe und potenziell hohe (oktaedrische) Symmetrie machte die Cluster $[B_6X_6]^{k-}$ (9^{k-}) interessant für theoretische Untersuchungen. Die *closo*-Verbindungen mit $k=2$ zeigen eine Molekülorbitalanordnung mit einem zweifach entarteten HOMO,^[45,46,59] was bei Oxidation zur *hypercloso*-Form ($k=1$) zu einer mehrdeutigen Situation mit möglicher Jahn-Teller-Verzerrung führt (Schema 1). Die Arbeitsgruppe von Preetz konnte stark farbige Substanzen wie $[B_6I_6]^{k-}$ synthetisieren, isolieren und struktu-

rell charakterisieren; diese zeigen jedoch nur geringe Anzeichen einer Clusterverzerrung, die über Gegenion- und Packungseffekte hinausgehen.^[47,48] Geringe trigonale Verzerrungen des oktaedrischen Gerüstes wurden für alle Monoanionen $[B_6Hal_6]^{k-}$ (Hal = Cl, Br, I) mithilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet.^[24]



Die ungewöhnliche elektronische Struktur solcher Verbindungen zeigt sich bei der EPR-spektroskopischen Untersuchung.^[49] Eine sehr schnelle Relaxation infolge von angeregten Zuständen, die energetisch nahe am Dublett-Grundzustand liegen, führt zu extremer Linienverbreiterung. Diese ist in Gegenwart der schwereren Halogene mit ihren großen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten besonders ausgeprägt; so konnte das Signal des dunkelblauen $[B_6I_6]^{k-}$ lediglich bei 4 K beobachtet werden. Die Linienverbreiterung und die große Zahl von EPR-Hyperfeinlinien, die für die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit sechs Borkernen und sechs Kernspin-aktiven Halogenidkernen ($^{35}Cl, ^{37}Cl; ^{79}Br, ^{81}Br; ^{127}I$) in den Kombinationen entsprechend ihrer natürlichen Häufigkeiten^[8] erwartet werden, verhindern die EPR-spektroskopische Beobachtung von Hyperfeinaufspaltung. Die eng beieinander liegenden angeregten Zustände, die sich aus den teilweise besetzten entarteten Molekülorbitalen^[24,45,46,49] ergeben, sind auch für die Verschiebung der g-Tensorkomponenten zu niedrigen Werten verantwortlich, ein Effekt, der durch die Spin-Bahn-Kopplung der merkbar beteiligten Halogenatome noch verstärkt wird.^[49] Tatsächlich konnten DFT-Rechnungen die außergewöhnlich große, im EPR-Experiment beobachtete g-Anisotropie von $g_1=2.04$, $g_2=1.66$, $g_3=1.15$ relativ gut reproduzieren. Die Rechnungen zeigten außerdem eine ausgeglichene Spinverteilung von etwa $1/12$ für jedes der Bor- und Iodatome in $[B_6I_6]^{k-}$ (Abbildung 4).^[24] Mit den leichteren Halogensubstituenten Brom und Chlor ist die g-Anisotropie schwächer ausgeprägt,^[49,50] nicht nur wegen der wesentlich kleineren Spin-Bahn-Kopplungskonstante dieser Atome, sondern auch wegen der verringerten Spinübertragung auf die peripheren Halogenide (z. B. 4.5 % auf Cl statt 8.4 % auf I).^[24]

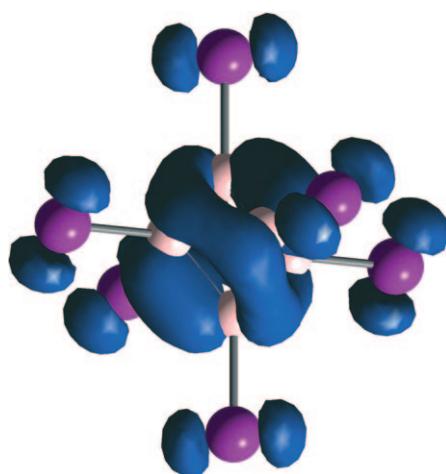
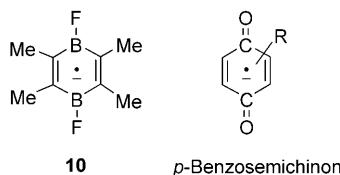


Abbildung 4. Spindichte von $9^{\bullet-}$ ($[B_6I_6]^{\bullet-}$) nach DFT-Energieminimierung.

Die Variation der Halogene von Iod über Brom nach Chlor und die Untersuchung der gemischten Derivate $[B_6\text{Hal}_n\text{Hal}'_{6-n}]^{\bullet-}$ in isomeren Formen (*cis*, *trans*) sowie der Halogenid/Hydrid- und Halogenid/Alkyl-Verbindungen bestätigt die wesentlichen Beiträge der Substituenten zum einfach besetzten Clusterorbital experimentell.^[49,50] Der starke Substituenteneffekt scheint zuerst überraschend, wenn man den großen Elektronegativitätsunterschied zwischen Halogen- und Boratomen betrachtet. Allerdings sind, wie durch Rechnungen an $[B_6I_6]^{\bullet-}$ bestätigt wurde,^[24] freie Elektronenpaare der Halogenidsubstituenten an der Spinverteilung beteiligt.

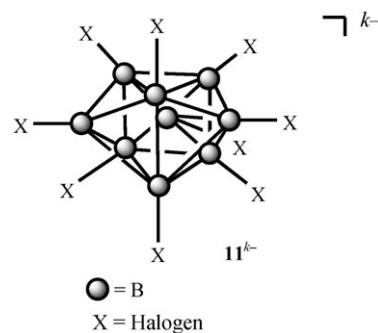
Während keine Herstellung von $[B_6F_6]^{\bullet-}$ gelang, gibt es durchaus Berichte über Radikale mit der BF-Gruppe (die mit CO isoelektronisch ist!): Das *p*-Semichinonanalogon **10** zeigte eine eher kleine Spindelokalisierung zur BF-Gruppe.^[60]



3.2. $[B_9\text{Hal}_9]^{k-}$

Die dreifach überdachten, trigonal-prismatischen *closo*-Clusterverbindungen $[B_9\text{Hal}_9]^{k-}$ (**11**^{k-}; $k = 0-2$ und $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden experimentell und theoretisch untersucht. Die Reaktivität ihrer chemischen und elektrochemischen zweistufigen Elektronenübertragung unter Bildung von $[B_9\text{Hal}_9]^{\bullet-}$ -Zwischenstufen^[52-54] sowie die Auswirkungen einer Protonierung^[54b] wurden beschrieben. Ihre Symmetrie ist niedriger als jene von $[B_6X_6]^{\bullet-}$ und $[B_{12}X_{12}]^{\bullet-}$, was zu einem nicht-isotropen, redoxaktiven Molekülorbital (HOMO von $[B_9X_9]^{2-}$, LUMO von B_9X_9) führt. Dies ist unter anderem

verantwortlich für eine weniger ausgeprägte *g*-Faktoranisotropie^[54a] von $[B_9\text{Br}_9]^{2-}$ ($g > 2$, $g_1 - g_3 = 0.05$) im Vergleich zu $[B_6\text{Br}_6]^{2-}$ ($g < 2$, $g_1 - g_3 = 0.20$). Die Strukturänderungen während der Elektronenübertragung sind relativ gering, und die gesamte dreifach überdachte, trigonal-prismatische Clusteranordnung wird beibehalten.^[54] Die offensichtlich niedrige Reorganisierungsenergie trägt vermutlich zur Stabilität der radikalischen Zwischenstufe in diesem Redoxsystem **11**^{k-} bei.^[53,54]



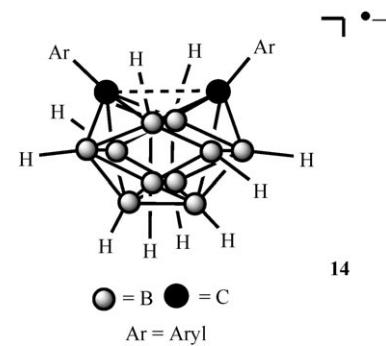
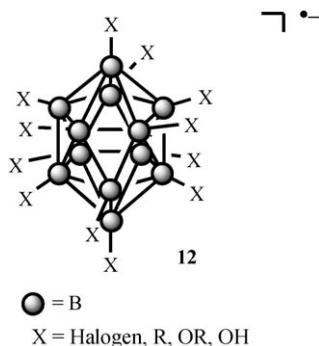
Außer der Stabilität und den Struktureigenschaften der $[B_9\text{X}_9]^{0+/-2-}$ -Redoxreihe gibt es zwei weitere bemerkenswerte Besonderheiten der $[B_9\text{X}_9]^{\bullet-}$ -Radikalationen: Sie können in protonierter Form $[\text{HB}_9\text{X}_9]^{\bullet-}$ erhalten werden, und sie können bequem durch Reduktion mit Iodid oder HI [Gl. (3), (4)] aus B_9X_9 hergestellt werden.^[54]



3.3. $[B_{12}X_{12}]^{k-}$

Ikosaedrische *closo*- $[B_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Ionen sind prototypische Polyborancluster von hoher Stabilität.^[2] Ähnlich wie bei $[B_6\text{X}_6]^{2-}$ führt die hohe Symmetrie zu einem entarteten HOMO.^[2a,b,45,46] Zwar wurde die Oxidation von $[B_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Hal}$) über radikalationische Zwischenstufen $[B_{12}\text{X}_{12}]^{\bullet-}$ (**12**) erwogen,^[46,61] allerdings erwies sich dieser Prozess bei elektrochemischen Experimenten selbst bei niedrigen Temperaturen als höchst irreversibel.^[62] UV-Bestrahlung in einem EPR-Gerät im gefrorenen Zustand führt zu Signalen mit relativ kleiner *g*-Anisotropie. Sie wurden vorläufig verzerrtem $[B_{12}\text{X}_{11}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) zugeordnet, da bei längerer Bestrahlung X_2 entsteht.^[62]

Für Derivate mit Nicht-Halogen-Substituenten beschrieben Hawthorne und Mitarbeiter isolierte, leicht Jahn-Teller-verzerrte *hyperclosos*- $[B_{12}\text{Me}_{12}]^{2-}$ -Verbindungen ($g = 2.0076$) und violette $[B_{12}(\text{OR})_{12}]^{\bullet-}$ -Verbindungen ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ oder andere Alkylgruppen).^[55-57] Auf Grundlage von Strukturänderungen wie den bei der Oxidation kleiner werdenden B-O-Abständen wurde eine Rückbindung von elektronenreichen Alkoxygruppen, die Elektronenpaare zur Verfügung stellen, zum elektronenarmen B_{12} -Cluster postuliert.^[56] Die Alkoxo-derivate wurden als diskrete nanomolekulare Ionen mit ein-

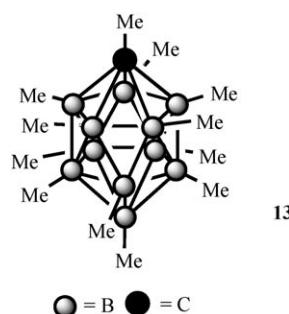


stellbaren pseudometallischen Eigenschaften, z.B. mit Redoxreaktionen ähnlich wie bei Metallen (d.h. zweistufigen reversiblen Einelektronenübertragungen), bezeichnet.^[57]

Während das diamagnetische $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ bereits vor längerem beschrieben^[58] und als ein Beispiel für „anorganische Kohlenhydrate (inorganic sugars)“ bezeichnet worden war,^[58a] konnte das stabile grüne Ion $[B_{12}(OH)_{12}]^{-}$ erst kürzlich von Schleid et al. isoliert, strukturell als Cs^+ -Salz analysiert und durch Cyclovoltammetrie und EPR-Spektroskopie ($g=2.0042$) charakterisiert werden.^[58e]

4. Carboranradikale

Ausgehend von $[B_{12}R_{12}]^{-}$ hebt das formale Ersetzen einer $[BR]$ - durch eine äquivalente $[CR]^+$ -Gruppe nicht nur die Symmetrie und damit die Entartung der Orbitale auf, sondern verändert auch das Redoxpotential und führt – wie von Michl und Mitarbeitern beschrieben^[63] – zu neutralen radikalischen Verbindungen wie $[CB_{11}Me_{12}]^{\bullet}$ (**13**) mit $g=2.0037$. **13** wurde als Oxidationsmittel diskutiert.^[63b]



Über verwandte radikal-anionische Verbindungen $[1,2-R_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}]^{-}$ ($R_2=Ph_2$)^[64a] (**14**) oder $(CH_2)_3$,^[64b] einschließlich ihrer strukturellen,^[64b] theoretischen^[64a] und (spektro)elektrochemischen Charakterisierung,^[64] wurde erst vor kürzerer Zeit berichtet. Den Rechnungen zufolge vergrößert sich der C-C-Abstand bei der Reduktion der neutralen Verbindung zum Radikal-anion **14** signifikant, was darauf schließen lässt, dass keine C-C-Bindungen im Radikal vorhanden sind.^[64a]

EPR-Spektroskopie ergab eine höhere Symmetrie für das $[C_4B_8R_4H_8]^{-}$ -Radikalion **15** ($R=SiMe_3$),^[65] das durch Reduktion der neutralen kuboktaedrischen Vorstufe (Abbildung 5) erhalten worden war.^[66] Ein ungewöhnlich gut aufgelöstes EPR-Spektrum ($g=2.0030$) zeigt eine große ^{11}B -Hyperfeinaufspaltung von 1.165 mT ($a(^{10}B)=0.390$ mT) mit nur vier äquivalenten Boratomen.^[65] Die zugrunde liegende elektronische Struktur wurde kürzlich durch DFT-Rechnungen für die analoge Verbindung mit $R=H$ (Abbildung 6 a) gezeigt.

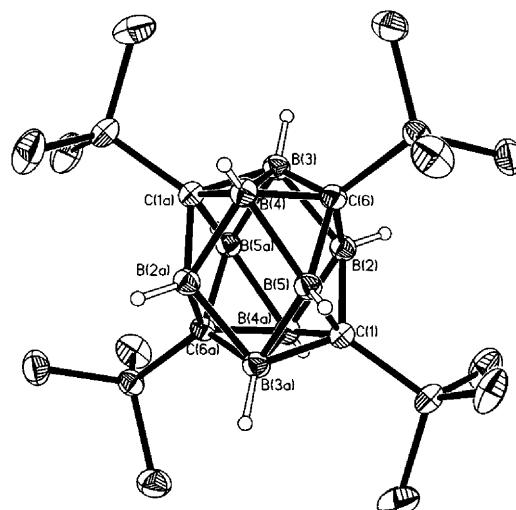


Abbildung 5. Molekülstruktur von $[C_4B_8(SiMe_3)_4H_8]$ im Kristall (**15**; aus Lit. [66]).

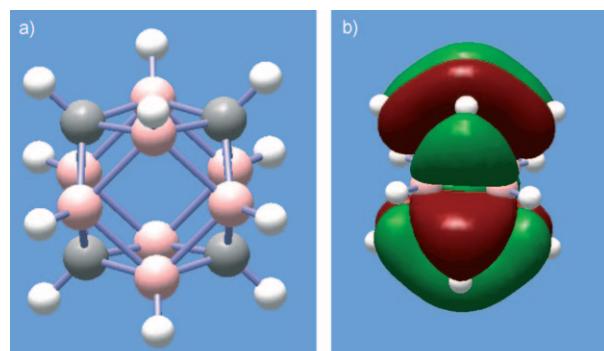
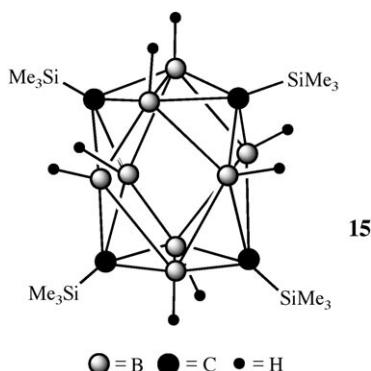


Abbildung 6. a) Struktur und b) einfach besetztes Molekülorbital von $[C_4B_8H_{12}]$ nach DFT-Energieminimierung.

abgeschätzt; diese ergaben Spindichten von 7.7 % für jedes der Kohlenstoffatome, 20.3 % für die getrennten Boratome an der Spitze und am Boden des Clusters und 0.00 % für die zentralen vier Boratome, die in einer Knotenebene des einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO; Abbildung 6b) liegen.



Carborane lassen sich an ihren B- und C-Positionen auch mit spintragenden Gruppen (z.B. konventionellen Radikalen) kuppeln, also etwa mit Nitronylnitroxidgruppen mit positionsabhängiger Spin-Spin-Wechselwirkung.^[67] Eine indirekte Elektronenaufnahme und damit eine Vermittlung der Elektronenübertragung zwischen gekoppelten metallorganischen Resten wurde für 1,12-C₂B₁₀H₁₀, das über Ethinylbrücken mit zwei metallorganischen Rutheniumfragmenten verknüpft war, und ähnliche Verbindungen beschrieben.^[68]

Auch bei paramagnetischen Übergangsmetallcarboranen ist der Spin nicht notwendigerweise auf Clustergerüste der Hauptgruppenelemente beschränkt, wie etliche Beispiele gezeigt haben.^[69,70] So enthält der Nickelcarborantyp, der an den durch Elektronenübertragung kontrollierten „nanorotary machines“ von Hawthorne et al.^[71] beteiligt ist, Nickel(IV) oder Nickel(III), wie durch EPR-Spektroskopie und Spektroelektrochemie nachgewiesen wurde.^[70]

5. Ausblick

Die hier angeführten Beispiele zeigen, dass eine zwei- und dreidimensionale Spinverteilung in stabilen Radikalen mit Bor als essenziellem Bestandteil (Abbildung 7) möglich ist. Von Boran-stabilisierten, einelektronenreduzierten organischen π -Systemen führt über Bor-zentrierte π -Radikale mit formal gemischter Valenz des Bors nach der Einführung eines einzelnen Spins ein Weg zu Halogenid-, Alkyl-, Alkoxy- oder Trialkylsilyl-substituierten Polyboranen und Carboranclustern, in denen das ungepaarte Elektron dreidimensional über das Clustergerüst und die Substituenten verteilt ist.

Die „dreidimensionale Aromatizität“^[72] von Boranclustern, die nach bestimmten Regeln stabilisiert sind,^[2] rechtfertigt die Erweiterung von der zweidimensionalen zur theoretisch und experimentell etablierten dreidimensionalen Spindelokalisierung – ein Schritt über die Beschränkungen des Konzepts der π -Radikalstabilität hinaus. EPR- und EN-

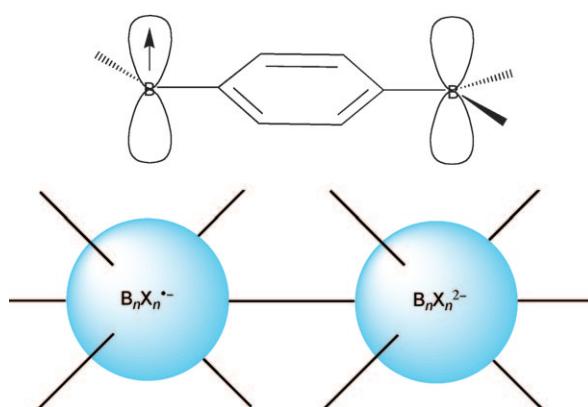


Abbildung 7. Zwei Arten von Spinverteilung in Radikalsystemen auf Borbasis.

DOR-Spektroskopie können zur Analyse der Spinverteilung genutzt werden, und moderne DFT-Methoden ermöglichen jetzt eine zuverlässige Abschätzung der elektronischen Struktur. Bei der Suche nach geeigneten paramagnetischen Strukturen kann die Betrachtung isoelektronischer Beziehungen hilfreich sein, unterstützt durch Konzepte aus der organischen Radikalchemie, dem Gebiet der Gemischvalenz und der Theorie der Cluster. In Anbetracht der hier aufgeführten Befunde und des weitläufigen Gebrauchs von N- und O-Atomen in redox- und/oder spinaktiven Komponenten z. B. für Sensoren oder molekulare Magnete^[73] fällt auf, dass Bor-haltige Materialien gute Perspektiven in diesen Bereichen bieten, wie von Housecroft^[74] und von anderen anhand neuer Rechnungen an Borafullerenen wie B₈₀ oder B₈₄^[75] vorgeschlagen wurde. Brauchbar können hier auch paramagnetische Oligomere oder Polymere sein, die z. B. die in Abschnitt 2.3 erwähnten cyclo-(BR')₂(PR₂)₂-Diradikale^[41b,76] oder Kombinationen aus Organoboranen und Übergangsmetallverbindungen wie Ferrocen enthalten.^[77] Es gibt mithin ein weites Forschungsgebiet für auf Bor basierende, spintragende Systeme, und dieser Kurzaufsatz hat verschiedene Strategien zur Herstellung solcher Materialien aufgezeigt.

Bor ist seit langem bekannt als ein Hauptgruppenelement mit Elektronenmangel – viel weniger ist jedoch über seine radikalstabilisierenden Aspekte bekannt. Nicht erst seit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit von MgB₂^[78] lohnt es sich, Verbindungen mit stabilen Borradikalen zu untersuchen und die möglichen Anwendungen solcher Systeme zu erforschen.

We thank the Deutschen Forschungsgemeinschaft, the Fonds der Chemischen Industrie, the Land Baden-Württemberg (W.K.), the National Science Foundation, Grant No. CHE-0601023 (N.S.H.), the Wissenschaftsakademie der Tschechischen Republik (KAN100400702), the Bildungsministerium der Tschechischen Republik (OC 139) (S.Z.) and the Robert A. Welch Foundation (J.A.M.) for the support of our research. We also thank the Alexander von Humboldt-Stiftung (N.S.H.) and the European Union [COST Actions D14 and D35 (W.K., S.Z.)] for their support of our scientific collaboration. We also thank the engaged

gierten Mitarbeitern, die in den Literaturstellen mit Bezug auf unsere Arbeiten erwähnt sind.

Eingegangen am 18. Juli 2008,
veränderte Fassung am 19. November 2008
Online veröffentlicht am 31. März 2009

- [1] a) J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1995**; b) F. Gerson, W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH, New York, **2003**.
- [2] a) W. N. Lipscomb, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1959**, *1*, 117; b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179; c) M. A. Fox, K. Wade, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1315.
- [3] a) K. M. Kadish, R. S. Ruoff, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, Wiley, New York, **2000**; b) *Fullerenes and Carbon Based Materials* (Hrsg.: P. Delhaes, H. Kuzmany), Elsevier, Amsterdam, **1998**; c) *Carbon Nanotubes* (Hrsg.: M. J. O'Connell), CRC Press/Taylor&Francis, Boca Raton, **2006**.
- [4] a) S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 581; b) S. E. Bailey, J. I. Zink, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5939.
- [5] a) C. Lambert, G. Nöll, J. Schelter, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 69; b) A. V. Szeghalmi, M. Erdmann, V. Engel, M. Schmitt, S. Amthor, V. Kriegisch, G. Noell, R. Stahl, C. Lambert, D. Leusser, D. Stalke, M. Zabel, J. Popp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7834.
- [6] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789.
- [7] a) M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 834; b) J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Quin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 920; c) A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4273.
- [8] J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2007**.
- [9] H. Nöth, W. Winterstein, W. Kaim, H. Bock, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2494.
- [10] H. Bock, W. Kaim, A. Semkow, H. Nöth, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4421.
- [11] W. Kaim, W. Lubitz, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 892; W. Kaim, W. Lubitz, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1209.
- [12] A. Lichtblau, W. Kaim, A. Schulz, T. Stahl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1497.
- [13] J. R. M. Giles, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 743.
- [14] a) E. Krause, H. Polack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 777; b) E. Krause, H. Polack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 271; c) E. Krause, P. Nobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 634; d) J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6825.
- [15] J. J. Eisch, T. Dluzniewski, M. Behrooz, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 235.
- [16] T. L. Chu, T. J. Weismann, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 23.
- [17] R. G. Griffin, H. van Willigen, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 2285.
- [18] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235.
- [19] A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863.
- [20] W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 615.
- [21] a) Z. Yuan, J. C. Collings, N. J. Taylor, T. B. Marder, C. Jardin, J.-F. Halet, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 5; b) Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305.
- [22] C. Wurster, R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1803.
- [23] J.-H. Pan, Y.-M. Chou, H.-L. Chiu, B.-C. Wang, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 743.
- [24] S. Záliš, W. Kaim, *Main Group Chem.* **2007**, *6*, 267.
- [25] a) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247; b) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107; c) K. D. Demadis, D. C. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- [26] a) W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755; b) W. Kaim, G. K. Lahiri, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1778.
- [27] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2106.
- [28] S. Záliš, W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] A. Rajca, S. Rajca, S. R. Desai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 25.
- [30] J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054.
- [31] a) H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C21; b) Diboran(4)-Radikale des Typs $[\text{Ar}_2\text{BBAr}_2]^\cdot$ wurden früher bei der Reduktion von Ar_3B -Verbindungen postuliert; siehe Lit. [14]; c) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870.
- [32] a) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368.
- [33] A. Lichtblau, H.-D. Hausen, W. Schwarz, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 73.
- [34] a) J. Thiele, H. Balhorn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 1463; b) A. E. Chichibabin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 1810; c) L. K. Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6004; d) vgl.: T. Sugimoto, M. Sakaguchi, H. Ando, T. Tanaka, Z. Yoshida, J. Yamauchi, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1893.
- [35] Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242.
- [36] a) W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 160; b) W. Kaim, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 231.
- [37] H.-D. Hausen, A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2059.
- [38] A. Schulz, W. Kaim, H.-D. Hausen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3207.
- [39] a) W. Kaim, W. Mattheis, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1323; b) W. Mattheis, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3337.
- [40] a) L. A. Summers, *The bipyridinium herbicides*, Academic Press, London, **1980**; b) F. M. Raymo, R. J. Alvarado, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 204.
- [41] a) J. B. Gilroy, M. J. Ferguson, R. McDonald, B. O. Patrick, R. G. Hicks, *Chem. Commun.* **2007**, *126*; b) D. Scheschkevitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Scheller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880.
- [42] P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3433.
- [43] J. S. Lewis, A. Kaczmarczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1068.
- [44] F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1271.
- [45] a) M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4220; b) M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781.
- [46] M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1299.
- [47] A. Heinrich, H.-L. Keller, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 184.
- [48] V. Lorenzen, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 565.
- [49] V. Lorenzen, W. Preetz, F. Baumann, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4011.
- [50] a) M. Wanner, W. Kaim, V. Lorenzen, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1103; b) B. Speiser, T. Wizemann, M. Wuerde, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4018; c) M. Wanner, V. Lorenzen, W. Preetz, W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [51] W. Einholz, K. Vaas, C. Wieloch, B. Speiser, T. Wizemann, M. Stroebel, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 258.
- [52] E. H. Wong, R. M. Kabbani, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 451.
- [53] B. Speiser, C. Tittel, W. Einholz, R. Schäfer, *Dalton Trans.* **1999**, 1741.
- [54] a) H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Höhne, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiss, R. K. Kremer, H. G. von Schnerring, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1059; b) H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, W. Kaim, U. Wedig, W. Höhne, H. G. von Schnerring, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1638.
- [55] a) T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.* **1999**, 2039; b) T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1291; c) M. F. Hawthorne, T. Peymann, US Patent 6.355.840.
- [56] a) T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1664; b) O. K. Farha, R. L. Julius, M. W. Lee, R. E. Huertas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18243.
- [57] W. W. Lee, O. K. Farha, M. F. Hawthorne, C. H. Hansch, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3018.
- [58] a) T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1061; b) T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2182; c) A. Maderna, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1661; d) T. Li, S. S. Jalilatgi, M. J. Bayer, A. Maderna, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17832; e) N.-D. Van, I. Tiritiris, T. Schleid, B. Sarkar, W. Kaim, R. Winter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [59] P. W. Fowler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, 82, 61.
- [60] W. Kaim, H. Bock, P. Hawker, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 577.
- [61] O. Volkov, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 945.
- [62] M. Wanner, Dissertation, Universität Stuttgart, **1997**.
- [63] a) B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10902; b) I. Zharov, B. T. King, Z. Havlas, A. Pardi, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10253.
- [64] a) M. A. Fox, C. Nervi, A. Crivello, P. J. Low, *Chem. Commun.* **2007**, 2372; b) X. Fu, H.-S. Chan, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8964.
- [65] N. S. Hosmane, H. Zhang, J. A. Maguire, Y. Wang, T. Demissie, T. J. Colacot, M. B. Ezhova, K.-J. Lu, D. Zhu, T. G. Gray, S. C. Helfert, S. N. Hosmane, J. D. Collins, F. Baumann, W. Kaim, W. N. Lipscomb, *Organometallics* **2000**, 19, 497.
- [66] N. S. Hosmane, H. Zhang, J. A. Maguire, Y. Wang, T. J. Colacot, T. G. Gray, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1000.
- [67] F. Iwahori, Y. Nishikawa, K. Mori, M. Yamashita, J. Abe, *Dalton Trans.* **2006**, 473.
- [68] M. A. Fox, R. L. Roberts, T. E. Baines, B. Le Guennic, J.-F. Halet, F. Hartl, D. S. Yufit, D. Albesa-Jové, J. A. K. Howard, P. J. Low, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3566.
- [69] a) N. S. Hosmane, Y. Wang, H. Zhang, K.-J. Lu, J. A. Maguire, T. G. Gray, K. A. Brooks, E. Waldhör, W. Kaim, R. K. Kremer, *Organometallics* **1997**, 16, 1365; b) N. S. Hosmane, Y. Wang, H. Zhang, J. A. Maguire, E. Waldhör, W. Kaim, H. Binder, R. K. Kremer, *Organometallics* **1994**, 13, 4156; c) N. S. Hosmane, Y. Wang, H. Zhang, J. A. Maguire, E. Waldhör, W. Kaim, *Organometallics* **1993**, 12, 3785.
- [70] S. Tomlinson, C. Zheng, N. S. Hosmane, J. Yang, Y. Wang, H. Zhang, T. G. Gray, T. Demissie, J. A. Maguire, F. Baumann, A. Klein, B. Sarkar, W. Kaim, W. N. Lipscomb, *Organometallics* **2005**, 24, 2177.
- [71] M. F. Hawthorne, J. L. Zink, J. M. Skelton, M. J. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer, D. Neuhauser, *Science* **2004**, 303, 1849.
- [72] a) W. N. Lipscomb, A. R. Pitocchelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5833; b) Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3613.
- [73] J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [74] C. E. Housecroft, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2883; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2717.
- [75] a) E. D. Jemmis, E. G. Jayasree, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 816; b) N. G. Gonzales Szwacki, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 166804.
- [76] A. Rodriguez, G. Fuks, J.-B. Bourg, D. Bourissou, F. S. Tham, G. Bertrand, *Dalton Trans.* **2008**, 4482.
- [77] K. Venkatasubbaiah, T. Pakkirisamy, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Dalton Trans.* **2008**, 4507.
- [78] J. Köhler, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2435.