

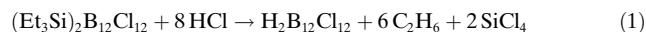
# Oxidation von *closo*-[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> zum Radikalanion [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>•-</sup> und zum neutralen B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>\*\*

René T. Boéré, Sylwia Kacprzak, Mathias Keßler, Carsten Knapp,\* Rainer Riebau, Sebastian Riedel, Tracey L. Roemmele, Monika Rühle, Harald Scherer und Stefan Weber

Verbindungen mit Boratomen als Spinträger haben in letzter Zeit einige Aufmerksamkeit gefunden.<sup>[1]</sup> Das ikosaedrische *closo*-Dodecaboration [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> ist der archetypische Borcluster und folglich von besonderem Interesse. Während die Stammverbindung [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> in einer irreversiblen Einelektronenoxidation zu [B<sub>24</sub>H<sub>23</sub>]<sup>3-</sup> oxidiert wird,<sup>[2]</sup> bildet der methylierte Cluster [B<sub>12</sub>Me<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> bei einem Potential von +0.44 V gegen Ag/Ag<sup>+</sup> das luftstabile, blaue Radikalanion [B<sub>12</sub>Me<sub>12</sub>]<sup>•-</sup>.<sup>[3]</sup> Das Oxidationspotential alkoxy-substituierter Cluster [B<sub>12</sub>(OR)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> ist noch niedriger, und sogar die Neutralverbindungen B<sub>12</sub>(OR)<sub>12</sub> konnten synthetisiert werden.<sup>[4]</sup> Vor kurzem wurde über die Synthese und Charakterisierung des Perhydroxyradikals [B<sub>12</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>•-</sup> berichtet.<sup>[5]</sup> Kleinere perhalogenierte Polyboranradikalanionen [B<sub>n</sub>X<sub>n</sub>]<sup>•-</sup> (X = H, Cl, Br, I; n = 6, 8–10), die durch Einelektronenoxidation der entsprechenden *closo*-Cluster entstehen, wurden synthetisiert und elektrochemisch charakterisiert.<sup>[6]</sup> Die Einführung von Halogensubstituenten und eine zunehmende Clustergröße erhöhen die Oxidationsstabilität. Folglich sind die perhalogenierten Dodecaborate [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> (X = Halogen) deutlich schwerer zu oxidieren. Die Oxidation der Dodecaborate [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> (X = H, F, Cl, Br) zu den entsprechenden Radikalanionen [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>•-</sup> ist theoretisch<sup>[7]</sup> und elektrochemisch untersucht worden.<sup>[8]</sup> Untersuchungen der Oxidationsstabilität von [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> sind nicht nur von grundlegendem Interesse, sondern auch zunehmend wichtig für mögliche Anwendungen der Lithiumsalze Li<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>] in Lithium-Ionen-Batterien.<sup>[9,10]</sup> Der fluoridierte Cluster [B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> ist bei einem Potential von 1.85 V gegen Ag/Ag<sup>+</sup> (1.9–2.0 V gegen die

Normalwasserstoffelektrode) in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat-Lösung quasireversibel zum Radikalanion [B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>]<sup>•-</sup> oxidierbar,<sup>[9]</sup> wohingegen die Derivate mit den schwereren Halogenen (X = Cl, Br) in bisherigen elektrochemischen Untersuchungen in Acetonitril keine wohldefinierte Oxidationswelle zeigten.<sup>[2a,11]</sup> In einem aktuellen Übersichtsartikel stellen Kaim et al. fest: „Zwar wurde die Oxidation von [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> (X = Hal) über radikalanionische Zwischenstufen [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>•-</sup> erwogen, allerdings erwies sich dieser Prozess bei elektrochemischen Experimenten selbst bei niedrigen Temperaturen als höchst irreversibel.“<sup>[1]</sup> [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>•-</sup>-Radikalanionen (X = Halogen) wurden bisher weder als Reinverbindungen isoliert noch charakterisiert. Allerdings wurde bereits 1975 eine schwache Violettfärbung bei der Dehydrierung von H<sub>2</sub>B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>·8H<sub>2</sub>O dem Radikalanion [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>•-</sup> zugeschrieben.<sup>[12]</sup>

In Zuge unserer Untersuchungen des perchlorierten *closo*-Dodecaborats [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> als schwach koordinierendes Dianion<sup>[13]</sup> haben wir, parallel und unabhängig zu Reed et al.,<sup>[14]</sup> die zweiprotonige Supersäure H<sub>2</sub>B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub> durch die Reaktion der Silyliumverbindung (Et<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub> mit gasförmigem Chlorwasserstoff synthetisiert. Die Reaktion verläuft, in Übereinstimmung mit vorherigen Untersuchungen von Willner et al., gemäß Gleichung (1) (Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen zeigt ein IR-Spektrum der gasförmigen Nebenprodukte).<sup>[15]</sup>



Lösungen von H<sub>2</sub>B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub> in flüssigem SO<sub>2</sub> sind bei –40 °C einige Tage stabil, verfärben sich aber oberhalb 0 °C innerhalb weniger Minuten tiefblau. Die Supersäure H<sub>2</sub>B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub> zeigt bei tiefen Temperaturen in flüssigem SO<sub>2</sub> das typische <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum des [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Dianions, wohingegen die blaue Lösung überhaupt kein <sup>11</sup>B-NMR-Signal mehr aufweist (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Luftkontakt ist im Rückstand das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> wieder nachweisbar (Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen). Wir ordnen deshalb die beobachtete blaue Farbe dem Radikalanion [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>•-</sup> zu, das sich durch die Oxidation des [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Dianions mit H<sup>+</sup> bildet [Gl. (2)]. Weiterhin zeigt die erfolgreiche Rückgewinnung von [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> nach Hydrolyse, dass die Oxidation reversibel ist, wie durch <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.



Das Ziel weiterer Untersuchungen bestand folglich darin, eine einfachere Syntheseroute zum Radikalanion [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>•-</sup>

[\*] M. Keßler, Dr. C. Knapp, R. Riebau, Dr. S. Riedel, M. Rühle, Dr. H. Scherer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg i. Br. (Deutschland)  
E-Mail: carsten.knapp@ac.uni-freiburg.de

Dr. S. Kacprzak, Prof. S. Weber  
Institut für Physikalische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Deutschland)

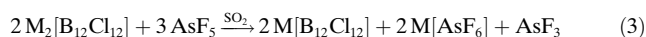
Prof. R. T. Boéré, Dr. T. L. Roemmele  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Lethbridge (Kanada)

[\*\*] Wir danken der DFG und der Universität Freiburg für die finanzielle Unterstützung, Prof. Ingo Krossing für seine generelle Unterstützung sowie Profs. Dage Sundholm und Caroline Röhr für hilfreiche Diskussionen. M.R. dankt dem DAAD für ein Stipendium und S.R. dem FCI für finanzielle Unterstützung. Die Arbeiten in Kanada wurden unterstützt vom NSERC und der University of Lethbridge.



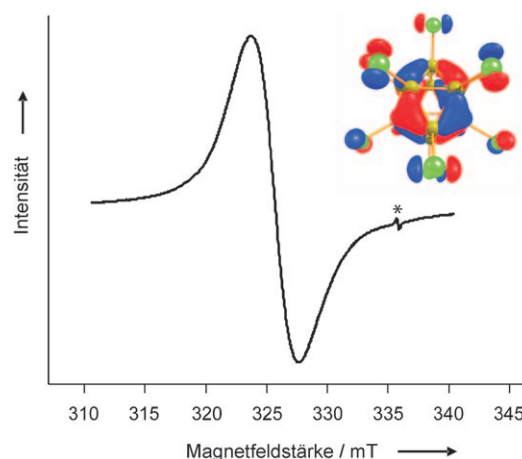
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004755> zu finden.

zu entwickeln. Das deutlich höhere Oxidationspotential der halogenierten Borcluster gegenüber denjenigen von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ,<sup>[2]</sup>  $[\text{B}_{12}\text{Me}_{12}]^{2-}$ <sup>[3]</sup> oder  $[\text{B}_{12}(\text{OR})_{12}]^{2-}$  (OR = OH,<sup>[5]</sup> Alkoxy<sup>[4]</sup>) spricht gegen die Verwendung konventioneller organischer Lösungsmittel wie Acetonitril.<sup>[8]</sup> Die oben beschriebene erfolgreiche Erzeugung des Radikalanions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot -}$  aus  $\text{H}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  in  $\text{SO}_2$  spricht für flüssiges Schwefeldioxid als geeignetes Lösungsmittel. Schwefeldioxid hat ein sehr großes elektrochemisches Fenster von  $-1.1$  bis  $+3.3$  V gegen  $\text{Fc}^{0/+}$  (Fc = Ferrocen).<sup>[16]</sup> Folglich führten die Oxidationen der Alkalimetallsalze  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (M = Li, Na, K, Cs) in flüssigem  $\text{SO}_2$  mit dem starken Oxidationsmittel  $\text{AsF}_5$  zu Lösungen, die durch die Gegenwart von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot -}$  dunkelblau gefärbt waren [Gl. (3)].<sup>[17]</sup>



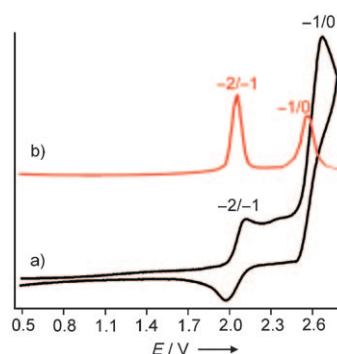
Nach dem Abtrennen des unlöslichen Nebenproduktes  $\text{M}[\text{AsF}_6]$  durch Filtration und dem anschließenden Entfernen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Bestandteile am Vakuum wurde  $\text{M}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  als blauer Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Festes  $\text{M}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  ist sehr luftempfindlich und entfärbt sich an der Luft innerhalb einer Minute. Das Radikalanion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot -}$  ist selbst ein starkes Oxidationsmittel und kann unter anderem zur Oxidation von Nichtmetallen eingesetzt werden. So führt die Reaktion von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot -}$  mit elementarem Schwefel Raman-spektroskopischen Untersuchungen zufolge zu  $\text{S}_8[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Salzen des Radikalanions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot -}$  zeigen eine Aufspaltung der typischen Signale des Ikosaeders, was für eine verringerte Symmetrie des Borclusters spricht. Theoretische Betrachtungen sagen eine Verzerrung von  $I_h$ - zu  $T_h$ - oder  $D_{3d}$ -Symmetrie voraus.<sup>[7]</sup> EPR-spektroskopische Untersuchungen an festem  $\text{M}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  zeigen ein Signal bei  $g = 2.06$  mit einer Peak-to-Peak-Linienbreite von 3.9 mT (Abbildung 1) und bestätigen somit das Auftreten eines ungepaarten Spins. Die große Zahl theoretisch vorhergesagter Hyperfeinaufspaltungen für die Wechselwirkung des ungepaarten Elektronenspins mit den Spins von zwölf Bor- und zwölf Chlorkernen (unter Einbeziehung der Tatsache, dass eine sehr große Zahl von Isotopomeren denkbar ist) führt durch Linienüberlagerung zu einem breiten, uneinheitlichen, nicht aufgelösten Signal. Hyperfeinanisotropie in eingefrorenem Zustand trägt ebenfalls zur Linienverbreiterung bei. Konzentrierte Lösungen von  $\text{M}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  zeigen ein sehr breites, lösungsmittel- und temperaturabhängiges  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal, das gegenüber jenem des Dianions um etwa 200 ppm hochfeldverschoben ist (Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen).

Bisherige Untersuchungen des elektrochemischen Verhaltens von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  mithilfe der Cyclovoltammetrie (CV) in den organischen Lösungsmitteln  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>[18]</sup> und  $\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[11]</sup> ergaben keine Hinweise auf definierte Oxidationswellen, wohingegen Differenzpulsvoltammetrie in  $\text{CH}_3\text{CN}$  eine wohlgeformte Oxidationswelle bei  $+2.34$  V gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  zeigte.<sup>[11]</sup> In der hier vorgestellten Arbeit haben wir flüssiges Schwefeldioxid als Lösungsmittel für die Cyclovoltammetrie verwendet und zum ersten Mal in sich konsistente Oxida-



**Abbildung 1.** Continuous-wave-X-Band (9.410 GHz)-EPR-Signal (1. Ableitung des Absorptionsspektrums) von festem  $\text{Li}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Messbedingungen: Temperatur: 15 K; Mikrowellenenergie: 12.63 mW; Modulationsfrequenz: 100 kHz; Modulationsamplitude: 0.1 mT. Das Sternchen markiert das Signal einer unbekannten Verunreinigung. Der Einschub in der rechten oberen Ecke zeigt das SOMO von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot -}$  in  $T_h$ -Symmetrie.

tionspotentiale unter gleichen Bedingungen für die komplette Serie der Dodecaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (X = H, F, Cl, Br) erhalten. Das mittlere Potential für die Oxidation von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  bei  $+2.11$  V gegen  $\text{Fc}^{0/+}$  in der Cyclovoltammetrie ist in guter Übereinstimmung mit dem Peakpotential im Squarewave-Voltammogramm (SWV) bei  $+2.14$  V (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Sogar die zweite Oxidation des Radikalanions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot -}$  zu neutralem  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  bei 2.67 V gegen  $\text{Fc}^{0/+}$  kann wegen des großen elektrochemischen Fensters und der kleinen Dielektrizitätskonstante in  $\text{SO}_2$  beobachtet werden (Abbildung 2). Während die erste Oxidation quasireversibel ist, scheint die zweite Oxidation unter diesen Messbedingungen irreversibel zu sein. Dies ist möglicherweise auf die beobachtete Abscheidung eines Feststoffs auf den Elektroden während der Messungen zurückzuführen. Dass der zweite Oxidationsprozess in der Cyclovoltammetrie übermäßig gestört ist, wird auch durch das



**Abbildung 2.** a) Cyclovoltammogramm von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  in  $\text{SO}_2$  (0.1 M  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , 224 K). b) Das Squarewave-Voltammogramm der gleichen Lösung zeigt die gleichen Stromstärken für den  $-2/-1$ - und den  $-1/0$ -Prozess. Die Potentiale (E) sind extern auf  $\text{Fc}^{0/+}$  bezogen.

Squarewave-Voltammogramm bestätigt, in dem für beide Prozesse ähnliche Stromstärken beobachtet werden. Die Oxidationsstabilität der Dodecaborate nimmt in Übereinstimmung mit den CV-Untersuchungen und berechneten Ionisierungsenergien (IP) für die Gasphase von  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  bis  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  zu (Tabelle 1). Dies widerspricht dem Trend der Elektronegativitäten der Halogene und wird üblicherweise mit der Abnahme der  $\pi$ -Rückbindung vom Halogen- zum Boratom beim Übergang von Fluor zu Iod erklärt.

**Tabelle 1:** Berechnete (PBE0/def2-TZVPP) Ionisierungsenergien ( $\text{IP}_{\text{ber.}}$ ) und experimentell bestimmte anodische Peakpotentiale ( $E_{\text{p}}^{\text{a1}}$ ) für  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

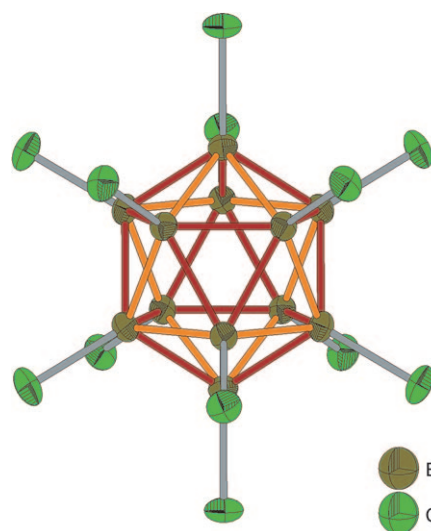
Anion	$\text{IP}_{\text{ber.}}$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	$E_{\text{p}}^{\text{a1}}$ [V] <sup>[a]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	+274	NA <sup>[b]</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$	+256	2.31
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$	+229	2.15
$[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$	+131	1.78
$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$	+92	1.66 <sup>[c]</sup>

[a] Cyclovoltammetrie: in  $\text{SO}_2$  gegen  $\text{Fc}^{0/+}$ ; Pt-Arbeits- und -Hilfselektroden, Ag-Pseudoreferenzelektrode, Einzelheiten zu den Messungen finden sich in den Hintergrundinformationen. [b] Keine Angabe. [c] Ir-reversibel.

Das experimentelle UV/Vis-Spektrum von  $\text{Li}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  zeigt zwei intensive Banden bei 398 und 674 nm (Abbildung S9 in den Hintergrundinformationen). Die zweitgenannte Bande weist eine breite Schulter bei ungefähr 550 nm auf. Das auf dem CC2/def2-TZVPP-Niveau berechnete Absorptionsspektrum des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot-}$ -Radikalanions enthält zwei intensive Banden bei 462 und 642 nm und stimmt gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Die breite Schulter bei ungefähr 550 nm lässt sich durch die Gegenwart geringer Mengen von neutralem  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  erklären, für das ein Absorptionsmaximum bei 569 nm berechnet wurde.

Sowohl die cyclovoltammetrischen Untersuchungen an  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  in  $\text{SO}_2$  als auch das UV/Vis-Spektrum von  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot-}$  in  $\text{SO}_2$  sprechen für das Auftreten des neutralen Borclusters  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  unter diesen Bedingungen. Born-Haber-Fajans-Kreisprozesse für beide Stufen der Oxidation von  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  mit  $\text{AsF}_5$  (Abbildung S12 in den Hintergrundinformationen) zeigen, dass sowohl die erste als auch die zweite Oxidation thermodynamisch favorisiert ist.  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  wurde in früheren Arbeiten von Morrison und Davan bereits massenspektrometrisch und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch als Nebenprodukt der thermischen Zersetzung von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  nachgewiesen.<sup>[19]</sup>

Die Röntgenstrukturbestimmung an einem blauen, kubischen Einkristall aus einer Reaktion zu  $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  lieferte die erste Strukturbestimmung von neutralem  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  (Abbildung 3). Die  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ -Moleküle sind kubisch-dichtest gepackt (Abbildung S13 in den Hintergrundinformationen).<sup>[20]</sup> Die B-B-Abstände (181.2(2)–185.5(3) pm) sind verlängert, und die B-Cl-Bindungen (174.2(2)–174.8(2) pm) sind gegenüber jenen in *closo*- $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  (B-B 178.7 pm, B-Cl 178.9 pm) verkürzt.<sup>[13a]</sup> Das einfach besetzte HOMO (SOMO) des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot-}$ -Radikalanions ist B-B-bindend und B-Cl-antibindend (Abbildung 1). Das Entfernen eines weiteren Elektrons



**Abbildung 3.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ . Hellbraune B-B-Bindungen sind lang (185.2(3)–185.5(3) pm) und dunkelbraune B-Cl-Bindungen kurz (181.2(2)–181.8(3) pm). Die B-Cl-Abstände reichen von 174.2(2) bis 174.8(2) pm. Die thermischen Auslenkungsparameter entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

aus diesem Orbital sollte zu einer Verlängerung der B-B-Bindungen und einer Verkürzung der B-Cl-Bindungen führen, was auch experimentell beobachtet wird.

$\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  hat nur  $n$  Gerüstelektronenpaare statt der  $n+1$  Gerüstelektronenpaare, die für eine *closo*-Struktur nach den Wade-Regeln erwartet werden würden.<sup>[21]</sup> Solche Elektronenmangelverbindungen werden häufig auch mit dem Ausdruck *hypercloso* bezeichnet.<sup>[22]</sup> Das HOMO der Stammverbindung  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  ist vierfach entartet, und folglich sollte das Entfernen von einem oder zwei Elektronen aus diesem Orbital zu einer Jahn-Teller-Verzerrung führen. Rechnungen sagen zwei Isomere mit  $D_{3d}$ -Symmetrie und eines mit  $T_h$ -Symmetrie voraus (Abschnitt S5 in den Hintergrundinformationen). Alle drei haben fast die gleiche Energie, wobei das  $T_h$ -Isomer das globale Minimum ist. In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass sowohl alle bisher strukturell charakterisierten  $\text{B}_{12}(\text{OR})_{12}$ -Cluster<sup>[4b]</sup> (OR = Alkoxy) als auch die experimentelle Struktur von  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$   $D_{3d}$ -Symmetrie aufweisen. Die genaue Untersuchung der elektronischen Struktur der  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{n-}$ -Cluster ( $n=0, 1$ ) ist weiteren Arbeiten vorbehalten.

Sowohl die chemische als auch die elektrochemische Oxidation des Dianions  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  in flüssigem Schwefeldioxid liefert also unter geeigneten Bedingungen das Radikal-anion  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot-}$  und neutrales  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ . Beide Verbindungen wurden mit einer Vielzahl spektroskopischer und physikalischer Methoden nachgewiesen. Elektrochemische Untersuchungen lassen auf ein ähnliches Reaktionsverhalten der anderen halogenierten Cluster  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Br}$ ) schließen. Ob dies tatsächlich der Fall ist, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Eingegangen am 31. Juli 2010

Online veröffentlicht am 30. November 2010

**Stichwörter:** Bor · Cyclovoltammetrie · Jahn-Teller-Verzerrung · Oxidationen · Radikalanionen

- [1] W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Zálaiš, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5184–5193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082–5091.
- [2] a) R. J. Wiersema, R. L. Middaugh, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2074–2079; b) O. Volkov, C. Hu, U. Kölle, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1909–1911.
- [3] a) T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.* **1999**, 2039–2040; T. Peymann, C. B. Knobler, A. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1291–1294.
- [4] a) T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1713–1715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1664–1667; b) O. K. Farha, R. L. Julius, M. W. Lee, R. H. Huertas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18243–18251; c) M. W. Lee, O. K. Farha, M. F. Hawthorne, C. H. Hansch, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3078–3082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3018–3022.
- [5] N.-D. Van, I. Tiritiris, R. F. Winter, B. Sarkar, P. Singh, C. Duboc, A. Muñoz-Castro, R. Arratia-Pérez, W. Kaim, T. Schleid, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11242–11245.
- [6] a) J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35–48; b) H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Höhle, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiss, R. K. Kremer, H. G. von Schnering, O. Groegner, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1059–1072; c) B. Speiser, C. Tittel, W. Einholz, R. Schäfer, *Dalton Trans.* **1999**, 1741–1752; d) W. Einholz, K. Vaas, C. Wieloch, B. Speiser, T. Wizemann, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 258–268.
- [7] M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1299–1305.
- [8] J. H. Morris, H. J. Gysling, D. Reed, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 51–76, zit. Lit.
- [9] a) S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694–4695; b) W. J. Casteel, Jr., S. V. Ivanov, K. Jambunathan, W. H. Bailey III, WO2009/073514, **2009**.
- [10] a) K. Hayamizu, A. Matsuo, J. Arai, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A744–A750; b) J. Arai, A. Matsuo, T. Fujisaki, K. Ozawa, *J. Power Sources* **2009**, *193*, 851–854.
- [11] W. Bowden, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 1249–1252.
- [12] M. W. Rupich, J. S. Foos, S. B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 119–122.
- [13] a) V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694; b) C. Knapp, C. Schulz, *Chem. Commun.* **2009**, 4991–4993; c) C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz, J. Warneke, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3616–3619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3536–3538; d) M. Keßler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230; e) J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, M. Rühle, C. Schulz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8671–8678.
- [14] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543–3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491–3493.
- [15] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462–6465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349.
- [16] Pt-Arbeits- und -Hilfselektrode, Ag-Pseudoreferenzselektrode, 0.1 M [nBu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>], 200 mV s<sup>-1</sup>, 203 K. Ein ähnlich großes elektrochemisches Fenster wurde auch in A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*, 2. Aufl., Wiley, **2001** genannt.
- [17] Synthese von M[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] (M = Li, Na, K): Zu M<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] (hergestellt durch die Reaktion von [NEt<sub>3</sub>H]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] mit zwei Äquivalenten MOH in wässriger Lösung)<sup>[13a]</sup> in einem H-förmigen Schlenk-Kolben mit G4-Fritte und J.-Young-Teflon-in-Glas-Ventilen wurden SO<sub>2</sub> (10 mL) und ein großer Überschuss (vier- bis siebenfach zum Abfangen von Spuren von Verunreinigungen) AsF<sub>5</sub> (hergestellt aus AsF<sub>3</sub> und F<sub>2</sub>; D. R. Aris, C. Knapp, J. Passmore, X. Wang, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1368–1372) bei –196 °C kondensiert. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die blaue Lösung über die Fritte filtriert und der unlösliche Rückstand (M[AsF<sub>6</sub>] laut IR- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum) mehrmals mit SO<sub>2</sub> bis zur Farblosigkeit gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile blieb M[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] als dunkelblauer Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute zurück.
- [18] M. Wanner, Dissertation, Universität Stuttgart, **2001**.
- [19] T. Davan, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2366–2372.
- [20] Einkristallstrukturuntersuchungen wurden an einem Rigaku-RAXIS-Spider-Image-Plate-Diffraktometer mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung (0.71073 Å) durchgeführt. Der Kristall wurde bei –30 °C in fluoriertem Öl ausgewählt und mit einem Kryo-Loop im kalten Stickstoffstrom am Goniometer festgefroren. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELX-97 Programs for Crystal Structure Analysis, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, **1997**). Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Der Datensatz wurde absorptionskorrigiert. B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>: M = 555.12, kubisch, Pa $\bar{3}$ , a = b = c = 1244.98(12) pm, V = 1.9297(3) nm<sup>3</sup>, Z = 4,  $\mu$  = 1.703 mm<sup>-1</sup>, T = 115(2) K, Reflexe: 10279 gemessen, 737 unabhängig (R<sub>int</sub> = 0.0565), R1 = 0.0253 (I > 2 $\sigma$ (I)), wR2 = 0.0595 (alle Daten). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-421891 angefordert werden.
- [21] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [22] R. T. Baker, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 109–111.