

Dodecaboratclusterhaltige Membranen für Brennstoffzellen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

Dem Promotionsausschuss des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie)
der Universität Bremen vorgelegt von

Katy Penk, geb. Baumann

Bremen

2014

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 02. Juli 2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Detlef Gabel

2. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Wöhrle

Prüfer: Prof. Dr. Andreas Hartwig

Prüfer: Dr. Thomas Dülcks

Schriftliche Erklärung nach § 6 Abs. 5 der Promotionsordnung vom 14. März 2007

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel:

„Dodecaboratclusterhaltige Membranen für Brennstoffzellen“

1. ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe,
2. keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und
3. die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ebenfalls erkläre ich hiermit eidesstattlich, dass es sich bei den von mir vorgelegten Arbeiten um identische Exemplare handelt und diese Arbeit bisher weder in gleicher, noch in ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Bremen, 16.07.2014



Katy Penk

Für meinen Mann

und meine Kinder

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Detlef Gabel im Fachbereich 2 für Chemie und Biologie an der Universität Bremen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. D. Gabel danke ich sehr für die Bereitstellung dieses spannenden und abwechslungsreichen Themas, für seine anspornende Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft während der Bearbeitung dieser Dissertation. Außerdem bedanke ich mich recht herzlich für sein entgegengebrachtes Vertrauen, seine Geduld und den freundschaftlichen Umgang.

Für die Erstellung des Zweitgutachtens danke ich Herrn Prof. Dr. D. Wöhrle und für die Übernahme des Prüfungsamtes bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. A. Hartwig und Herrn Dr. T. Dülcks.

Den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. D. Gabel danke ich sehr für die freundliche Atmosphäre, das tolle Arbeitsklima, gute Zusammenarbeit und stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Besonders danke ich Dr. E. Justus für die Einführung in die Borclusterchemie, Dr. A. Vöge und Dr. T. Schaffran für die inspirierenden Mittags-/Teepausen und R. Alberts für ihre mütterliche Fürsorge, die vorübergehende Unterbringung in ihrer Wohnung und ihr sehr großes Vertrauen zu mir.

Für die Aufnahme der Massenspektren bedanke ich mich bei Herrn Dr. T. Dülcks und Frau D. Kemken. Bei Frau C. Harms bedanke ich mich für die Aufnahme der TGA-Spektren und beim Faserinstitut für die Aufnahme der DSC-Spektren.

Ein Dank geht auch an die vielen Studenten und Laboranten in Ausbildung, die mit ihren Synthesearbeiten, Forschungsberichten/-arbeiten, Bachelor- und Masterarbeiten einiges zu meiner Doktorarbeit beigetragen haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann Dr. E. Penk und meiner Familie, die mich immer unterstützt und angespornt haben in meinem Leben etwas zu erreichen.

Inhalt

1 EINLEITUNG	9
1.1 Die Brennstoffzelle	9
1.2 Polymerelektrolytmembranen	12
1.3 Protonenleitfähigkeit	14
1.4 Dodecahydro-<i>closo</i>-dodecaborat (2-)	15
1.5 Heteroatomderivate des Borclusters	17
1.6 Polyreaktionen	20
2 ZIELSETZUNG	23
3 ERGEBNISSE	25
3.1 Radikalische Polymerisation	25
3.1.1 Radikalische Homopolymerisation	25
3.1.2 Radikalische Copolymerisation	33
3.1.3 Radikalische Photopolymerisation	35
3.2 Kationische Polymerisation	41
3.3 Hydrosilylierungspolymerisation	43
3.4 Polykondensation	52
3.5 Ringöffnende Metathese Polymerisation (ROMP)	57
3.6 Modifikation von Nafion	62
4 ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK	65
5 SUMMARY AND OUTLOOK	70
6 EXPERIMENTELLER TEIL	75
6.1 Material und Methoden	75
6.2 Synthesevorschriften	77
6.2.1 Synthese <i>p</i> -substituierter Phenylundecahydro- <i>closo</i> -dodecaborate (2-) als Bistetra- butylammonium-Salze (<u>24d</u> & <u>27d</u>)	77
6.2.2 Synthese von (<i>N,N</i> -Bis-methylamino)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (2-) als Tetrabutylammonium-Salz (<u>26d</u>)	79
6.2.3 Synthese der (<i>O</i> -Carboxyvinyl)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborate (2-) als Bistetra- butylammonium-Salze (<u>39d</u> & <u>41d</u>)	80
6.2.4 Synthese von (<i>O</i> -Allyloxy)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (2-) als Bistetra- butylammonium-Salz (<u>42d</u>)	82
6.2.5 Synthese von (<i>N,N</i> -Bis- <i>p</i> -vinylbenzylammonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (<u>45d</u>).....	83
6.2.6 Synthese von (<i>N,N</i> -Bis- <i>p</i> -vinylbenzyl- <i>N</i> -methylammonio)-undecahydro- <i>closo</i> - dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (<u>46c</u>)	84
6.2.7 Synthese von (<i>N,N,N</i> -Trisallylammonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (<u>49d</u>)	85

6.2.8 Synthese von (<i>p</i> -Vinylbenzylimino)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1–) als Tetra- butylammonium-Salz (<u>54d-SB</u>).....	86
6.2.9 Synthese von (<i>p</i> -Vinylbenzylammonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1–) als Tetrabutylammonium-Salz (<u>54d</u>).....	87
6.2.10 Synthese von Bis-(3-chlormethylphenylsilyl-propyl)-ether (<u>57</u>).....	88
6.2.11 Synthese von Bis-(3-triethylsilyl-propyl)-ether (<u>58</u>).....	89
6.2.12 Synthese von Bis-(3-chlormethylphenylsilyl-propyl)-ether (<u>57</u>) in Anwesenheit von TMA ₂ B ₁₂ H ₁₂ <u>2c</u>	90
6.2.13 Synthese von Bis-(3-triethylsilyl-propyl)-ether (<u>58</u>) in Anwesenheit von TBA ₂ B ₁₂ H ₁₂ <u>2d</u>	92
6.2.14 Umsetzung von <u>42d</u> mit Speier's Katalysator.....	93
6.2.15 Synthese von (<i>O</i> -(3-Triethylsilyl-)propyloxy)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (2–) als Bistetra-butylammonium-Salz (<u>60d</u>).....	94
6.2.16 Synthese der (<i>S,S</i> -Dialkylsulfonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborate (1–) als Tetra- methylammonium-Salze (<u>63c</u> & <u>64c</u>).....	95
6.2.17 Hydrosilylierung von <u>63c</u> & <u>64c</u> mit Triethylsilan zu <u>65c</u> & <u>66c</u>	97
6.2.18 Synthese der (<i>N,N</i> -Bisalkyl- <i>N</i> -methylammonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborate (1–) als Tetramethylammonium-Salze (<u>67c</u> & <u>68c</u>).....	99
6.2.19 Hydrosilylierung von <u>67c</u> & <u>68c</u> mit Triethylsilan zu <u>69c</u> und <u>70c</u>	101
6.2.20 Hydrosilylierung von <u>45c</u> & <u>46c</u> mit Triethylsilan zu <u>71c</u> und <u>72c</u>	103
6.2.21 Synthese von (<i>N,N,N</i> -Tris-(3-Triethylsilyl-)propylammonio)-undecahydro- <i>closo</i> - dodecaborat (2–) als Tetramethylammonium-Salz (<u>83c</u>).....	106
6.2.22 Synthese von (Di- <i>p</i> -vinylphenyl)-decahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (2–) als Bistetra- butylammonium-Salz (<u>81d</u>).....	108
6.2.23 Synthese der (<i>O</i> -Alkyl-2-fluorenonoxy)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborate (2–) als Biscäsium-Salze (<u>88b</u> , <u>89b</u> & <u>90b</u>).....	109
6.2.24 Synthese der (<i>O</i> -Alkyl-2-fluorenonamino)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborate (2–) als Biscäsium-Salze (<u>91b</u> , <u>92b</u> & <u>93b</u>).....	112
6.2.25 Synthese von (<i>O</i> -Diethylenglycol-2-fluoren(diphenol)oxy)-undecahydro- <i>closo</i> - dodecaborat (2–) als Biscäsium-Salz (<u>94b</u>).....	115
6.2.26 Copolykondensation von <u>94b</u> mit Decafluorbiphenyl zu <u>96b</u>	116
6.2.27 Synthese von (3,5-Dihydroxybenzylimino)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1–) als Tetrabutylammonium-Salz (<u>97d-SB</u>).....	117
6.2.28 Synthese von (3,5-Dihydroxybenzylammonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1–) als Tetrabutylammonium-Salz (<u>97d</u>).....	118
6.2.29 Copolykondensation von <u>97d</u> mit Decafluorbiphenyl zu <u>98d</u>	119
6.2.30 Polykondensation von <u>97d</u> zu <u>99d</u>	120
6.2.31 Synthese von (2,5-Dihydroxybenzylimino)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1–) als Natrium-Salz (<u>100a-SB</u>).....	121
6.2.32 Synthese von (2,5-Dihydroxybenzylammonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1–) als Natrium-Salz (<u>100a</u>).....	122

6.2.33 Copolykondensation von <u>100a</u> mit Decafluorbiphenyl zu <u>101a</u>	123
6.2.34 Polykondensation von <u>100a</u> zu <u>102a</u>	124
6.2.35 Synthese der (Di-(5-Norbornen-2-methoxy)benzylimino)-undecahydro- <i>closo</i> - dodecaborate (1–) als Tetrabutylammonium-Salze (<u>103d-SB</u> & <u>104d-SB</u>)	125
6.2.36 Synthese der (Di-(5-Norbornen-2-methoxy)ammonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodeca- borate (1–) als Tetrabutylammonium-Salze (<u>103d</u> & <u>104d</u>)	127
6.2.37 Synthese von (Di(5-Norbornen-2-methyl)sulfonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1–) als Tetramethylammonium-Salz (<u>109c</u>)	129
6.2.38 Synthese von (Di(5-Norbornen-2-methyl)ammonio)-undecahydro- <i>closo</i> -dodeca- borat (1–) als Tetramethylammonium-Salz (<u>110c</u>)	130
6.2.39 Synthese der (5-Norbornen-2-methoxybenzylimino)-undecahydro- <i>closo</i> -dodeca- borate (1–) als Tetrabutylammonium-Salze (<u>115-SB</u> & <u>116-SB</u>)	131
6.2.40 Synthese der (5-Norbornen-2-methoxybenzylammonio)-undecahydro- <i>closo</i> - dodecaborate (1–) als Tetrabutylammonium-Salze (<u>115d</u> & <u>116d</u>)	133
6.2.41 ROM Polymerisation von <u>115d</u> & <u>116d</u> zu <u>117d</u> & <u>118d</u>	135
6.2.42 ROM Copolymerisation von <u>115d</u> & <u>116d</u> mit Dicyclopentadien zu <u>119d</u> & <u>120d</u>	136
6.2.43 Synthese von (Benzyl(5-Norbornen-2-methyl)ammonio)-undecahydro- <i>closo</i> - dodecaborat (1–) als Tetrabutylammonium-Salz (<u>122d</u>)	137
6.2.44 ROM Copolymerisation von <u>122d</u> mit Dicyclopentadien zu <u>124d</u>	138
6.2.45 Nonafluorbutansulfonylamidoundecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat (1–) als Tetrabutyl- ammonium-Salz (<u>125d</u>) nach Methode a	139
6.2.46 Umsetzung von Nafion <u>1</u> mit B ₁₂ H ₁₁ NH ₃ <u>6</u> zu <u>127</u>	140
7 LITERATURVERZEICHNIS	142
8 ANHANG	144
8.1 Abkürzungsverzeichnis	144
8.2 Übersicht der Verbindungen	146

1 Einleitung

1.1 Die Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, bei dem die Reaktionsenthalpie des Verbrennungsvorgangs einer leicht zu oxidierenden Substanz wie Wasserstoff mit Sauerstoff direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Der Brennstoff und das Oxidationsmittel werden der Brennstoffzelle kontinuierlich zugeführt und unter Bildung von Wasser verbraucht, welches bei hohen Betriebstemperaturen verdampft. ^[1]

Da in dieser Arbeit der bekannteste Vertreter der Brennstoffzellen, die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC – Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), verbessert werden soll, wird diese im Weiteren näher erläutert. Abbildung 1.1 ^[2] zeigt den Aufbau einer PEMFC und soll im Folgenden das Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle verdeutlichen.

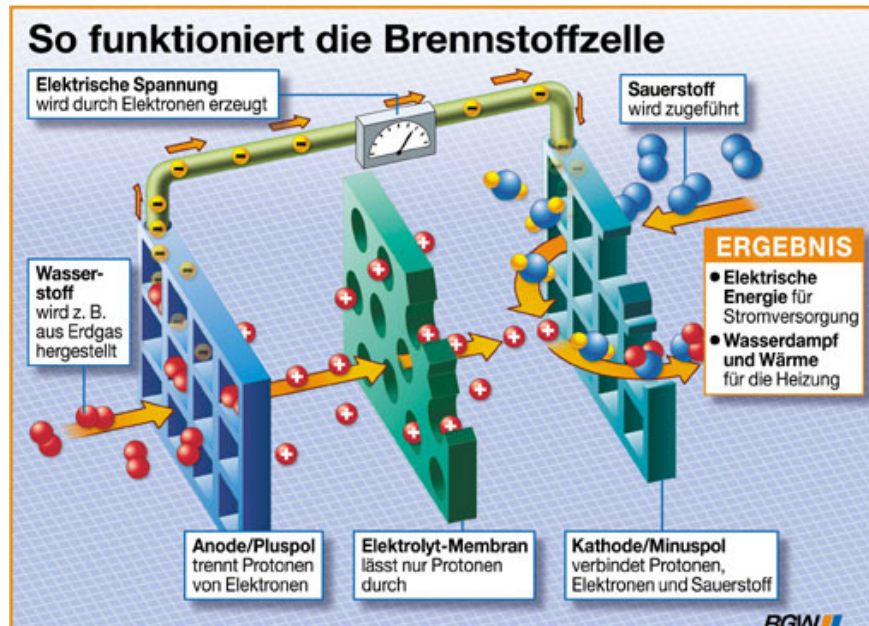


Abbildung 1.1: Prinzip der PEM-Brennstoffzelle ^[2]

Allgemein besteht eine PEM-Brennstoffzelle aus einer Anode und einer Kathode (welche Metall-Elektroden aus Platin/Nickel oder metallbeschichtete Kohle-Elektroden sind). Zwischen den Elektroden befindet sich eine für Protonen durchlässige Membran. ^[3]

Der Brennstoffzelle werden kontinuierlich, unter Druck von außen, Wasserstoff (H_2) an die Anode und Sauerstoff (O_2) an die Kathode zugeführt. Die Wasserstoff-Moleküle werden an der Anode unter Abgabe von Elektronen (e^-) zu Protonen (H^+) zerlegt, wobei die Protonen durch die Membran strömen und die Elektronen über den elektrischen Leiter zur Kathode fließen. Dort werden die Sauerstoff-Moleküle durch Aufnahme dieser Elektronen zu zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Ionen (O^{2-}). An der Kathode verbinden sich die Wasserstoff- und Sauerstoff-Ionen dann zu Wasser, welches kontinuierlich aus der Brennstoffzelle abgeführt werden muss. [3]

Das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle kann auch als Umkehrung der Elektrolyse bezeichnet werden, was im Jahre 1838 Christian Friedrich Schoenbein (1799–1868) und Sir William Robert Grove (1811–1896) bei Elektrolyseversuchen bereits feststellten. [4] Abbildung 1.2 [5] zeigt die erste Zelle der Grove'schen Gasbatterie und die Wasserstoff-Sauerstoff-Batterie von Grove aus dem Jahre 1839.

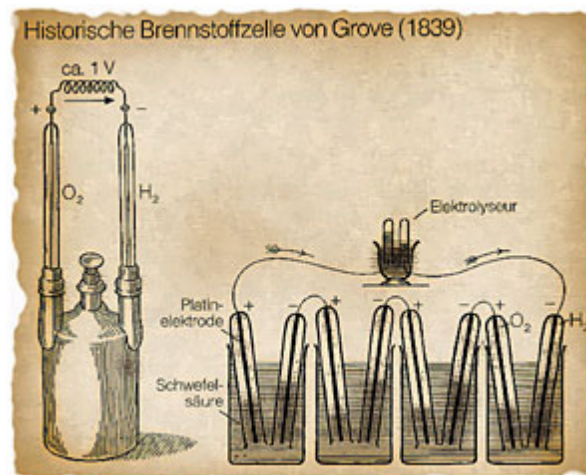
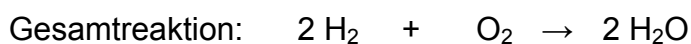
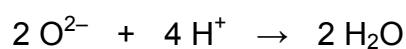
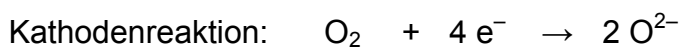
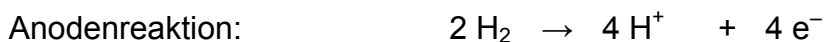


Abbildung 1.2: Historische Brennstoffzelle von Grove [5]

Zusammenfassend laufen in der PEMFC folgende chemische Reaktionen ab: [4]



Die PEMFC zählt mit einer Betriebstemperatur von 20–80 °C zu den Niedertemperatur-Brennstoffzellen, weshalb sie ein sehr gutes Kaltstartverhalten und kurze Aufheizzeiten besitzt. Außerdem sind sie wartungsarm und von ihnen geht keine Lärmbelastung aus. Die geringe Betriebstemperatur macht allerdings den Einsatz teurer Edelmetallkatalysatoren (Platin) zur Aktivierung der elektrochemischen Reaktion erforderlich und lässt nur eine beschränkte Nutzung der Abwärme zu. ^{[3], [4], [6]}

Als Brenngas wird Wasserstoff oder Reformergas ($H_2 + CO_2$) genutzt und als Oxidant wird Sauerstoff oder Luft eingesetzt. Brennstoffzellen sparen fossile Energieträger und sind durch das Reaktionsprodukt Wasser sehr umweltfreundlich. Der Strom kann kontinuierlich erzeugt werden, da die Brennstoffe und die Oxidationsprodukte ständig zu- bzw. abgeführt werden. Wird der Wasserstoff durch die Reformierung kohlestämmiger Brennstoffe bereitgestellt, muss dafür gesorgt werden, dass der Kohlenmonoxidgehalt unter 100 ppm liegt, da dies ein starkes Katalysatorgift darstellt. Außerdem sind besondere Membranen notwendig und es fallen hohe Kosten für Brenngasherstellung, -aufbereitung und -lagerung an. Wasser als Reaktionsprodukt stellt aber auch ein Problem dar, da es als Flüssigkeit abgeführt werden muss, was den apparativen Aufbau komplizierter macht und den Wirkungsgrad herabsetzt. Soll die Brennstoffzelle bei Temperaturen über 100 °C betrieben werden, muss das entstehende Wasser als Gas abgeführt werden. ^{[3], [4], [6]}

In technischen Systemen werden die Brennstoffzellen zu Stapeln (englisch „Stacks“) gekoppelt, um höhere elektrische Spannungen und Leistungen zu erzielen. Brennstoffzellen-Systeme haben einen hohen Wirkungsgrad von 60–70 %, der im Prinzip den von Verbrennungskraftmaschinen übersteigen kann. ^[6]

Brennstoffzellen besitzen schon jetzt ein weites Anwendungsgebiet, z. B. als Elektroantriebe für Autos, in der Raumfahrt zur Stromversorgung, als Batterieersatz oder zur Hausenergieversorgung (Kraft-Wärme-Kopplung). ^[4]

Die Membran muss stets feucht gehalten werden (Wassergehalt um 30 %). Bei Temperaturen über 80 °C versagt Nafion. Der Wasserpartialdruck im Brenngasstrom muss sehr hoch gehalten werden, um die Membran feucht und leitfähig zu halten: 90 % relative Feuchte bei 130 °C erfordern 4.8 bar Zelldruck, unter dem die Membran irreversibel geschädigt wird. Oberhalb 75 % Feuchte (> 80 °C) schwillt Nafion exzessiv an und die Protonenleitfähigkeit geht verloren.^[9]

Nafion sperrt Sauerstoff und Wasserstoff ($3 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ bei 25 °C), lässt allerdings bei erhöhtem Differenzdruck Gase durchbrechen. Es ist leicht, mechanisch und chemisch stabil und funktioniert theoretisch bis 125 °C auch in aggressiven Medien. Durch den Wassergehalt kann die Membran bei tiefen Temperaturen einfrieren. Bei ungleichmäßiger Befeuchtung und lokaler Überhitzung entstehen „hot spots“, an denen die Membran bevorzugt reißt. Oberhalb 90 °C werden die Sulfonsäuregruppen auf Grund ihrer starken Acidität zerstört und die Morphologie des Polymers ändert sich.^[9]

Der hohe Preis ist für den Einsatz in Brennstoffzellen nicht von Vorteil. Außerdem ist Nafion als fluorhaltiges Polymer sowohl in der Herstellung als auch im Recycling ökologisch problematisch, da die Aufarbeitung des teuren Edelmetallkatalysators durch Fluor behindert wird.^[8]

1.3 Protonenleitfähigkeit

Die Sulfonsäuregruppe der Nafionmembran kann Protonen nur in Verbindung mit Wasser leiten, da in Wasser die Protonenleitung über den sogenannten Grotthus-Mechanismus abläuft. Das heißt, nicht einzelne freie oder hochsolvatisierte Protonen (Oxonium-Ionen) wandern durch die Lösung, wie das bei den Alkalimetallkationen der Fall wäre, sondern der Protonen-Transport kommt im Wesentlichen durch Umlagerungen von Bindungen in einer langen Kette von (über H-Brücken assoziierten) Wassermolekülen zustande (siehe Abbildung 1.4 ^[10]). Die demnach beobachtete Leitfähigkeit wird durch die Schnelligkeit bestimmt, mit der sich die Wassermoleküle umorientieren können, um je nach Bedarf in der Lage zu sein, Protonen aufzunehmen oder abzugeben. Es wird also nur die Ladung weitergeben und nicht das Anfangsproton selbst. ^[11]

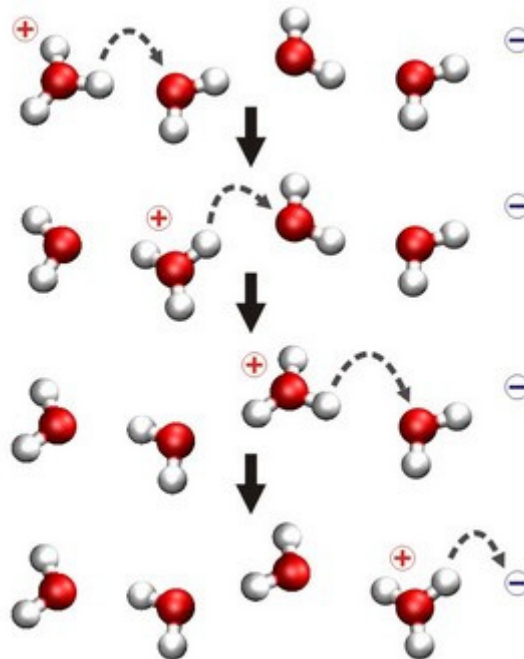


Abbildung 1.4: Ladungsverschiebung beim Grotthus-Mechanismus ^[10]

Wie die Sulfonsäuregruppe im Nafion kann auch der Dodecaborat-Cluster durch seine zwei negativen Ladungen Protonen als Kationen binden und diese wie in Wasser leiten indem sie zeitweilig über eine Dreiecksfläche gebunden werden.

1.4 Dodecahydro-*closo*-dodecaborat (2–)

Dodecahydro-*closo*-dodecaborat (2–) $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ zählt zu den Hydridopolyboraten und ist besonders interessant, da es ein geschlossenes polyedrisches Borgerüst mit quasi-aromatischem Bindungscharakter enthält. Beim $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ion besetzen die Boratome die Ecken zweier basisverknüpfter pentagonaler Pyramiden, die um 36° ($180^\circ/5$) gegeneinander verdreht sind (zweifach überkapptes pentagonales Antiprisma, Ikosaeder) (Abbildung 1.5). ^[12]

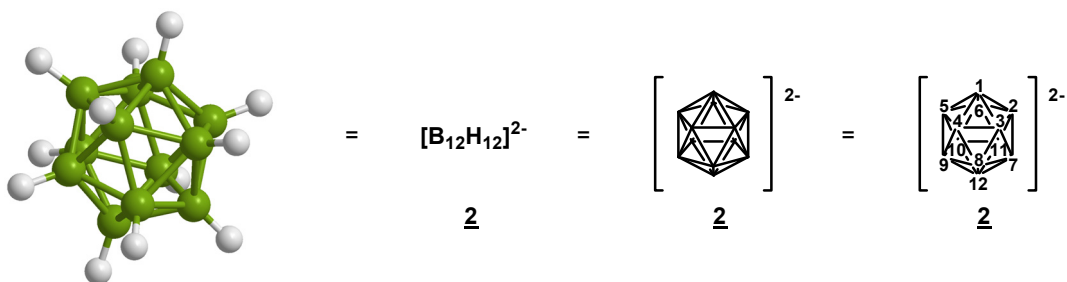
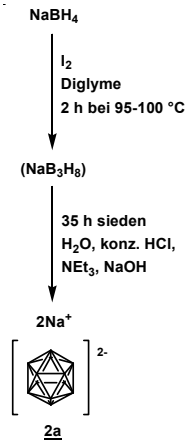


Abbildung 1.5: links: Struktur von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 2, Grün: Bor, Weiß: Wasserstoff
rechts: Darstellungsvariante des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 2, die Ecken stehen jeweils für eine B-H-Einheit

Der Bor-Ikosaeder ist bemerkenswert stabil gegen Säuren und Laugen, von denen er selbst bei 100°C nicht angegriffen wird. Die Alkalimetallsalze $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (löslich in Wasser) zersetzen sich thermisch erst oberhalb von 600°C . Die dem Ion zugrundeliegende Säure $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ist eine sehr starke Säure und beweist, dass auch Protonen als Kationen gebunden werden können. ^[12]

Die Darstellung des Clusters im Labor wird nach einer Vorschrift von Komura ^[13] mit der unten gezeigten Apparatur durchgeführt (siehe Abbildung 1.6). Dazu wird Natriumborhydrid mit Iod in Diglyme (Diethylenglycol-dimethylether $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$) bei Temperaturen von $95\text{--}100^\circ\text{C}$ umgesetzt. Aus der Zwischenstufe Natriumtriboranat wird durch Erhitzen, Umsetzung mit Wasser, konzentrierter Salzsäure, Triethylamin und Natriumhydroxid Dodecahydro-*closo*-dodecaborat mit Natrium als Gegenion erhalten.



Schema 1.1: Synthese des Dodecahydro-*closo*-dodecaborat (2-) 2a

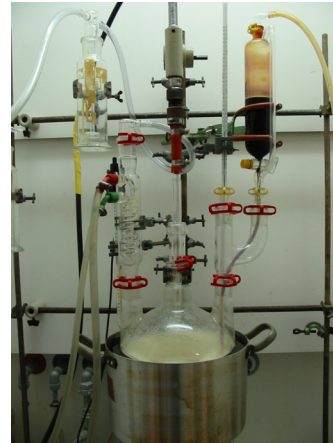
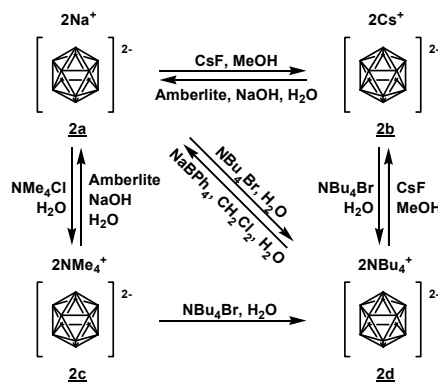
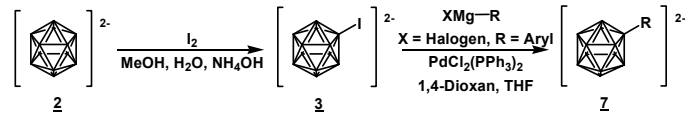


Abbildung 1.6: Reaktionsapparatur zur $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -Herstellung

Kationenaustauschreaktionen stellen ein wirkungsvolles Mittel zur Aufreinigung des Dodecahydro-*closo*-dodecaborat (2-) 2 dar. Zum Beispiel können Cäsiumsalze des Borclusters in Methanol und Tetraethylammoniumsalze vom Dodecaboratcluster in Wasser ausgefällt werden. Die verschiedenen Kationen beeinflussen ebenfalls das Lösungsverhalten des Borclusters. So sind die Alkalimetallsalze von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (Li^+ , Na^+ , K^+) sehr gut wasserlöslich und hygroskopisch. Wohingegen die Ammoniumkationen dem B_{12} -Cluster die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ermöglicht. Schema 1.2 zeigt die verschiedenen Kationenaustauschreaktionen des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusters. ^{[14], [15]}

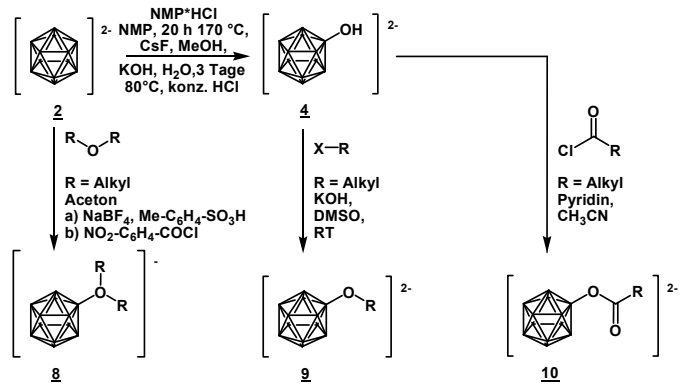


Schema 1.2: Kationenaustausch des Borclusters 2



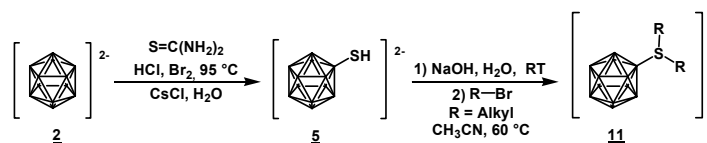
Schema 1.4: Synthese und Substitution von $[B_{12}H_{11}]^{2-}$ **3**

$[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ 4: Das Monohydroxyderivat des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Clusters **4** wird durch Umsetzung mit *N*-Methyl-2-pyrrolidon Hydrochlorid (NMP*HCl) erhalten.^[18] Dieses Derivat kann dann mit Alkylhalogeniden, Acylchloriden und anderen elektrophilen Reagenzien umgesetzt werden.^[19] Um Oxonium-Derivate **8** zu erhalten, wird der unsubstituierte Cluster **2** mit einem Ether zur Reaktion gebracht.^{[20], [21]} Schema 1.5 zeigt diese Substitutionsmöglichkeiten von $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ **4**.



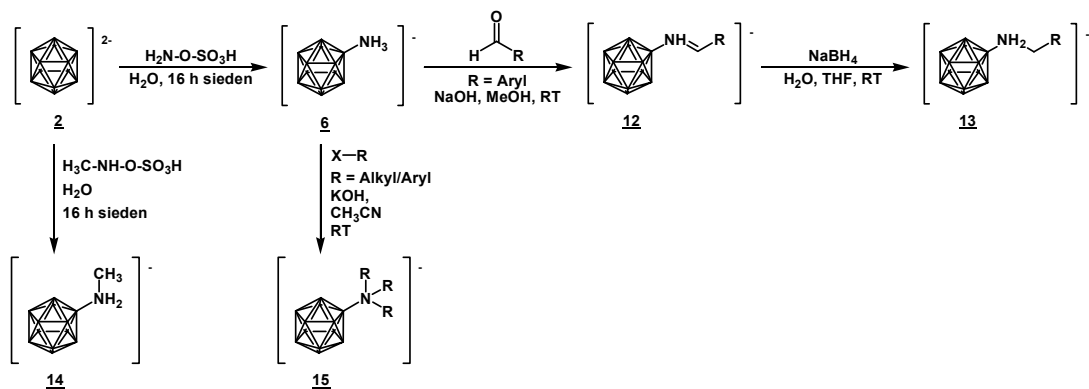
Schema 1.5: Synthese und Substitution von $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ **4**

$[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ 5: Dieses Derivat wird durch Einführung einer Mercaptogruppe in den $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster **2** erhalten^[22] und stellt eines der am häufigsten verwendeten Heteroatomderivate des Borclusters dar. Die SH-Gruppe von $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ **5** besitzt auf Grund der hohen Elektronendichte des Bor-Clusters einen pK_s -Wert von 13 und kann mit Alkylhalogeniden zweifach alkyliert werden (siehe Schema 1.6).^[23]



Schema 1.6: Synthese und Substitution von $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ **5**

[B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 6: [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 6 stellt ein wichtiges Derivat dar. Die Herstellung wurde erstmals von Hertler und Raasch^[24] beschrieben. Durch die hohe Elektronendichte des B₁₂H₁₂²⁻-Clusters 2 ist dieses Derivat eine sehr starke Base. Um die Ammoniumgruppe am Bor-Cluster zu deprotonieren sind starke Basen wie NaH, NaOH und KOH notwendig, wobei die nukleophile Form [B₁₂H₁₁NH₂]²⁻ erhalten wird.^[25] [B₁₂H₁₁NH₂]²⁻ kann wie [B₁₂H₁₁SH]²⁻ 5 alkyliert werden, wobei es meist zu Dreifachalkylierungen kommt (Verbindung 15). Sterisch anspruchsvolle Reste führen dagegen zu Zweifachalkylierungen.^[25] Das monosubstituierte [B₁₂H₁₁NH₃]⁻-Derivat 14 kann mittels *N*-Methylhydroxylamin-O-sulfonsäure erzeugt werden.^[14] [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 6 ist grundsätzlich nicht so leicht zur Reaktion zu bringen wie [B₁₂H₁₁SH]²⁻ 5. Durch die Umsetzung mit aromatischen Aldehyden können Schiff-Basen 12 erhalten werden, welche nach Reduktion die entsprechenden Amine 13 ergeben (siehe Schema 1.7).^[26]



Schema 1.7: Synthese und Substitution von [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 6

All diese Reaktionen können zum Aufbau komplexer Systeme bis hin zu polymeren Strukturen dienen.

1.6 Polyreaktionen

Durch Polyreaktionen lassen sich ausgehend von geeigneten Monomeren Makromoleküle aufbauen. Dabei unterscheidet man zwischen Homo-Polymerisation, bei der nur eine Monomerart umgesetzt wird, und Co-Polymerisation, bei der zwei oder mehr verschiedene Monomere zur Reaktion gebracht werden. Nach ihrem Mechanismus lassen sich Polyreaktionen in Ketten- und Stufenwachstumsreaktionen einteilen. ^[27] (siehe Abbildung 1.7)

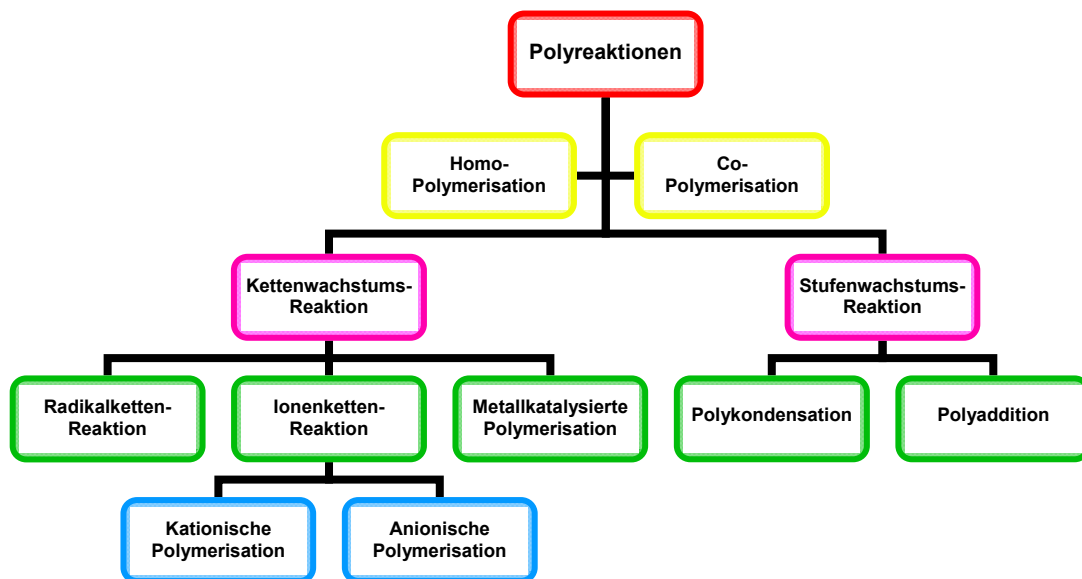
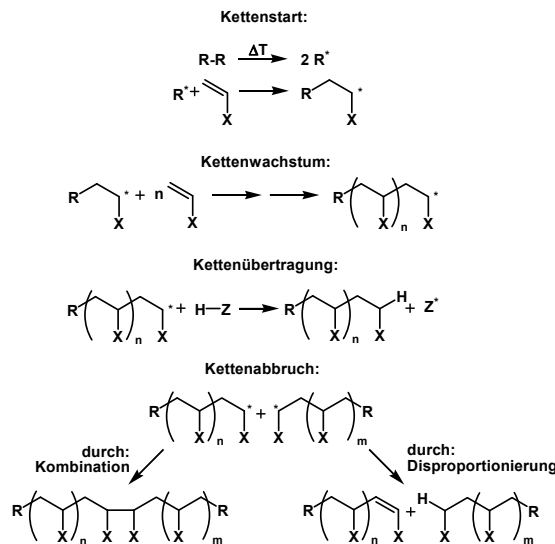


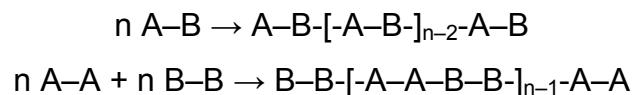
Abbildung 1.7: Einteilung der Polyreaktionen

Kettenpolymerisationen sind chemische Reaktionen, bei denen monomere Verbindungen meistens unter Einwirkung von Initiatoren oder Katalysatoren durch fortlaufende Addition an reaktive Kettenenden in Makromoleküle übergehen. Das charakteristische Merkmal der Polymerisation ist aber nicht ihr Ablauf als Additionsreaktion, sondern die Kinetik einer Kettenreaktion. Es werden Radikalketten- und Ionenkettenreaktionen unterschieden, und bei letzteren einen kationischen und einen anionischen Polymerisationsablauf. Bei Kettenreaktionen entstehen aus einem aktiven „Keim“ nach dem Kettenstart in einer meist schnellen Wachstumsreaktion Makroradikale oder Makroionen, die beim Kettenabbruch inaktive Makromoleküle bilden. Hierzu gehören die meisten Polymerisationen (siehe Schema 1.8). ^[27]



Schema 1.8: Mechanismus der radikalischen Polymerisation

Bei Stufenreaktionen erfolgt der Aufbau der Makromoleküle dagegen durch schrittweise Verknüpfung der Monomermoleküle oder auch von Oligomeren oder Polymeren mit reaktiven Endgruppen ohne eigentliche Start- und Abbruchreaktionen. Die Stufenreaktionen werden häufig auch noch in Polykondensationen und Polyadditionen unterteilt. Unter Polykondensation wird die Bildung von Makromolekülen durch Verknüpfung von bi- oder höherfunktionellen Molekülen, unter Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen, z. B. Wasser oder Alkohol, die aus den in Reaktion getretenen Gruppen stammen, verstanden. Es ist eine typische Stufenpolymerisation und unterscheidet sich somit grundsätzlich von der radikalischen oder ionischen Polymerisation. [27]



Schema 1.9: Polykondensation zwischen gleichen Monomeren und unterschiedlichen Monomeren (Copolykondensation)

Die Polyaddition besteht in der Aneinanderlagerung von bi- oder oligofunktionaler Reaktionspartner, ohne dass niedermolekulare Verbindungen abgespalten werden. Häufig tritt bei jedem Additionsschritt Wanderung eines Wasserstoffatoms ein. Wie bei der Polykondensation werden die Makromoleküle stufenweise aufgebaut. Die Polyaddition ist also mechanistisch mit der Polykondensation verwandt. [27]

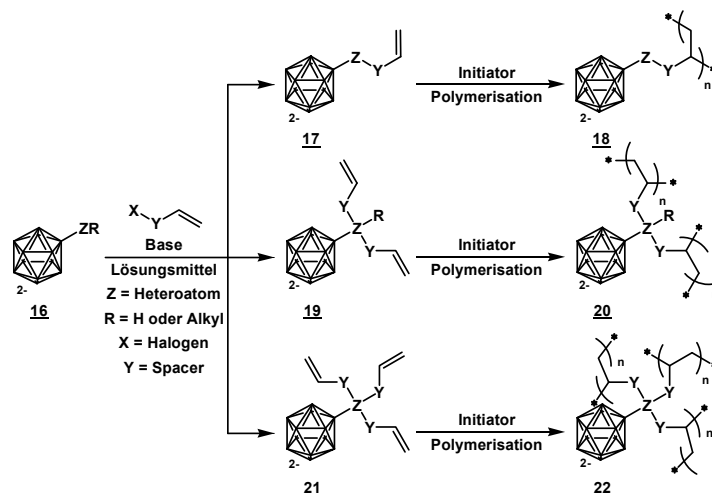
Hinzu kommt noch eine weitere Möglichkeit zur Synthese von makromolekularen Stoffen, nämlich die chemische oder physikalische Modifizierung von Polymeren. Unter chemischer Modifizierung werden Umsetzungen an natürlichen oder synthetisierten Makromolekülen verstanden. Zur physikalischen Modifizierung zählt beispielsweise die Einarbeitung von Glasfasern oder Füllstoffen. ^[27]

2 Zielsetzung

Das Interesse an Polymeren, die Borkäfig-Verbindungen enthalten, leitet sich von deren Stabilität gegenüber Säuren/Basen und ihrer sehr hohen thermischen Stabilität ab. Diese Polymere haben potentielle Anwendungen als Neutronen-Schilde, vorkeramische Materialien (Hitze-Schilde), Mikrowellen absorbierende Materialien, Kationenaustauscher und in der Bor-Neutronen-Einfang-Therapie (BNCT). [28]

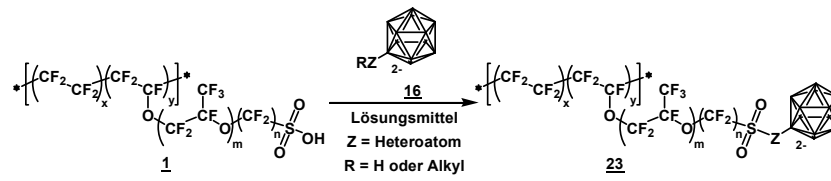
In dieser Arbeit liegt eine mögliche Anwendung von borclusterhaltigen Polymeren als Polymerelektrolytmembranen in Brennstoffzellen zugrunde. Es soll die Eigenschaft des Dodecahydro-*closo*-dodecaborat (2-) **2** ausgenutzt werden als Kationenaustauscher zu fungieren.

Ziel dieser Arbeit ist es, Membranen herzustellen, welche den Dodecaborat-Cluster enthalten. Das ist zum einen durch die Polymerisation von borclusterhaltigen Monomeren zu linearen, verzweigten oder vernetzten Polymeren möglich (siehe Schema 2.1).



Schema 2.1: Polymerisation von B₁₂-Derivaten zu linearen, verzweigten oder vernetzten Polymeren

Oder kann zum anderen durch Substitution bereits bestehender Membranen wie Nafion mit dem Cluster erfolgen (siehe Schema 2.2).



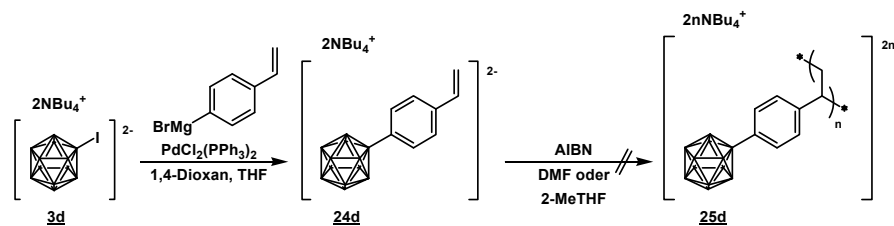
Schema 2.2: Substitution von Nafion mit dem Borcluster

3 Ergebnisse

3.1 Radikalische Polymerisation

3.1.1 Radikalische Homopolymerisation

Zu den bekanntesten synthetischen Polymeren zählt, neben Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS). Styrol kann radikalisch, kationisch, anionisch oder metallkatalysiert polymerisiert werden. Deshalb wurde zunächst ein Styrolderivat des Dodecaboratclusters **24d** ausgehend vom monoiodierten Borcluster **3d** hergestellt ^[29], welches anschließend radikalisch mit Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) zu **25d** polymerisiert werden sollte (siehe Schema 3.1).



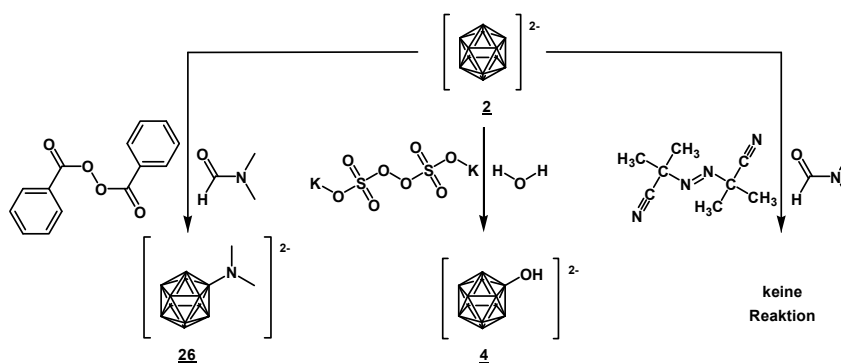
Schema 3.1: Synthese und radikalische Homopolymerisation von **24d**

Die Polymerisationen von **24d** wurden in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder 2-Methyltetrahydrofuran (2-Me-THF) als Lösungsmittel durchgeführt. Als Initiator der radikalischen Homopolymerisation diente AIBN. Sowohl in DMF als auch in 2-Me-THF konnte nur Edukt **24d** zurück erhalten werden, was durch die Peaks $m/z = 122$, für das zweifach negativ geladene Anion, und $m/z = 486$, für das zweifach negativ geladene Anion mit einem NBu_4^+ -Kation, im negativen ESI-MS Spektrum und in den 1H -NMR Spektren durch die Doppelbindungsprotonen belegt wird.

Die Fähigkeit eines Monomeren radikalisch zu polymerisieren hängt von der Polarisierbarkeit der Doppelbindung, von der Struktur, Stellung und Anzahl der Substituenten, vom Initiator, Lösemittel und von äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck ab. ^[27]

Um den Einfluss der Reaktionsbedingungen, wie Initiator, Lösemittel, Temperatur und Druck zu untersuchen, wurde zum Vergleich Styrol unter diesen Bedingungen mit Erfolg polymerisiert.

Ob der Dodecaboratcluster mit Radikalinitiatoren wechselwirkt wurde ebenfalls durch Testreaktionen geprüft (siehe Schema 3.2).



Schema 3.2: Initiatorstest mit dem Dodecaboratcluster $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ **2**

Bei dem Initiatorstest mit AIBN konnte keine Reaktion mit dem Borcluster festgestellt werden, was zeigt, dass dieser Radikalstarter für radikalische Polymerisationen von B_{12} -Cluster-Derivaten geeignet ist.

Die Polarisierbarkeit der Doppelbindung bzw. der elektronische Effekt des Dodecahydro-*closo*-dodecaborats **2** kann mit Hilfe der Hammett-Konstante bestimmt werden. Mittels Hammett-Gleichung kann ein quantitativer Zusammenhang zwischen Struktur von chemischen Reaktanden und deren Reaktivität hergestellt werden. Untersuchungen der Hammett-Konstante sind erforderlich, da bei elektronenschiebenden Substituenten am Styrol eine kationische Polymerisation und bei elektronenziehenden Substituenten eine anionische Polymerisation bevorzugt werden sollte, was bei späteren Polymerisationen von Bedeutung ist. ^[30]

Die Hammett-Konstante kann auf unterschiedlichen Wegen bestimmt werden. Zum einen über den pK_S -Wert des Benzoesäurederivates vom Borcluster **28**, des Weiteren durch Charge-Transfer-Reaktionen mit Chloranil oder Tetracyanoethylen oder schließlich über NMR-Resonanz-Messungen.

Hammett-Konstante über den pK_S -Wert der Benzoesäure

Die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktionen substituierter Benzole stehen mit den Logarithmen der Dissoziationskonstanten K_S ($= -pK_S$) der entsprechend substituierten Benzoesäuren

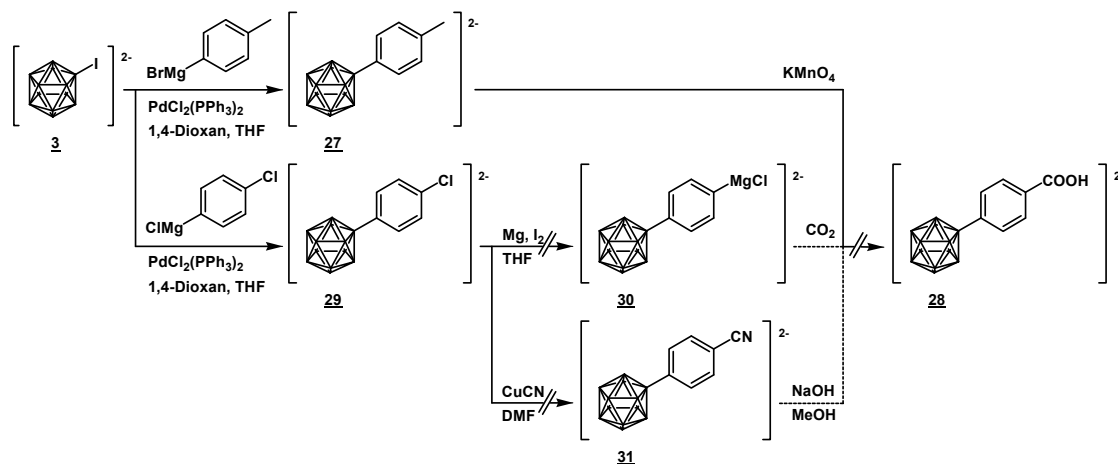
in einer linearen Beziehung: $\lg K = \rho \lg K_S + b$ (Gleichung 3.1)

wobei ρ die Reaktionskonstante ist. Wird von Gleichung 3.1 die entsprechende Gleichung für die unsubstituierte Verbindung subtrahiert, so ergibt sich die

Hammett-Gleichung: $\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$ (Gleichung 3.2)

mit der Substituenten-Konstante σ : $\sigma \equiv \lg \frac{K}{K_0}$ (Gleichung 3.3).^[30]

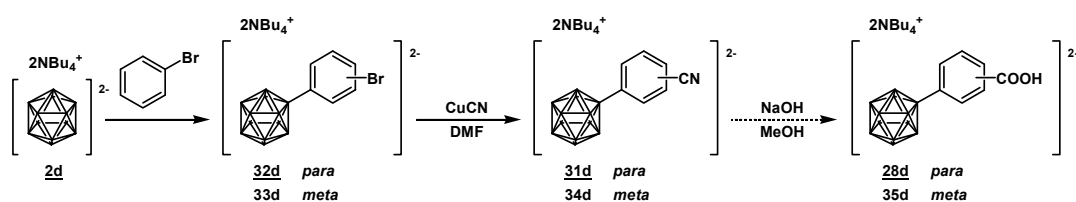
Durch die Bestimmung des pK_S -Wertes des Benzoesäurederivates vom Borcluster **28** können direkt Rückschlüsse auf die Hammett-Konstante gezogen werden. Die Synthese von **28** wurde von Vöge während ihrer Doktorarbeit^[31] ausführlich untersucht. (siehe Schema 3.3)



Schema 3.3: Synthesewege zur Herstellung des Benzoesäurederivates von B₁₂H₁₂²⁻ **28**^[31]

Zunächst wurde in der Arbeit^[31] die Oxidation des Toluolderivates vom B₁₂H₁₂²⁻-Cluster **27** mit Kaliumpermanganat erforscht. Das Benzoesäurederivat **28** konnte auf diesem Weg allerdings nicht dargestellt werden, da der Cluster durch KMnO₄ ebenfalls oxidiert wurde. Ausgehend vom *para*-Chlorbenzolderivat des Clusters **29** wurde der Versuch unternommen, mit Magnesium in THF ein Grignard-Reagenz **30** zu erzeugen und dieses dann mit CO₂ abzulöschen, um das Benzoesäurederivat **28** zu erhalten, was nicht möglich

war, da die Reaktion mit dem Magnesium zu **30** schon nicht erfolgreich war. Mit dem *para*-Chlorbenzolderivat **29** wurde weiter versucht, über eine Rosenmund-von Braun-Reaktion mit Kupfercyanid, das Phenylnitrilderivat vom B₁₂-Cluster **31** zu synthetisieren, was nicht gelang, da Chlor eine schlechtere Abgangsgruppe als Brom oder Iod ist. Das entsprechende *para*-Brom- oder *para*-Iodbenzolderivat konnte allerdings nicht erhalten werden, da die Umsetzung des 1,4-Dibrombenzols oder 1-Brom-4-iodbenzols mit Magnesium zum Grignard-Reagenz ohne Erfolg verlief. Die alkalische Hydrolyse der Cyanogruppe von **31** hätte zum Benzoesäurederivat **28** führen können.^[31] Eine weitere Idee in der Literatur^[31] war die direkte Reaktion von (NBu₄⁺)₂B₁₂H₁₂²⁻ **2d** mit Brombenzol nach der Vorschrift von Preetz und von Bismarck^[32]. Problematisch bei dieser Synthese ist, dass *meta*/*para*-Isomerengemische und Mehrfachsubstitutionen am Cluster auftreten. So konnte das Isomerengemisch des Brombenzolderivates des Clusters **32d/33d** hergestellt und nach der Rosenmund-von Braun-Reaktion mit Kupfercyanid das *meta*/*para*-Gemisch des Phenylnitrilderivates vom B₁₂-Cluster **31d/34d** synthetisiert werden. Da sich das Isomerengemisch nicht trennen lässt, ist die alkalische Hydrolyse der Cyanogruppe von **31d/34d** zum Isomerengemisch des Benzoesäurederivates **28d/35d** nicht sinnvoll. Für die Untersuchung der Hammett-Konstante wird ausschließlich das *para*-substituierte Benzoesäurederivat **28** benötigt. Demzufolge konnte das Benzoesäurederivat des Clusters **28** nachweislich nicht hergestellt werden.^[31] (siehe Schema 3.4)



Schema 3.4: mögliche Synthese von **28** über das Phenylnitrilderivat **31**^[31]

Da die Synthese des Benzoesäurederivates des Clusters **28** nicht trivial ist, wurde die Bestimmung der Hammett-Konstante über den pKs von **28** nicht weiter verfolgt und auf andere Wege zur Bestimmung der Hammett-Konstante zurückgegriffen.

Hammett-Konstante durch Charge-Transfer-Reaktionen

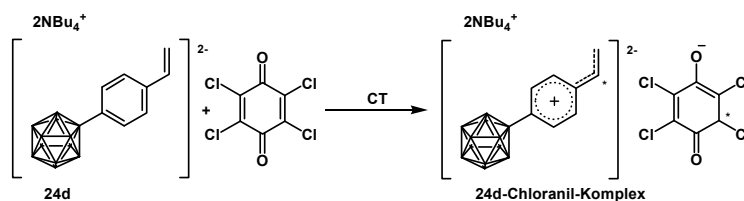
Die Substituenten-Konstante σ (aus der Hammett-Gleichung) kann mittels des Ionisierungspotentials I_p korreliert werden und die Bestimmung von I_p erfolgt aus der Charge-Transfer-Energie (CT-Energie $h\nu_{CT}$). Zwischen der CT-Energie $h\nu_{CT}$ der Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplexe) und dem Ionisierungspotential I_p besteht folgender Zusammenhang:

$$h\nu_{CT} = I_p - c_1 + \frac{c_2}{I_p - c_1} \quad (\text{Matson-Gleichung 3.4}). \quad [33]$$

Weiterhin stehen c_1 und c_2 für die Elektronenaffinität und sind für einen bestimmten Akzeptor konstant und können der Literatur^[33] entnommen werden. Aus Gleichung 3.4 geht hervor, dass sowohl I_p als auch die CT-Energie als Maß für die Monomerreaktivität geeignet sind. Das Ionisierungspotential leitet sich aus Gleichung 3.4 folgendermaßen ab:

$$I_p = \frac{1}{2} \left(2c_1 + h\nu_{CT} \pm \sqrt{(2c_1 + h\nu_{CT})^2 + 4c_1(c_1 + h\nu_{CT}) - 4c_2} \right) \quad (\text{Gleichung 3.5}). \quad [33]$$

Die Bestimmung der Charge-Transfer-Energie des Styrolderivates **24d** erfolgte mit Hilfe der organischen Akzeptoren Chloranil (2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon) und Tetracyanoethylen (TCNE) (siehe Schema 3.5 und 3.6). Das Styrolderivat **24d** und Chloranil wurden jeweils in trockenem Dichlormethan gelöst und UV-Vis-spektroskopisch vermessen. Beide Lösungen wurden vereint (1.5 ml 5 mM Chloranil + 0.5 ml 2.5 mM **24d**) und erneut photometrisch untersucht. Zum Vergleich wurden diese Messungen ebenfalls mit Styrol durchgeführt (0.5 ml 1 M Styrol + 1.5 ml 5 mM Chloranil). Die UV-Vis-Spektren sind in Abbildung 3.1 dargestellt.



Schema 3.5: Charge-Transfer von **24d** mit Chloranil

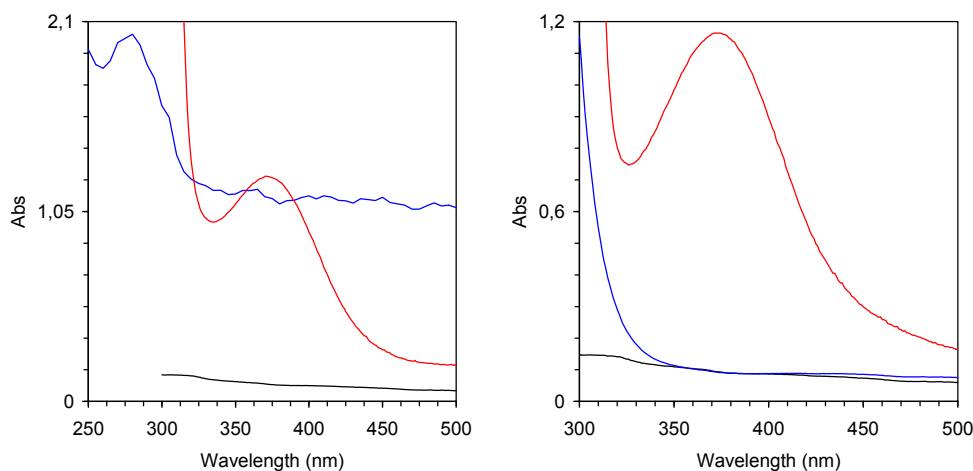


Abbildung 3.1: links UV-Vis-Spektrum von Chloranil (schwarz), **24d** (blau) und Chloranil mit **24d** (rot); rechts UV-Vis-Spektrum von Chloranil (schwarz), Styrol (blau) und Chloranil mit Styrol (rot)

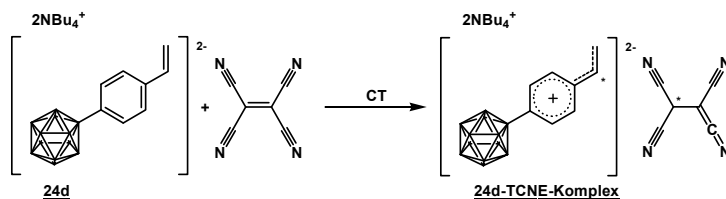
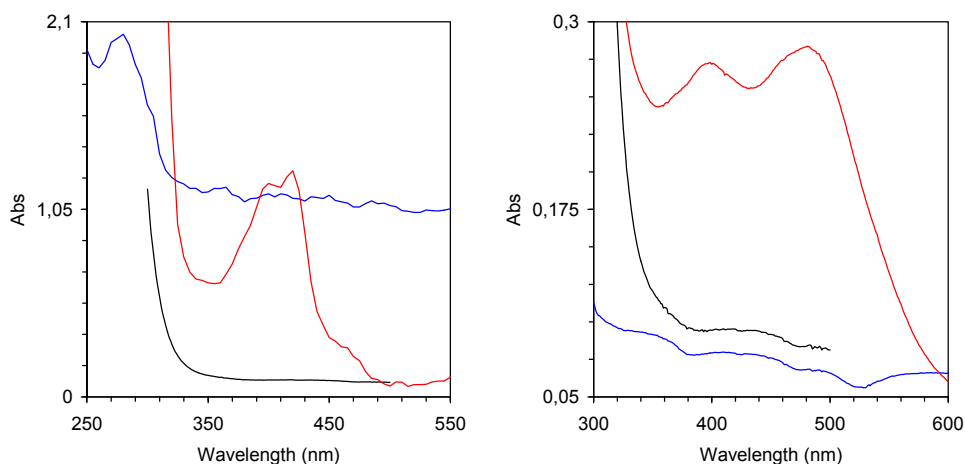
In den UV-Vis-Spektren (siehe Abbildung 3.1) ist nur jeweils ein Maximum für das Styrolderivat des Borclusters **24d** (links in rot) bei 371 nm und für Styrol (rechts roter Kurvenverlauf) bei 372 nm festzustellen. Dieses Maximum steht für die Charge-Transfer-Energie. Mit Chloranil als Akzeptor wird kein nennenswerter Unterschied im Vergleich zu Styrol erzielt (siehe Tabelle 3.1).

	λ_{max} in nm	$\tilde{\nu}_{max,CT}$ in cm^{-1}	E_{CT} in eV
24d	371	26954.2	3.342
Styrol	372	26881.7	3.333

Tabelle 3.1: CT-Energie von **24d** und Styrol mit Chloranil

Mit Chloranil als Akzeptor wird kein nennenswerter Unterschied im Vergleich zu Styrol erzielt, weshalb dieser Versuch mit TCNE als Akzeptor erneut durchgeführt wurde.

Wie schon bei der Untersuchung mit Chloranil wurden das Styrolderivat **24d** und TCNE jeweils in trockenem Dichlormethan gelöst und UV-Vis-spektroskopisch vermessen. Beide Lösungen wurden vereint (0.5 ml 0.96 mM TCNE + 1.5 ml 2.5 mM **24d**) und erneut photometrisch untersucht. Zum Vergleich wurden auch diese Messungen mit Styrol durchgeführt (1.5 ml 1 M Styrol + 0.5 ml 5 mM TCNE). Die UV-Vis-Spektren sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

Schema 3.6: Charge-Transfer von **24d** mit TCNEAbbildung 3.2: links UV-Vis-Spektrum von TCNE (schwarz), **24d** (blau) und TCNE mit **24d** (rot); rechts UV-Vis-Spektrum von TCNE (schwarz), Styrol (blau) und TCNE mit Styrol (rot)

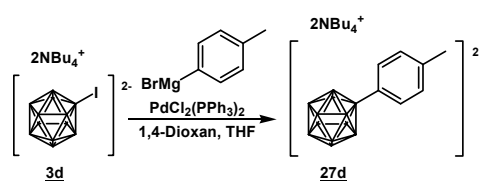
In den UV-Vis-Spektren (siehe Abbildung 3.2) sind jeweils zwei Maxima für das Styrolderivat des Borclusters **24d** (links in rot) bei 400 nm und 420 nm und für Styrol (rechts roter Kurvenverlauf) bei 398 nm und 481 nm festzustellen. Diese Maxima stehen für die Charge-Transfer-Energie und sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die ermittelten Werte für Styrol stimmen sehr gut mit den Literaturwerten ^[33] überein.

	λ_{max} in nm	$\tilde{\nu}_{max,CT}$ in cm^{-1}	E_{CT} in eV
24d	400	25000.0	3.100
	420	23809.5	2.952
Styrol	398	25125.6	3.116
	481	20790.0	2.578
Styrol ^[33]	396	25252.5	3.131
	478	20920.5	2.594

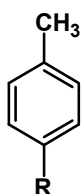
Tabelle 3.2: CT-Energie von **24d** und Styrol mit TCNE

Hammett-Konstante über NMR-Resonanz

Über NMR-Resonanz kann die Hammett-Konstante leichter bestimmt werden, als bei den bereits beschriebenen Untersuchungen. Gemessen werden bei dieser Methode die ^{13}C -Verschiebungen von *para*-substituierten Toluolen. Wobei im Vergleich mit Toluol elektronenschiebende Substituenten Hochfeld- und elektronenziehende Substituenten tieffeldverschoben werden. Um die Substituenteneigenschaften des Clusters zu ermitteln, musste zunächst das Toluolderivat des Borclusters **27d** synthetisiert werden (siehe Schema 3.7).

Schema 3.7: Synthese von **27d**

Das hergestellte Toluolderivat vom B_{12} -Cluster **27d** wurde NMR-spektroskopisch analysiert und die ^{13}C -Verschiebungen mit weiteren *para*-substituierten Toluolen verglichen (siehe Tabelle 3.1).



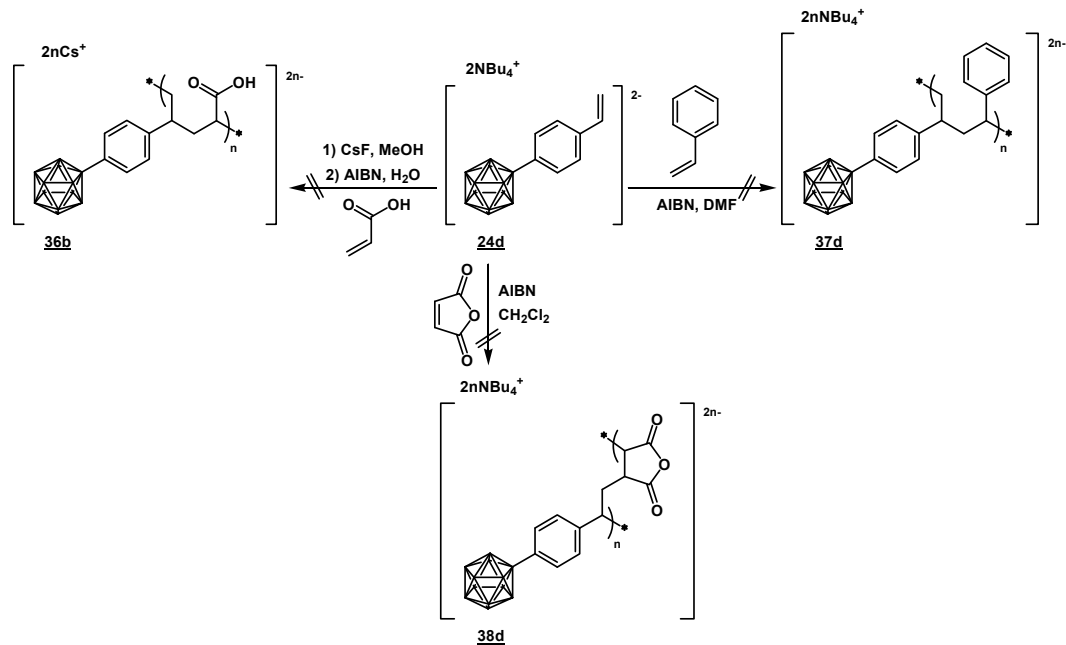
R	OH	F	$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$	H	CN
δ in ppm	20.4	20.6	20.7	21.4	21.7

Tabelle 3.3: ^{13}C -Verschiebung *para*-substituierter Toluole (bezogen auf CDCl_3)

Im Vergleich zu Toluol ist die Methylgruppe des Toluolborclusterderivates **27d** hochfeldverschoben, das heißt der Dodecaboratcluster hat einen elektronenschiebenden (+I)-Effekt. Folglich ist die Doppelbindung des Styrolderivates vom Borcluster **24d** negativ polarisiert und eine Copolymerisation mit Comonomeren, welche positiv polarisierte Doppelbindungen besitzen (z. B. Maleinsäureanhydrid) oder eine kationische Polymerisation sollten in Betracht gezogen werden. Der elektronenschiebende Effekt des Dodecaborates könnte ebenfalls durch längere Spacer zwischen Borcluster und Doppelbindung verringert werden.

3.1.2 Radikalische Copolymerisation

Als Copolymerisationspartner für das Styrolderivat des Clusters **24d** kommen Acrylsäure, Styrol und Maleinsäureanhydrid in Frage (siehe Schema 3.8).



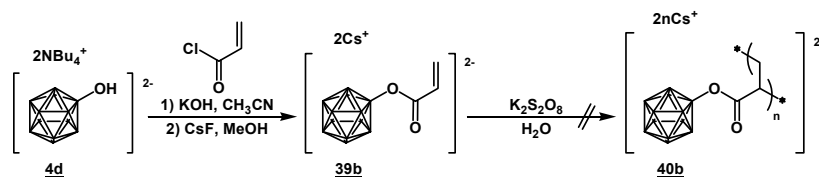
Schema 3.8: Copolymerisation von **24d** mit verschiedenen Comonomeren

Es war allerdings nicht möglich, das Styrolderivat vom B₁₂-Cluster **24d** zu copolymerisieren. Bei der Copolymerisation von **24d** mit Acrylsäure kam es zur Homopolymerisation von Acrylsäure. Im ESI-MS-Spektrum war hydriertes Monomer und das Oligomer aus dem B₁₂-Styrolderivat **24d** mit einmal Acrylsäure auszumachen. Im ¹H-NMR waren noch DB-Protonen zu erkennen, was auf unreaktiertes Monomer zurückzuführen ist. Styrol als Comonomer ergab kein alternierendes Polymer. Im ESI-MS konnte **24d** mit n Styrol (n = 1, 2, 3) gefunden werden. Außerdem konnten weitere Peaks mit Vielfachen von Styrol identifiziert werden, was womöglich auf ein Homopolymer von Styrol zurückzuführen ist. Das ¹H-NMR-Spektrum beweist ebenfalls das Vorhandensein von Doppelbindungen und die Anwesenheit von unreaktiertem Monomer. Maleinsäure als Comonomer mit einer elektronenarmen Doppelbindung sollte am besten geeignet sein, um das Styrolderivat vom Dodecaborat **24d** zu copolymerisieren, da es bei einer Copolymerisation eines Monomers mit einer elektronenreichen DB und einem Monomer mit

elektronenarmer Doppelbindung am ehesten zu einem alternierenden Copolymer kommt. Dies war allerdings auch nicht erfolgreich, wie im ESI-MS-Spektrum ersichtlich ist kein borclusterhaltiges Polymer sondern sind nur **24d** und eventuell Maleinsäureoligomere vorhanden.

3.1.3 Radikalische Photopolymerisation

Bei Acrylaten handelt es sich ebenfalls um sehr bekannte Polymere, welche durch radikalische Polymerisation (auch photoinitierte radikalische Polymerisation) leicht zugänglich sind. Deshalb wurde das Acrylsäurederivat des B_{12} -Clusters **39b** ausgehend von **4d** durch Veresterung mit Acrylsäurechlorid synthetisiert und anschließend radikalisch mit Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) in Wasser homopolymerisiert (siehe Schema 3.9).

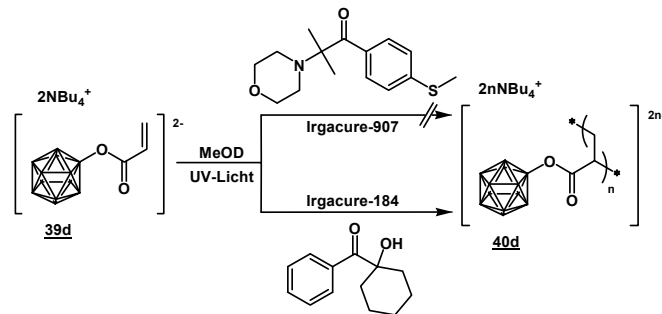


Schema 3.9: Radikalische Homopolymerisation von **39b**

Das gewünschte Polymer konnte allerdings nicht erhalten werden. Im negativen ESI-MS-Spektrum waren nur die Peaks $m/z = 79$ für $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ **4** und $m/z = 87$ für $[B_{12}H_{10}(OH)_2]^{2-}$ zu sehen. Aus dem 1H -NMR-Spektrum konnten keine Daten entnommen werden, da nicht genügend Feststoff in Lösung ging (Cäsiumsalze lösen sich schlecht in Wasser). Die angewandten Reaktionsbedingungen sind für die radikalische Homopolymerisation des Acrylsäurederivates vom Dodecaboratcluster **39b** ungeeignet. Die Untersuchung der Wechselwirkung des Initiators $K_2S_2O_8$ mit dem Borcluster (siehe Schema 3.2 im Kapitel 3.1.1) ergab, dass es zu Hydroxylierungen des B_{12} -Clusters kommt. Außerdem scheint es im genutzten Lösungsmittel Wasser bei einer Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ zur Esterspaltung (Hydrolyse) von **39b** zu **4** und Acrylsäure zu gekommen.

Die Photopolymerisation des Acrylsäurederivates vom Cluster **39d** bietet die Möglichkeit andere Reaktionsbedingungen (Initiator, Lösungsmittel, Temperatur) zu verwenden, als bei der radikalischen Homopolymerisation. Zunächst wurden Testpolymerisationen vom Acrylsäurederivat des Dodecaborates **39d** im NMR-Maßstab mit einem Punktstrahler (Omniscure EXFO, Wellenlängenbereich von 320 nm bis 500 nm) unter Verwendung von Irgacure-907 (2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on) und

Irgacure-184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon) als Initiatoren und deuteriertem Methanol als Lösungsmittel durchgeführt (siehe Schema 3.10).



Schema 3.10: Radikalische Photopolymerisation von **39d** im NMR-Maßstab

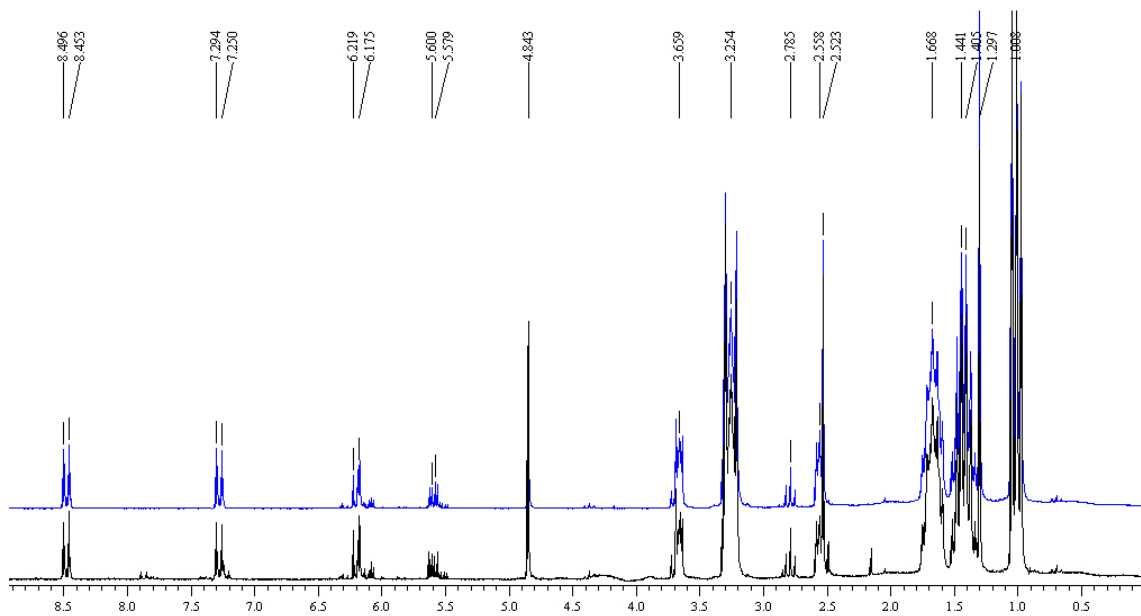


Abbildung 3.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Photopolymerisation von **39d** mit Irgacure-907

(blau: **39d** + Irgacure-907; schwarz: nach 10 Minuten UV-Bestrahlung)

Mit dem Punktstrahler konnte bei der Photopolymerisation vom Acrylsäurederivat des Dodecaborates **39d** mit dem Initiator Irgacure-907 im NMR-Maßstab nicht das gewünschte Polymer erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte auch nach 10 Minuten UV-Bestrahlung unreaktiertes Monomer und nicht umgesetzten Initiator. Das verwendete Irgacure-907 absorbiert in MeOH bei 232 nm und 307 nm und hat sein Absorptionsmaximum somit außerhalb des Punktstrahlerspektrums, welches im Bereich von 320–500 nm liegt. Aus diesem Grund wurde das Experiment mit Irgacure-184 unter gleichen Reaktionsbedingungen erneut durchgeführt, da die UV-Vis-Absorptionsmaxima dieses Initiators in MeOH bei 246 nm, 280 nm und 333 nm liegen.

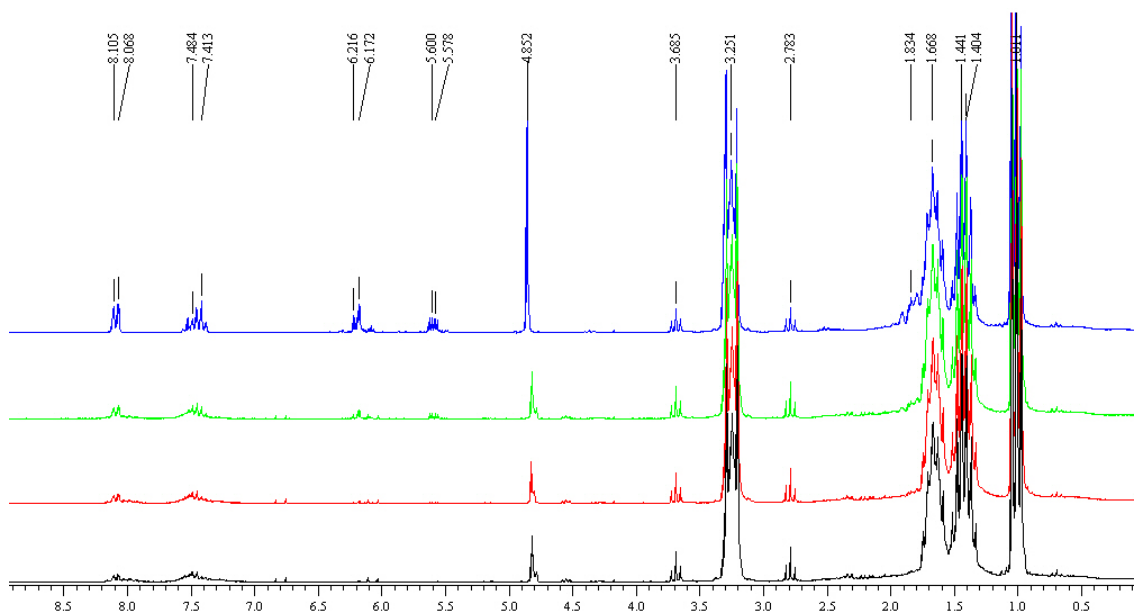
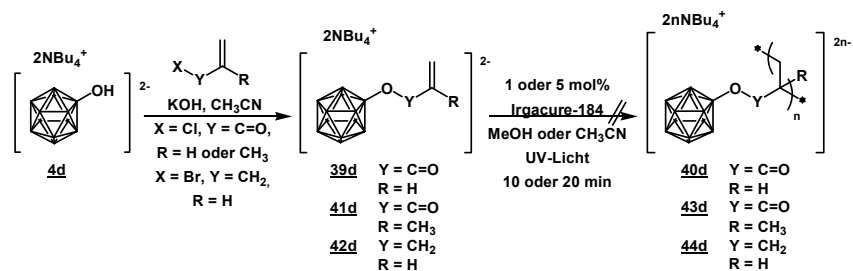


Abbildung 3.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Photopolymerisation von **39d** mit Irgacure-184
(blau: **39d** + Irgacure-184; grün nach 1 min; rot: nach 2 min; schwarz: nach 3 min Belichtung)

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren fanden nach wenigen Minuten Belichtung schon Veränderungen statt. Die Protonen des Initiators und die DB-Protonen des Monomeren nahmen deutlich an Intensität ab, bis sie nicht mehr zu erkennen waren. Aus diesen Daten ergibt sich die Schlussfolgerung, dass das Acrylsäurederivat des Dodecaborates **39d** in Methanol mit dem Initiator Irgacure-184 photopolymerisiert werden kann.

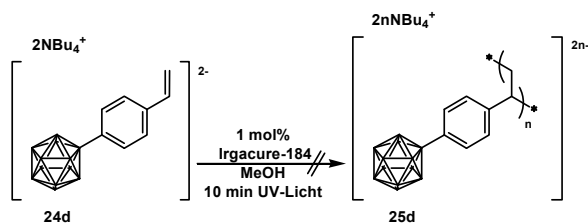
Da die Photopolymerisation des Acrylsäurederivates des Borclusters **39d** im NMR-Maßstab erfolgreich war, sollten im Folgenden auch andere Monomere nach dieser Methode polymerisiert werden. Außerdem sollte die Quantität zum Polymerfilmmaßstab ausgebaut werden, weshalb eine Photolyselampe genutzt wurde. Als Monomere dienen das Acrylsäurederivat **39d**, das Methacrylsäurederivat **41d** und das Allylderivat **42d**, welche in Petrischalen mit 4 cm Durchmesser polymerisiert werden sollten. Die verwendeten Initiatorkonzentrationen betragen 1 mol% und 5 mol% Irgacure-184. Bei der geringeren Initiatorkonzentration diente Methanol als Lösungsmittel und bei 5 mol% Photoinitiator wurde Acetonitril als Lösungsmittel genutzt. Außerdem wurden die UV-Vis-Belichtungszeiten der Photolyselampe zwischen 10 und 20 Minuten variiert. Synthese und Photopolymerisation der Monomere **39d**, **41d** und **42d** sind in Schema 3.11 dargestellt.



Schema 3.11: Radikalische Photopolymerisation von **39d**, **41d** und **42d**

Die Polymerisationen vom Acrylsäurederivat **39d** und vom Allylderivat **42d** wurden mit 1 mol% Irgacure-184 und 10 Minuten UV-Belichtung in Methanol durchgeführt. Aus den ESI-MS- und ¹H-NMR-Spektren geht hervor, dass die Photopolymerisationen nicht erfolgreich verlaufen sind. In den ESI-MS-Spektren sind eindeutig die Peaks der Monomere zu erkennen und in den ¹H-NMR-Spektren sind deutlich die DB-Protonen zu sehen. Die Polymerisation vom Methacrylsäurederivat **41d** wurde ebenfalls mit 1 mol% Irgacure-184 und 10 Minuten UV-Belichtung in Methanol durchgeführt. Des Weiteren wurden Polymerisationen mit 5 mol% Irgacure-184 und 10 bzw. 20 Minuten UV-Belichtung in Acetonitril untersucht. Diese waren allerdings ebenfalls nicht erfolgreich. Im ¹H-NMR-Spektrum sind noch DB-Protonen und im ESI-MS-Spektrum der Monomerpeak zu erkennen. Auch die Konzentrationserhöhung des Initiators oder die längere Belichtungszeit mit UV-Licht führte nicht zum Ziel.

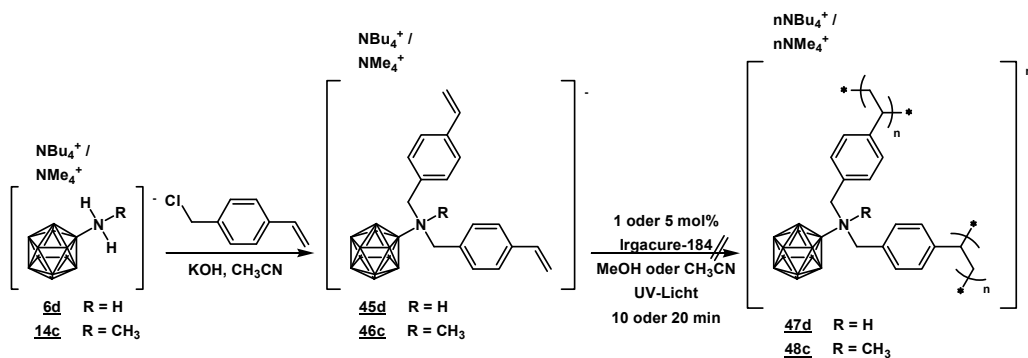
Als nächstes wurde untersucht, ob sich das Styrolderivat des Borclusters **24d** mittels photoinitiiert Polymerisation und unter gleichen Reaktionsbedingungen wie das Acrylsäurederivat des Clusters **39d** polymerisieren lässt (siehe Schema 3.12).



Schema 3.12: Radikalische Photopolymerisation von **24d**

Die Polymerisation mit 1 mol% Initiator und 10 Minuten UV-Bestrahlung in Methanol führte nicht zum gewünschten Produkt. Im ESI-MS-Spektrum konnte eindeutig der Monomerpeak identifiziert werden und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die DB-Protonen sichtbar.

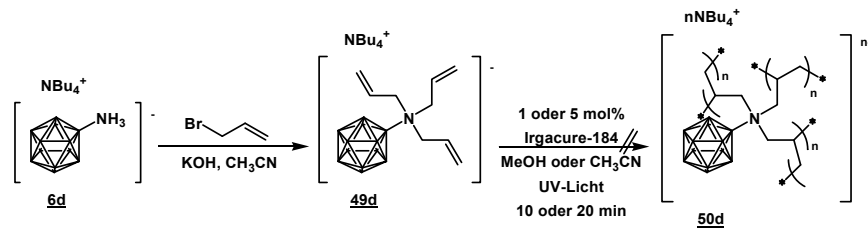
Um verzweigte Polymere zu erhalten müssen bisfunktionalisierte Monomere eingesetzt werden, wie z. B. die Bis-*p*-vinylbenzylammonioderivate des Borclusters **45d** und **46c**. Die Photopolymerisationen erfolgten unter analogen Reaktionsbedingungen. Synthese und Polymerisationen von **45d** und **46c** siehe Schema 3.13.



Schema 3.13: Radikalische Photopolymerisation von **45d** und **46c**

Die Polymerisationen waren nicht erfolgreich. Im $^1\text{H-NMR}$ sind noch DB-Protonen zu erkennen und in den ESI-MS-Spektren sind die Peaks der Monomere sichtbar. Auch eine Konzentrationserhöhung des Initiators oder eine längere Belichtungszeit mit UV-Licht führte nicht zum Ziel.

Um vernetzte Polymere zu erzeugen, müssen trifunktionalisierte Monomere genutzt werden, wie das Trisallylammonioderivat des Borclusters **49d**. Die Photopolymerisation erfolgte unter analogen Reaktionsbedingungen. Synthese und Polymerisation von **49d** siehe Schema 3.14.



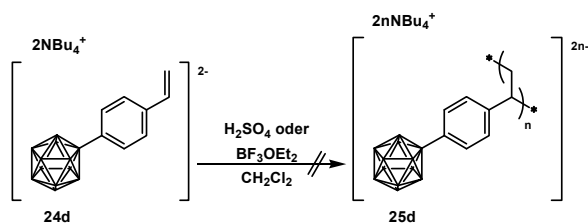
Schema 3.14: Radikalische Photopolymerisation von **49d**

Diese Polymerisation war ebenfalls nicht erfolgreich. Im ¹H-NMR sind noch DB-Protonen zu erkennen und im ESI-MS-Spektrum ist der Monomerpeak sichtbar. Auch die Konzentrationserhöhung des Initiators oder die längere Belichtungszeit mit UV-Licht führte nicht zum Ziel.

Bei den Photopolymerisationstests von **39d** im NMR-Maßstab wurde ein Punktstrahler verwendet, welcher zur gewünschten Polymerbildung führte. Da dieser Punktstrahler nur für kleine Mengen geeignet ist, wurde für die Produktion der Filme eine Photolyselampe verwendet. Diese Lampe hatte womöglich eine zu geringe Leistung um die Polymerisation durchzuführen oder sandte UV-Licht in einem Wellenlängenbereich aus, welcher den Initiator Irgacure-184 nicht anregen konnte. Ebenso störte möglicherweise der Luft-sauerstoff die Photopolymerisationen. Das Stehen lassen der Reaktionsgefäße im Sonnenlicht führte zu Veränderungen der Reaktionslösungen, was auf eine Polymerisation der verwendeten Monomere deutet. Die Photopolymerisation stellt ein wertvolles Mittel für die Polymerisation borclusterhaltiger Monomere dar. Aus diesem Grund sollte versucht werden die Polymerfilme mit dem Punktstrahler herzustellen oder für größere Substanzmengen eine geeignete UV-Lampe für die Belichtung gefunden werden.

3.2 Kationische Polymerisation

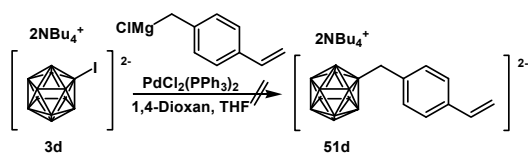
Wie die Bestimmung der Hammett-Konstante des Styrolerivates von $B_{12}H_{12}^{2-}$ **24d** ergeben hat, ist die Doppelbindung sehr elektronenreich. Demzufolge sollte eine kationische Polymerisation in Betracht gezogen werden. Als Initiatoren wurden Protonen- und Lewis-Säuren genutzt (siehe Schema 3.15).



Schema 3.15: Kationische Homopolymerisation von **24d**

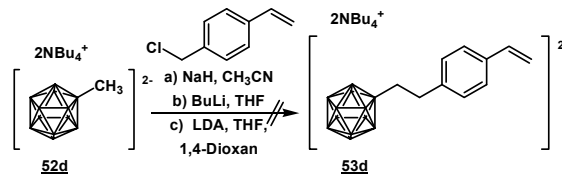
Weder bei der Verwendung von Schwefelsäure noch bei Trifluoroborat als Initiator konnte das gewünschte Polymer erhalten werden. In beiden Fällen war im ESI-MS-Spektrum der Monomerpeak und im 1H -NMR-Spektrum die Doppelbindungsprotonen zu erkennen. Möglicherweise erzeugt das Lösungsmittel Dichlormethan nicht die benötigten Reaktionstemperaturen oder stört selbst die Polymerisation.

Um den elektronischen Einfluss auf die Doppelbindung zu verringern, wurde versucht einen längeren Spacer zwischen B_{12} -Cluster und Doppelbindung einzubringen. Zum einen sollte eine Methylengruppe zwischen Cluster und Styrol eingeführt werden. Dies gelang allerdings nicht nach der Literaturmethode ^[14]. (siehe Schema 3.16)



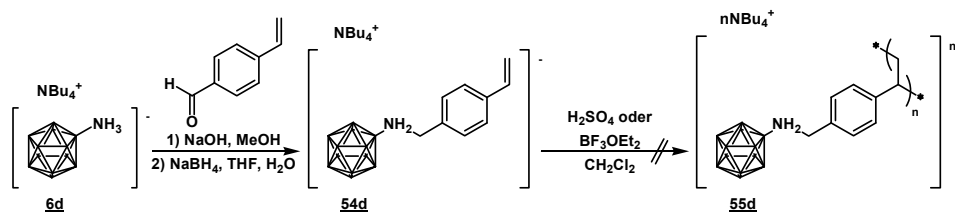
Schema 3.16: Synthese von **51d**

Des Weiteren wurde versucht mehrere Methylengruppen zwischen Cluster und Styrol einzubringen. Dazu wurde das Methylderivat des Borclusters **52d**^[14] genutzt, mit verschiedenen Basen deprotoniert und mit *p*-Vinylbenzylchlorid umgesetzt. Auch diese Methode führte nicht zum gewünschten Produkt **53d**. (siehe Schema 3.17)



Schema 3.17: Synthese von **53d**

Das Benzylaminostyrolderivat des Dodecaborates **54d** verfügt über einen längeren Spacer zwischen Borcluster und Doppelbindung. Es wurde mittels Schiff-Base-Reaktion von **6d** mit *p*-Formylstyrol und anschließender Reduktion mit Natriumborhydrid erhalten (siehe Schema 3.18). Das Borclustermonomer **54d** wurde wie das Styrolderivat **24d** mit Schwefelsäure und Trifluoroborat als Initiatoren in einer kationischen Polymerisation umgesetzt (siehe Schema 3.18).

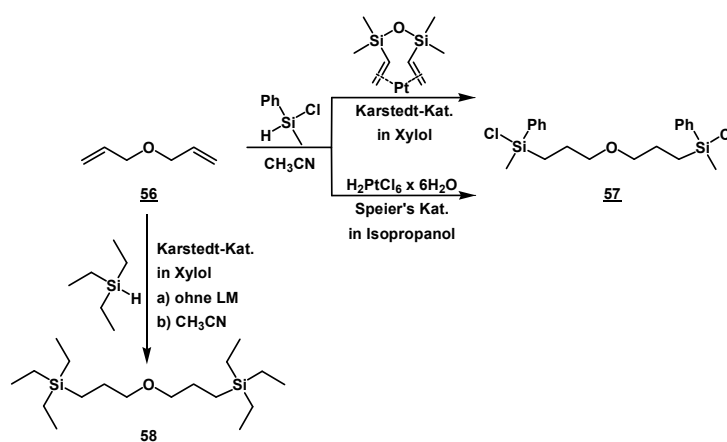


Schema 3.18: Synthese und kationische Homopolymerisation von **54d**

Wie auch schon beim Styrolderivat des Clusters **24d** konnte auch im Fall der kationischen Polymerisation vom Benzylaminostyrolderivat des Borclusters **54d** kein Polymer erhalten werden. Die ESI-MS- und ¹H-NMR-Spektren zeigen eindeutig nur Monomerpeaks.

3.3 Hydrosilylierungspolymerisation

Die Hydrosilylierungspolymerisation zählt zu den Polyadditionsreaktionen, mit der sich auch schrittweise, mit Hilfe von geeigneten Silanen, Polymere aufbauen lassen. Um zu erforschen, ob sich borclusterhaltige Monomere mit Silanen zu Polymeren verknüpfen lassen, wurden zunächst Testversuche durchgeführt. Dazu wurde Diallylether **56** ohne und mit Anwesenheit von $B_{12}H_{12}^{2-}$ **2** mit verschiedenen Silanen und Katalysatoren umgesetzt. (siehe Schema 3.19 und 3.20)

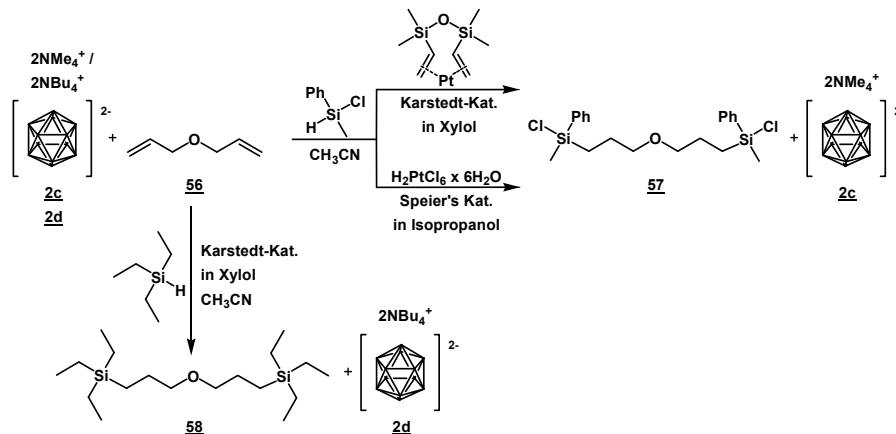


Schema 3.19: Hydrosilylierung von **56**

Bei den Testversuchen mit Methylphenylchlorosilan wurden mit beiden Katalysatoren identische Ergebnisse erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum sind keine Doppelbindungsprotonen zu erkennen, aber die Integralverhältnisse stimmen nicht mit denen des Produkts überein. Dies kann jedoch auf unreaktiertes und im Überschuss eingesetztes Silan zurückgeführt werden, welches bei der Aufreinigung nicht komplett entfernt werden konnte. Die EI-MS-Spektren zeigen vorhandenes Produkt **57**, allerdings als Gemisch mit dem Katalysator.

Die Umsetzung von Diallylether **56** mit Triethylsilan in Substanz mit dem Karstedt-Katalysator war sehr erfolgreich und führte zum gewünschten Produkt. Im ¹H-NMR-Spektrum sind keine Doppelbindungsprotonen zu erkennen und die Integralverhältnisse stimmen optimal überein. Die Reaktion im Lösungsmittel Acetonitril lief dagegen nicht ganz vollständig ab. Es zeigten sich noch Doppelbindungsprotonen im ¹H-NMR-Spektrum. Acetonitril als Lösungsmittel ist notwendig, da die borclusterhaltigen Monomere nur darin löslich sind.

Diese Testreaktionen wurden in Anwesenheit des Borclusters erneut durchgeführt, um ausschließen zu können, dass der B_{12} -Cluster bei der Hydrosilylierung störend wirkt. (siehe Schema 3.20)

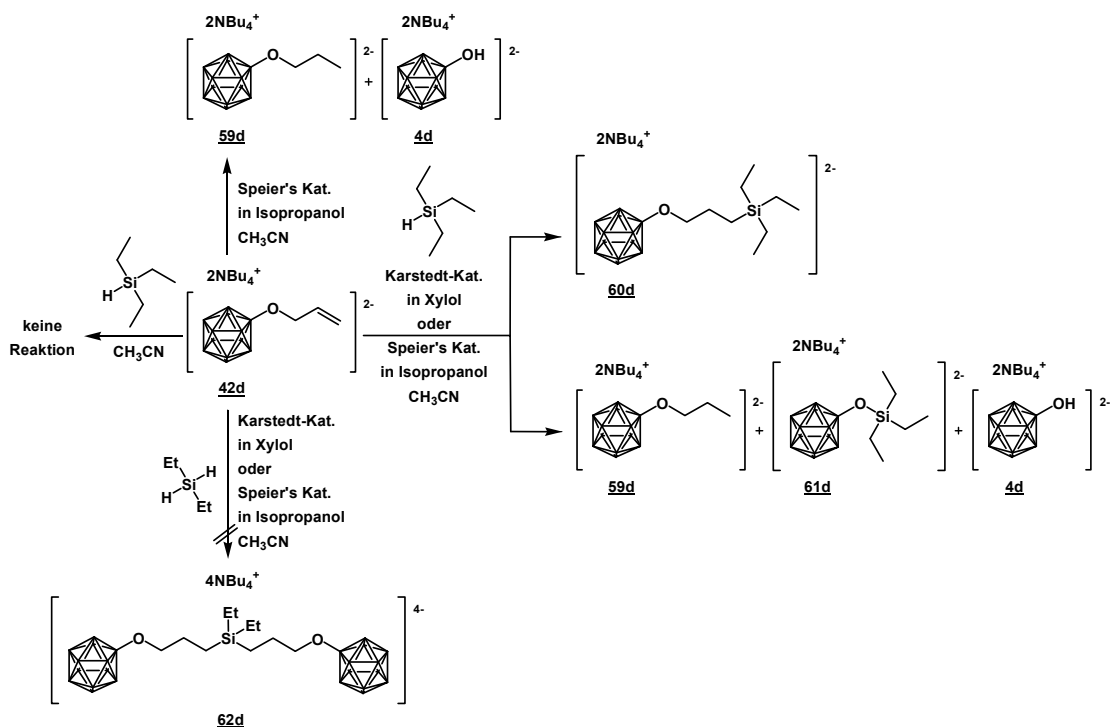


Schema 3.20: Hydrosilylierung von **56** in Anwesenheit von $B_{12}H_{12}^{2-}$ **2**

Bei allen Reaktionen mit Anwesenheit des B_{12} -Clusters wurden die gleichen Resultate wie bei den Umsetzungen ohne den Dodecaboratcluster erzielt. Beim Dodecaboratcluster konnten Hydroxylierungen im ESI-MS-Spektrum festgestellt werden, was sich für die weitere Anwendung allerdings nicht als störend auswirken würde.

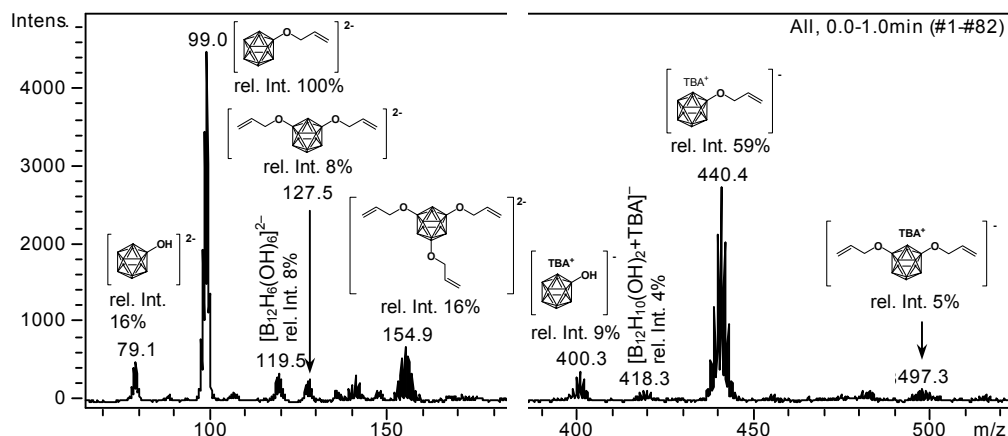
Chlorsilane bieten die Möglichkeit eines schrittweisen Aufbaus von Polymeren. Mittels Metathese durch Lithiumaluminiumhydrid könnte aus dem Chlorsilan ein Silan gewonnen werden, welches dann wieder mit einer Monomerdoppelbindung reagieren kann. Die Umsetzung der Monomere mit Chlorsilanen lieferte allerdings kein Produkt sondern es konnten nur die jeweiligen Monomere zurück gewonnen werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Chlorsilane zu reaktiv sind und gar nicht erst mit den Monomeren reagieren. Ein weiteres Problem wäre die Löslichkeit der borclusterhaltigen Chlorsilane bei der Metathese mit $LiAlH_4$ zu borclusterhaltigen Silanen. Diese Reaktion müsste in Ether durchgeführt werden. Die Borclusterverbindungen sind in Ether allerdings unlöslich. Acetonitril als Lösungsmittel ist für diese Umsetzung aber ebenso ungeeignet.

Des Weiteren wurden Testreaktionen mit einem monofunktionalisierten borclusterhaltigen Monomer **42d** durchgeführt. Es wurde zum einen nur mit dem Silan ohne Anwesenheit eines Katalysators und zum anderen nur mit dem Speier's Katalysator umgesetzt.^[35] Außerdem wurden Hydrosilylierungsreaktionen mit Triethylsilan^[35] und Disilan unter Verwendung des Karstedt- und Speier's Katalysator durchgeführt. (siehe Schema 3.21)

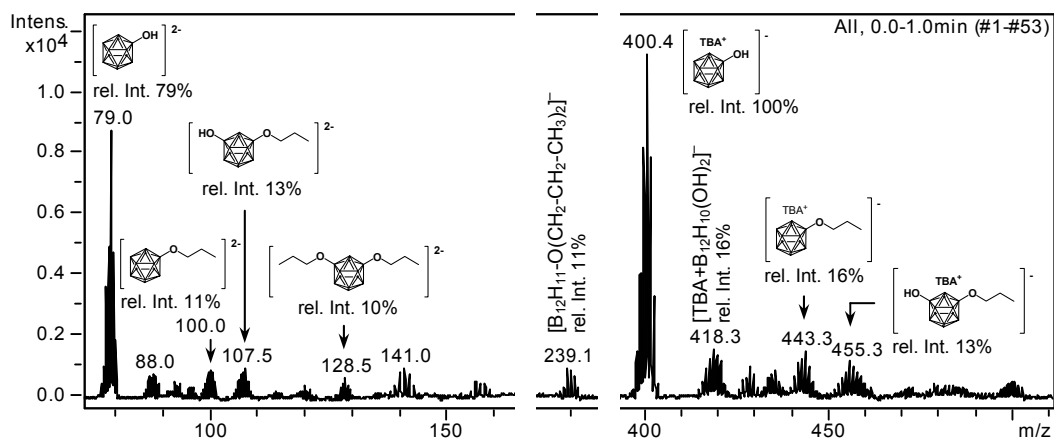


Schema 3.21: Hydrosilylierung von **42d**

Bei der Umsetzung des Monomers **42d** mit Triethylsilan ohne Katalysator fand keine Reaktion zwischen Monomer und Silan statt. Das ESI-MS-Spektrum (siehe Abbildung 3.5) ist mit dem Monomerspektrum identisch.

Abbildung 3.5: negatives ESI-MS-Spektrum der Reaktion von **42d** mit Triethylsilan

Bei der Reaktion des Monomeren **42d** mit dem Speier's Katalysator kam es überraschenderweise zur fast vollständigen Abspaltung der Allylgruppe, so dass das Edukt der Monomersynthese $B_{12}H_{11}OH^{2-}$ **4** ($m/z = 79$ und 400) erhalten wurde. Außerdem konnten hydriertes Monomer **59d** ($m/z = 100$ und 443) und hydroxylierte $B_{12}H_{12}^{2-}$ -Derivate mit $n = 2-7$ OH-Gruppen [$m/z = 88$ und 418 ($n = 2$), 96 und 434 ($n = 3$), 120 und 478 ($n = 6$), 128 und 500 ($n = 7$)] identifiziert werden. (siehe Abbildung 3.6) Es muss also eine Reaktion zwischen Monomer und Katalysator stattgefunden haben.

Abbildung 3.6: negatives ESI-MS-Spektrum der Reaktion von **42d** mit Speier's Katalysator

Die Hydrosilylierung des Monomeren **42d** mit Triethylsilan in Anwesenheit des Karstedt- oder Speier's Katalysator ergab das gewünschte Produkt **60d**, aber auch hydriertes Monomer **59d**, Allylabspaltung zu **4d**, und ein sehr überraschendes Produkt **61d** mit der Formel $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{-O-Si-(CH}_2\text{-CH}_3)_3]^{2-}$. Das heißt, die Si-H-Bindung wurde in die O-C-Bindung am Cluster insertiert und Propen wurde abgespalten. (siehe Abbildung 3.7)

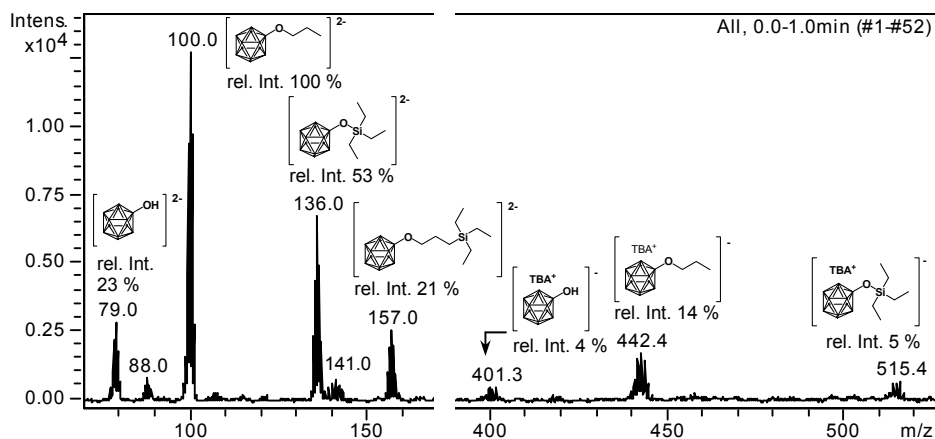
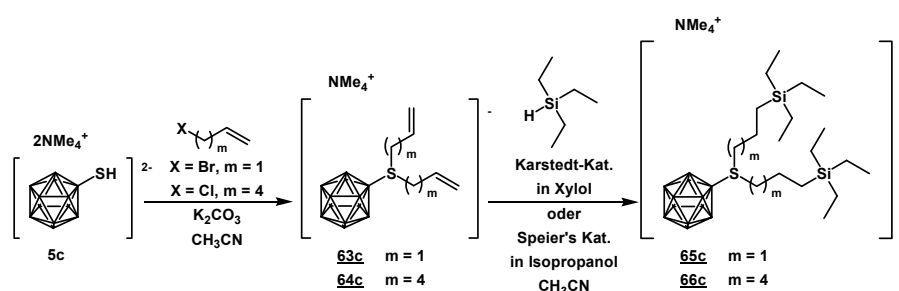


Abbildung 3.7: negatives ESI-MS-Spektrum der Hydrosilylierung von **42d** mit Triethylsilan

Die Reaktion von **42d** mit Diethyldisilan sollte testen, ob es möglich ist, zwei Clustermonomere mittels Silan zu verknüpfen. Es wurde allerdings unter Verwendung des Karstedt- und Speier's Katalysator kein Produkt **62d** erhalten, sondern nur **4d**, hydriertes Monomer **59d** und hydroxylierte B_{12} -Derivate.

Als nächstes sollten bisfunktionelle Borclusterderivate auf Hydrosilylierungsfähigkeit getestet werden. Dazu wurden ähnlich zum **42d** Allyl- und Hexenyl-Derivate des Mercapto- und Ammoniododecaboratclusters mit Triethylsilan untersucht. ^[35] Synthese und Hydrosilylierungsreaktionen sind in Schema 3.22 und 3.23 dargestellt.



Schema 3.22: Hydrosilylierung von **63c** und **64c**

Die Hydrosilylierungen mit Triethylsilan ergaben hydriertes Monomer. Bei der Reaktion von **63c** mit HSiEt_3 und Karstedt-Katalysator waren außerdem Abspaltungen der Allylkette zu beobachten. Speier's Katalysator lieferte bei dieser Reaktion nur unbrauchbare Spektren mit starkem Rauschen. Das Produkt konnte bei der Hydrosilylierung von **64c** mit Triethylsilan unter Verwendung des Karstedt-Katalysators erhalten werden, aber auch das Monosilylierungsprodukt.

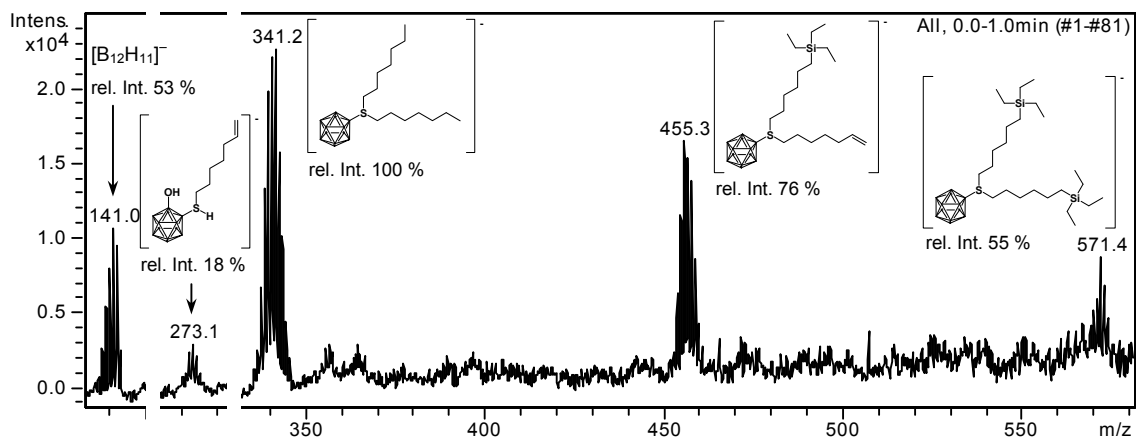
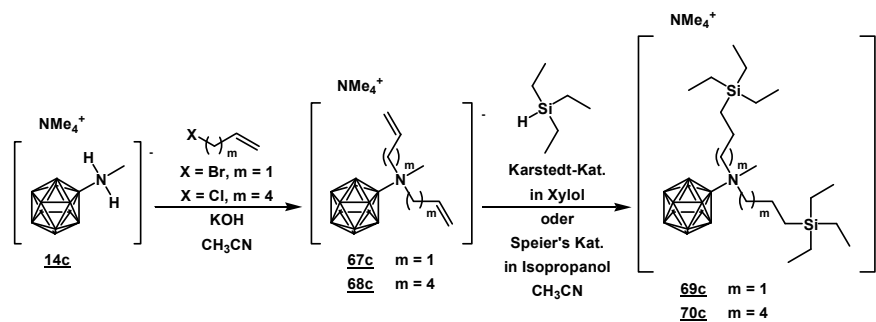


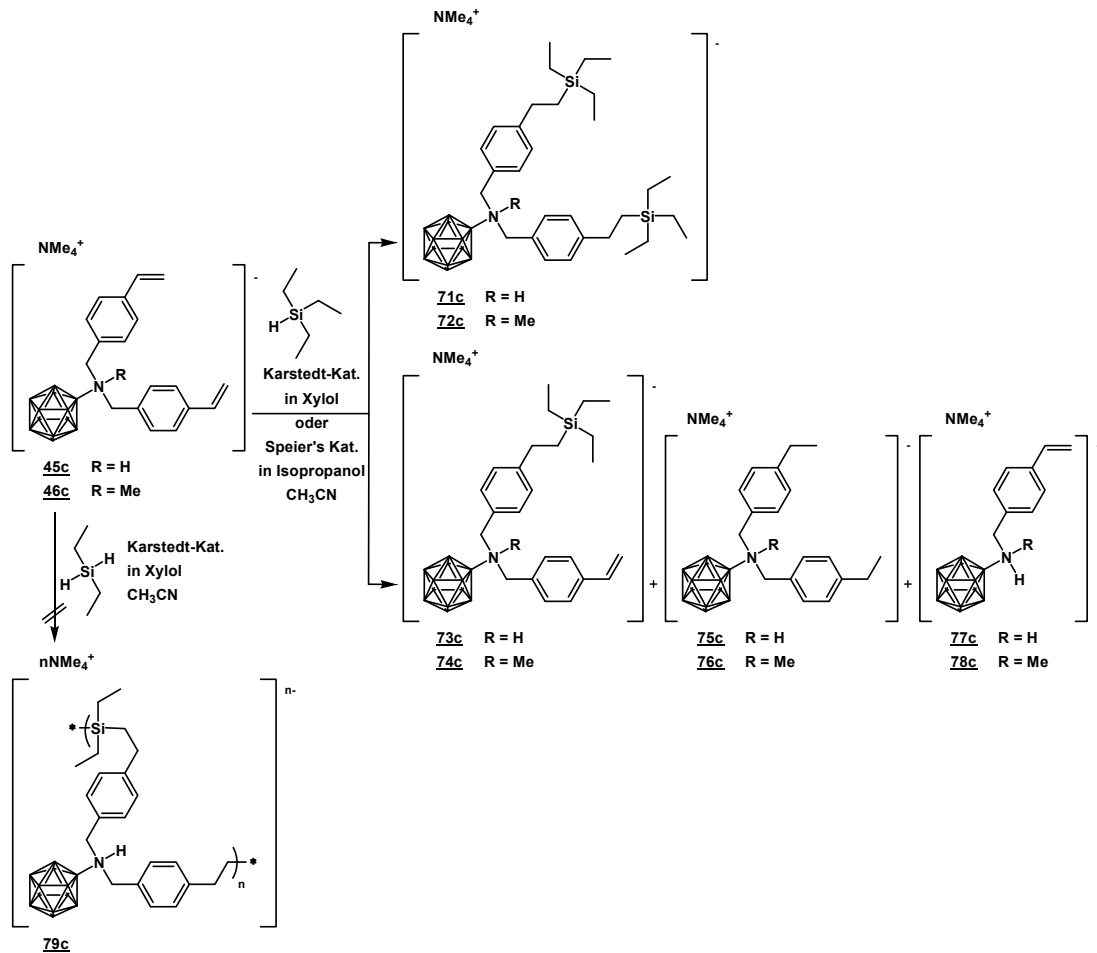
Abbildung 3.8: Hydrosilylierung von **64c** mit HSiEt_3 und Karstedt-Katalysator



Schema 3.23: Hydrosilylierung von **67c** und **68c**

Die Hydrosilylierungen der Ammonioderivate mit Triethylsilan, unter Nutzung beider Katalysatoren, liefern Produkt oder mindestens Monosilylierungsprodukt. Diese Reaktionen verlaufen nicht vollständig da noch Monomer vorhanden ist, welches auch Allyl- oder Hexenylabspaltungen zeigt. Die Ammonioderivate liefern sehr viel bessere Ergebnisse als die Mercaptoderivate. Ein Grund dafür könnte sein, dass Schwefel ein starkes Katalysatorgift darstellt und eine Aktivierung der Reaktion erschwert.

Neben Allyl- und Hexenylderivaten wurden auch Styrolerivate des Dodecaboratclusters untersucht. Bisbenzylstyrolammonioderivate des B_{12}^- Clusters wurden mit Triethylsilan^[35] oder Diethyldisilan unter Verwendung des Karstedt- oder Speier's Katalysator hydrosilyliert. (siehe Schema 3.24)

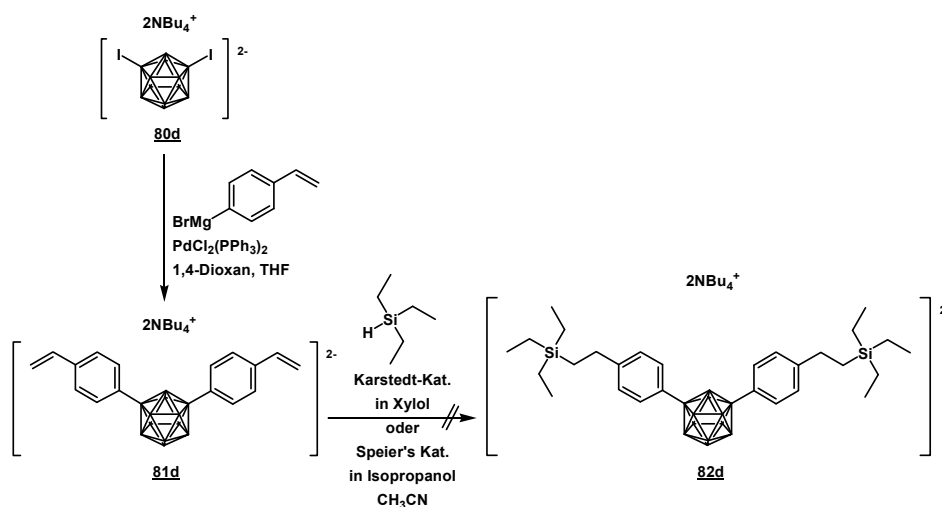


Schema 3.24: Hydrosilylierung von **45c** und **46c**

Bei der Umsetzung von **45c** mit Triethylsilan und Speier's Katalysator konnten Mono- und Disilylierungsprodukt erhalten werden, aber auch Edukt, d. h. die Reaktion lief nicht vollständig ab, ebenso konnte die Abspaltung einer Benzylstyrol-Gruppe beobachtet werden. Der Karstedt-Katalysator liefert die gleichen Ergebnisse, nur dass es auch zur Hydrierung des Monomers kommt. Die Hydrosilylierung von **46c** liefert ähnliche Ergebnisse wie die Hydrosilylierung von **45c**. Jedoch tritt vermehrt hydriertes Edukt auf, es ist keine Benzylstyrol-Abspaltung zu beobachten und der Speier's Katalysator liefert nur Monosilylierungsprodukt. Die Umsetzung von **45c** mit Diethyldisilan und

Karstedt-Katalysator ergibt kein Produkt. Es können nur Monomer, Mono- und Diabspaltung der Benzylstyrol-Gruppe erhalten werden.

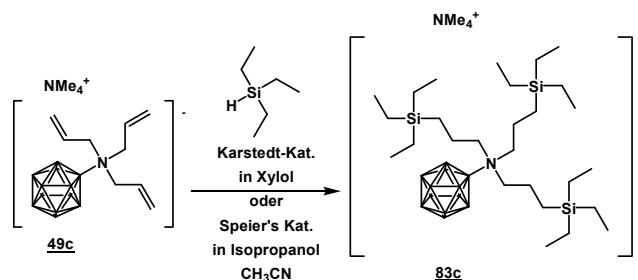
Ebenfalls wurden Hydrosilylierungsreaktionen mit borclusterhaltigem Bisstyrolderivat **81d** durchgeführt ^[35], welches keine Heteroatome als Spacer zwischen Cluster und Doppelbindung besitzt. Synthese und Hydrosilylierung siehe Schema 3.25.



Schema 3.25: Hydrosilylierung von **81d**

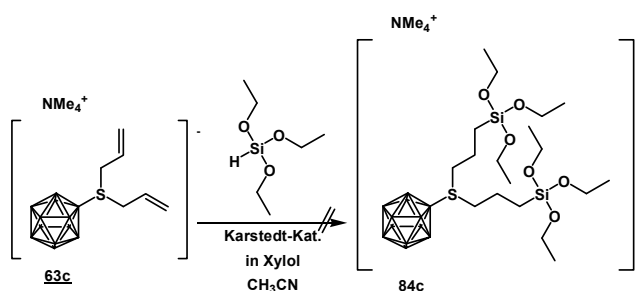
Bei der Hydrosilylierung des Bisstyrolderivates **81d** mit Triethylsilan unter Verwendung des Karstedt-Katalysators wurde keine Umsetzung beobachtet, das heißt, es wurde nur Monomer zurück erhalten. Zur Hydrierung der Doppelbindung am Styrol ist es bei der Reaktion mit dem Speier's Katalysator gekommen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Heteroatome in den Monomeren die Hydrosilylierung eher ermöglichen.

Um verzweigte Polymere zu erhalten müssen trifunktionalisierte Monomere eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, das Trisallylammonioderivat des Dodecaboratclusters **49c** mit Triethylsilan in Anwesenheit eines Katalysators zu hydrosilylieren. ^[35] (siehe Schema 3.26)

Schema 3.26: Hydrosilylierung von **49c**

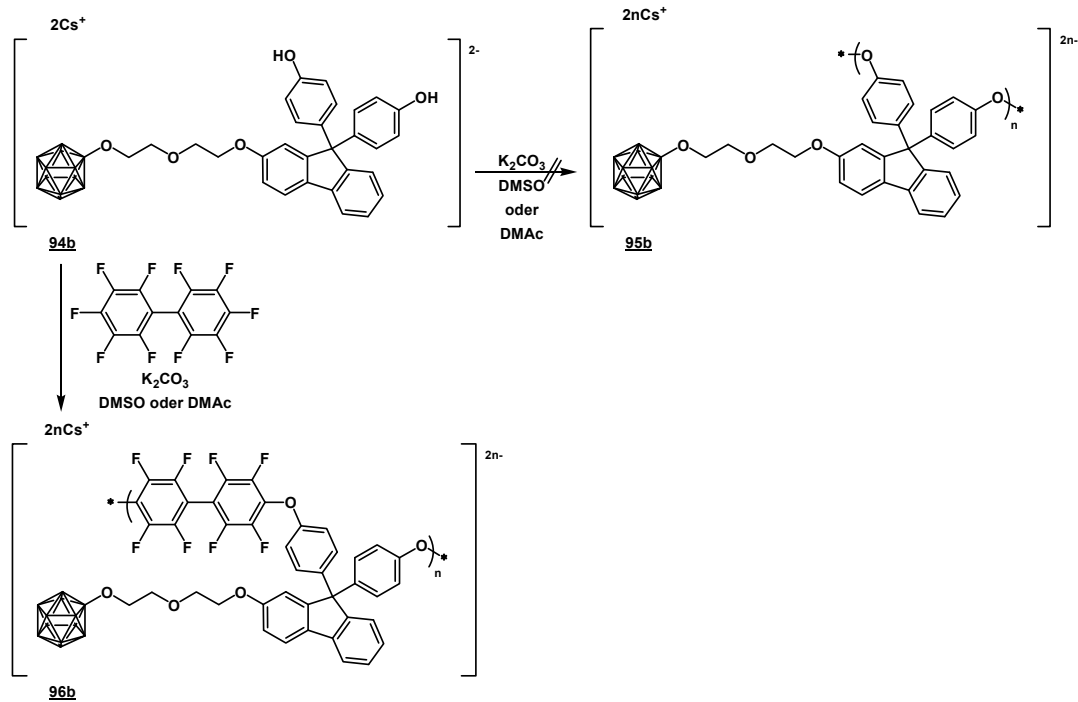
Bei der Hydrosilylierung mit dem Speier's Katalysator konnte Monosilylierung erhalten werden. Im negativen ESI-MS-Spektrum zeigen sich ebenfalls hydriertes Monomer sowie Allylabsplattungen und Hydroxylierung. Unter Verwendung des Karstedt-Katalysators, konnte im positiven ESI-MS-Spektrum sogar Produkt identifiziert werden. Im negativen ESI-MS-Spektrum war kaum noch Monomer zu erkennen, dafür aber Allylabsplattungen am Monomer, ebenso am Mono- und Disilylierungsprodukt.

Die Reaktion eines borclusterhaltigen Monomeren mit Triethoxysilan bietet die Möglichkeit, das Additionsprodukt nachträglich durch Zugabe von Wasser oder Alkohol zu polymerisieren. Hydrosilylierung von **63c** mit Triethoxysilan und Karstedt-Katalysator siehe Schema 3.27.

Schema 3.27: Hydrosilylierung von **63c**

Die Umsetzung von **63c** mit Triethoxysilan und Karstedt-Katalysator war nicht erfolgreich. Es konnte nur Monomer zurück gewonnen werden. Das Silan ist sehr anfällig gegenüber Luftfeuchtigkeit und könnte schon polymerisiert sein ohne mit **63c** zu reagieren.

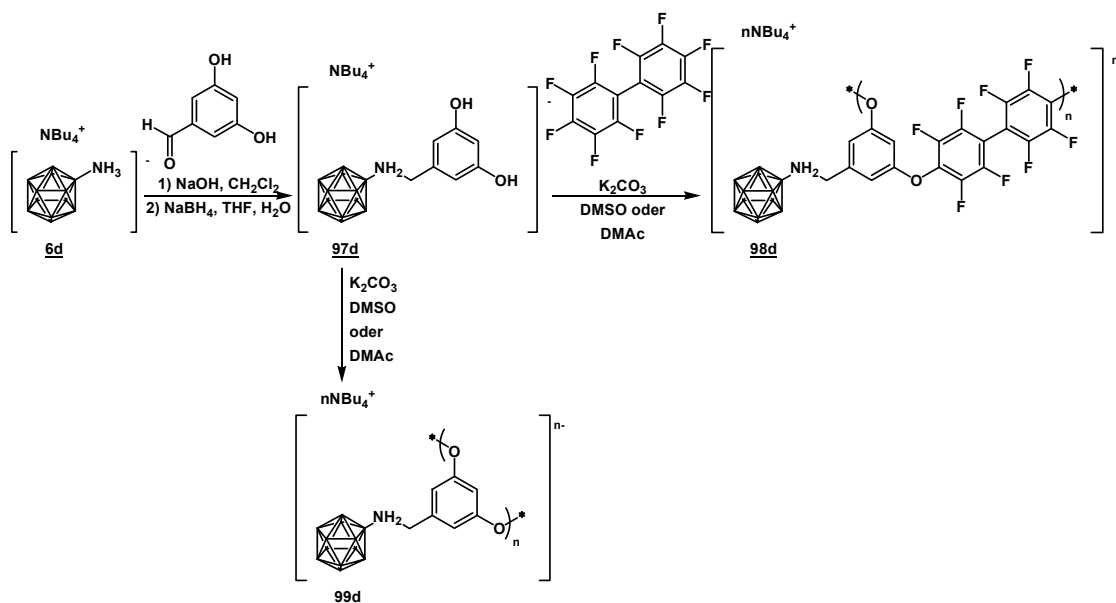
eine zweckmäßige Aufreinigungsmethode gefunden werden, damit das Produkt den Reinheitsanforderungen für die anschließenden Polymerisationen entspricht. Als Katalysator konnte die Lewis-Säure Aluminium(III)chlorid ermittelt werden und zur Aufreinigung wurde das Produkt mehrmals mit verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen. Das so erhaltene Monomer **94b** wurde mit und ohne Decafluorobiphenyl umgesetzt. ^[36] (siehe Schema 3.30)



Schema 3.30: Polykondensation von **94b** mit und ohne Decafluorobiphenyl

Bei der Umsetzung ohne Comonomer ist im ESI-MS-Spektrum nur Monomer zu erkennen. Bei der Polymerisation mit Comonomer war das nicht mehr der Fall. Allerdings ist dieses MS-Spektrum nicht zur Auswertung geeignet, da es ein zu großes Rauschen aufweist, was auf Polymerisation oder auf sehr schlechte Lösungseigenschaften hindeutet.

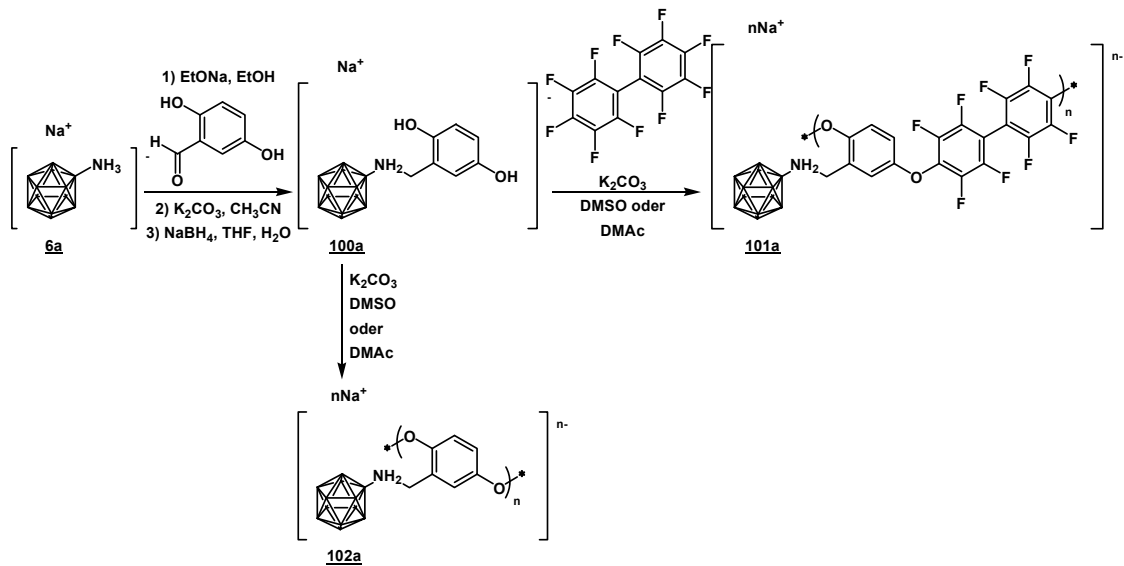
Weitere borclusterhaltige Monomere mit zwei Hydroxyfunktionen konnten über Schiff-Base-Reaktionen von $B_{12}H_{11}NH_3$ **6** mit Dihydroxybenzaldehyden gewonnen werden, welche anschließend in Polykondensationsreaktionen mit und ohne Decafluorobiphenyl umgesetzt werden sollten. (siehe Schema 3.31)



Schema 3.31: Synthese und Polykondensation von **97d** mit Decafluorobiphenyl

Bei beiden Polymerisationsreaktionen konnten in den negativen ESI-MS-Spektren keine Monomerpeaks festgestellt werden. Allerdings liegt wie schon bei der Copolymerisation von **94b** mit Decafluorobiphenyl ein zu starkes Rauschen vor, was auf eine Polymerisation hindeuten könnte.

Die Umsetzung von 2,5-Dihydroxybenzaldehyd mit $NaB_{12}H_{11}NH_3$ **6a** lieferte ein weiteres borclusterhaltiges Monomer, welches ebenso wie die vorangegangenen Monomere der Polykondensation mit und ohne Decafluorobiphenyl unterzogen werden sollte.^[36] Dieses Monomer wurde mit Natrium als Gegenion synthetisiert. Na^+ lässt sich hervorragend gegen H^+ tauschen, welches für die Anwendung in Brennstoffzellen von Vorteil ist. Die Synthese und die Polykondensationen von 2,5-Dihydroxybenzylammoniumdecahydro-*c*-*clo*-dodecaborat **100a** sind in Schema 3.32 dargestellt.



Schema 3.32: Synthese und Polykondensation von **100a** mit Decafluorobiphenyl

Das Monomer **100a** konnte sehr rein dargestellt werden, wie das negative ESI-MS-Spektrum in Abbildung 3.9 beweist.

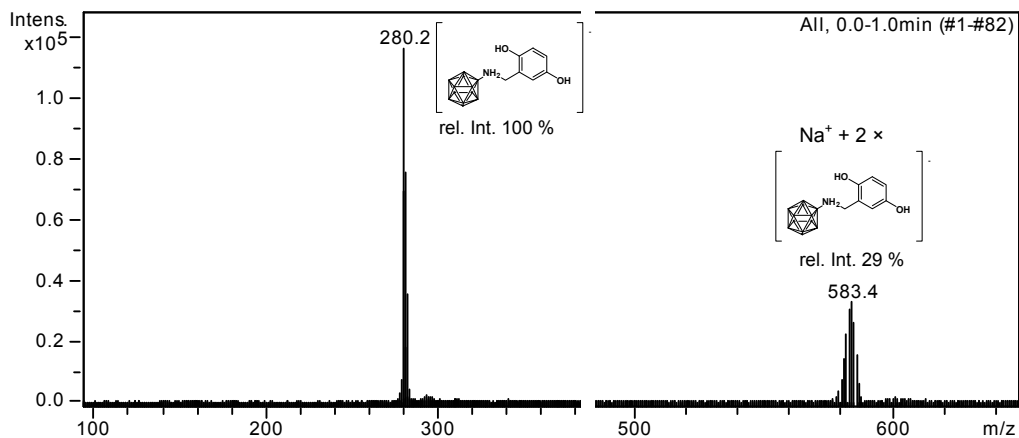


Abbildung 3.9: negatives ESI-MS-Spektrum von **100a**

Bei der Polymerisation von **100a** ohne Comonomer konnte im ESI-MS-Spektrum kein Monomerpeak ausgemacht werden. Die Copolymerisation von **100a** mit Decafluorobiphenyl zu **101a** führte zu einem überraschenden Ergebnis. Im negativen ESI-MS-Spektrum ist kein Eduktpeak auszumachen, dafür ein Peak bei $m/z = 236$ für eine dreifach negativ geladene Verbindung und ein Peak bei $m/z = 510$ für eine einfach negativ geladene borclusterhaltige Verbindung mit noch nicht aufgeklärten Strukturen. (siehe Abbildung 3.10)

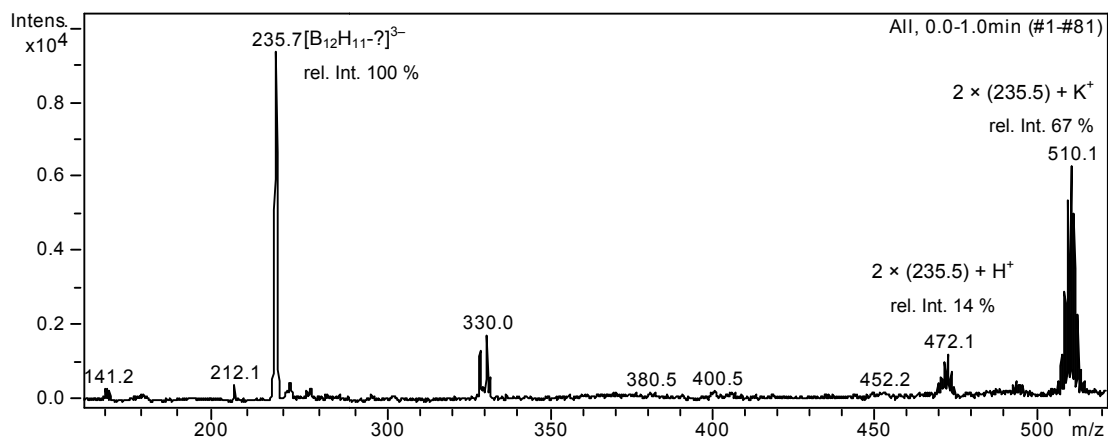
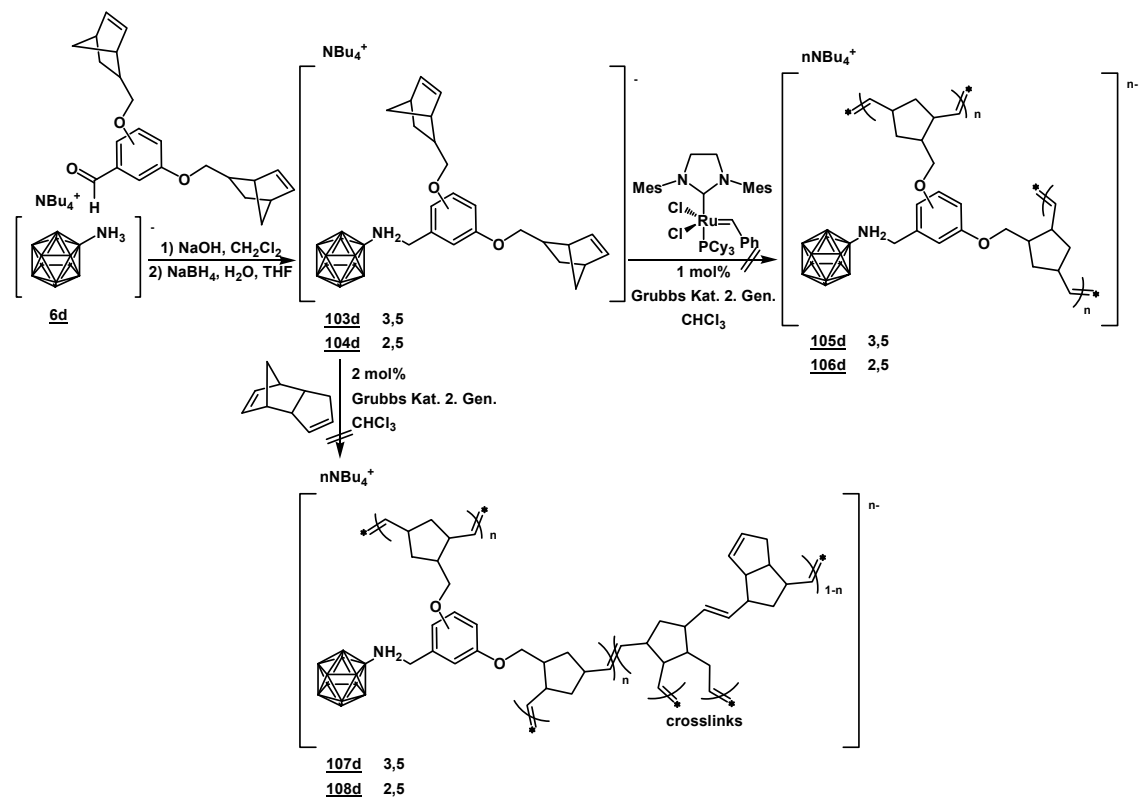


Abbildung 3.10: negatives ESI-MS-Spektrum der Copolymerisation von **100a** mit Decafluorobiphenyl zu **101a**

3.5 Ringöffnende Metathese Polymerisation (ROMP)

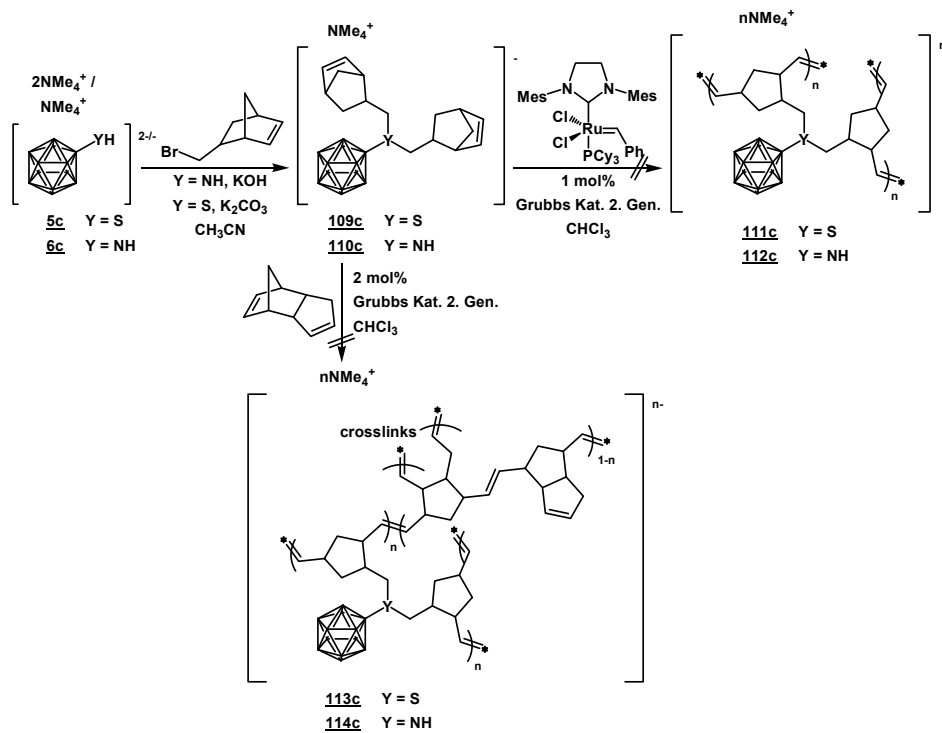
Die Ringöffnende Metathese Polymerisation beruht auf der Minderung der Ringspannung in zyklischen Olefinen, zum Beispiel bei Norbornenderivaten. Es konnten verschiedene Norbornenderivate vom Dodecaboratcluster synthetisiert werden, welche anschließend zum Teil mittels Grubbs Katalysator zweiter Generation polymerisiert bzw. mit Dicyclopentadien und Katalysator copolymerisiert werden konnten. (siehe Schemata 3.33, 3.34, 3.35, 3.36)



Schema 3.33: Synthese und ROM Polymerisation von **103d** und **104d**

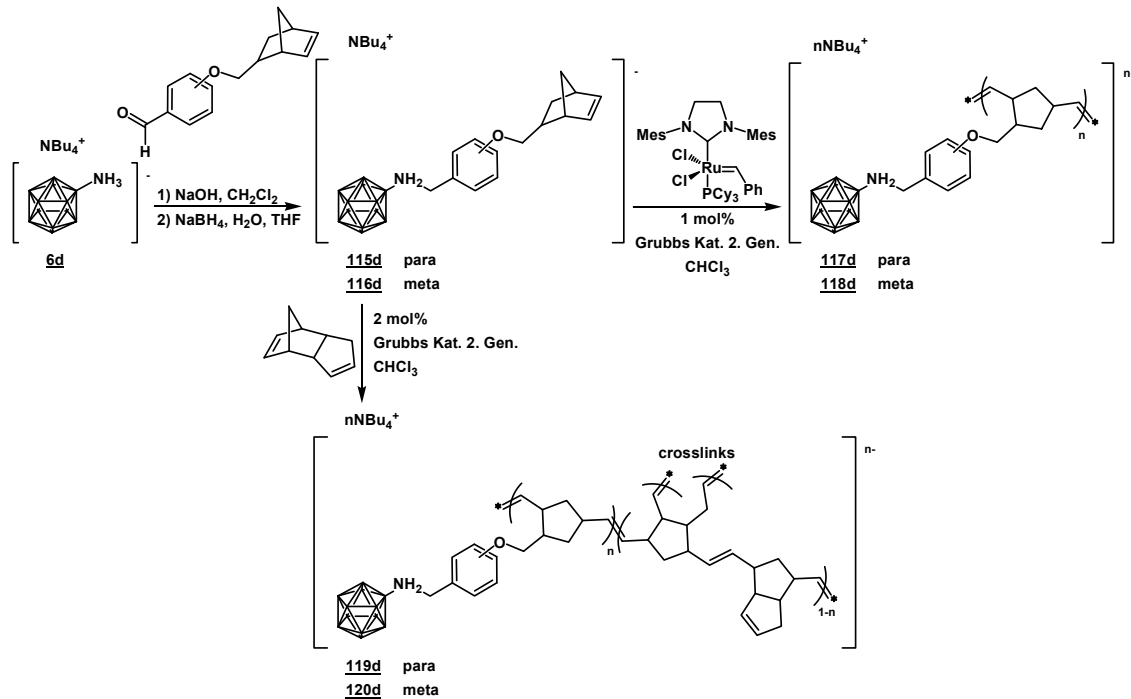
Es wurden Dinorbornenderivate des Borclusters über Schiff-Base Reaktion von $\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ **6** mit Norbornenmethoxybenzaldehyden und anschließender Reduktion mit Natriumborhydrid hergestellt, welche nicht erst copolymerisiert werden müssen, da sie von selbst verzweigend polymerisieren. (siehe Schema 3.33)

Die Polymerisationen erfolgten in Glaspetrischalen mit glattem Boden um einen Film zu erhalten, welcher bei Protonenleitfähigkeitstests auf die Eignung als Membranmaterial in Brennstoffzellen untersucht werden sollte. Allerdings bildete sich nicht der gewünschte Polymerfilm. Die Copolymerisation mit dem Crosslinker Dicyclopentadien war ebenfalls nicht erfolgreich.



Schema 3.34: Synthese und ROM Polymerisation von **109c** und **110c**

Auch bei Dinorbornenderivaten mit kürzerem Spacer zwischen dem Borcluster und der Doppelbindung bildete sich nicht das gewünschte Polymer bzw. Copolymer. (siehe Schema 3.34)



Schema 3.35: Synthese und ROM Polymerisation von **115d** und **116d**

Schema 3.35 zeigt, dass Mononorbornenderivate wie die Dinorbornenderivate über Schiff-Base Reaktion von **6d** mit Norbornenmethoxybenzaldehyden und anschließender Reduktion mit Natriumborhydrid hergestellt wurden. Die erfolgreichen Polymerisationen dieser Mononorbornenderivate erfolgten wie bei den Dinorbornenderivaten in Glaspetrischalen mit glattem Boden um einen Film zu erhalten, welcher bei Protonenleitfähigkeitstests auf die Eignung als Membranmaterial in Brennstoffzellen untersucht werden sollte. Außerdem wurde der erhaltene Film mittels DSC und TGA untersucht. Andere analytische Verfahren konnten allerdings nicht angewendet werden, da das entstandene Polymer keine Lösungseigenschaften sondern Quellverhalten zeigte. (siehe Abbildung 3.11)



Abbildung 3.11: links: ungequollenes Polymer, rechts: in Aceton gequollenes Polymer

Um Aussagen über das Temperaturverhalten von Verbindungen treffen zu können stehen Analysemethoden wie die Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetry) zur Verfügung.

Mit Hilfe der TGA werden Materialien auf ihre thermische Stabilität und Zersetzung hin untersucht. Die Änderung der Probenmasse wird als Funktion der Temperatur oder der Zeit aufgezeichnet. Es lassen sich Informationen über die Prozesse der Zersetzung, Desorption, Adsorption, Verdampfung, Sublimation, Oxidation und Reduktion gewinnen. Im eigentlichen Sinne ist die TGA deshalb nur möglich bei Beteiligung flüchtiger Komponenten. [37]

In einem DSC-Experiment wird die Differenz des Wärmestroms zwischen Proben- und Referenztiegel gemessen, während beiden ein Temperaturprofil vorgegeben wird. Aus den gemessenen Wärmeströmen lassen sich Informationen über Glasübergänge, Schmelzen, Kristallisation, Verdampfung, Sublimation, Oxidation und Reduktion gewinnen. Außerdem sind Rückschlüsse auf Phasenumwandlungen, Reaktionskinetik, Stabilität von Reaktionsgemischen, thermisches Verhalten von Kunststoffen, Kristallstrukturen und deren Umwandlungspunkten, Reaktivität instabiler Verbindungen usw. bei Metallen und Nichtmetallen möglich. [37]

In Abbildung 3.12 ist das TGA-Spektrum von **119d** dargestellt und Abbildung 3.13 zeigt das DSC-Diagramm von **119d**.

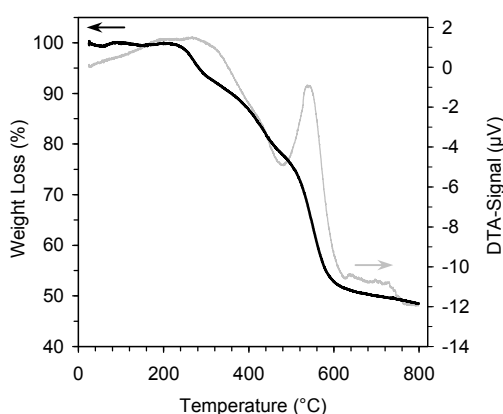


Abbildung 3.12: TGA von **119d**
bei einer Heizrate von 2 °C pro Minute

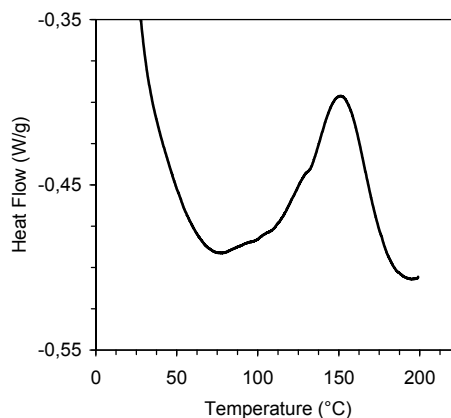
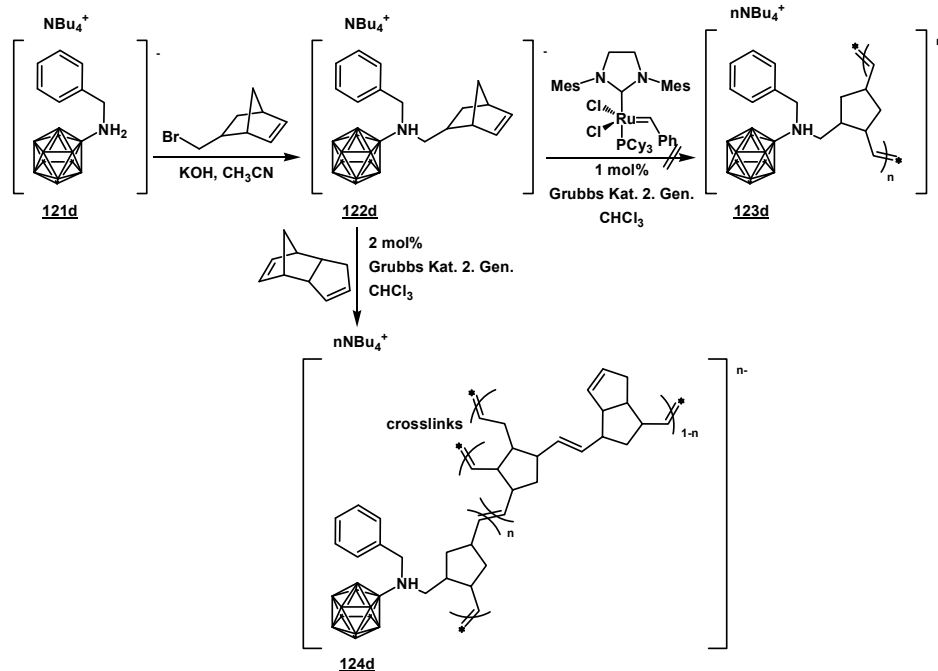


Abbildung 3.13: DSC von **119d**
bei einer Heizrate von 10 °C pro Minute

Das TGA-Spektrum von **119d** zeigt bei 240–300 °C einen Gewichtsverlust von 6 % und bei 480–620 °C einen Gewichtsverlust von 26 %. Alles in allem ist das borclusterhaltige Copolymer **119d** sehr stabil auch bei höheren Temperaturen. Das DSC-Spektrum von **119d** wurde mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute aufgenommen. Beim 1. Aufheizen ist bei 150 °C ein exothermer Peak festzustellen, welcher auf ein Schmelzen hindeuten könnte.

Ein weiteres Mononorbornenderivat, mit kürzerem Spacer zwischen Cluster und Norbornendoppelbindung, konnte mittels Alkylierung des Benzylammonio-derivat des Borclusters **121d** ^[26] synthetisiert werden. (siehe Schema 3.36)

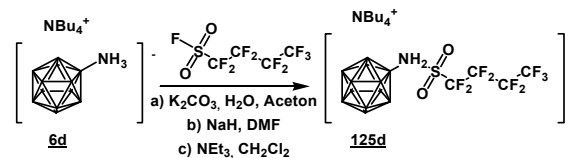


Schema 3.36: Synthese und ROM Polymerisation von **122d**

Das Copolymer zeigte ebenfalls Quellverhalten und konnte aus diesem Grund nicht weiter analysiert werden.

3.6 Modifikation von Nafion

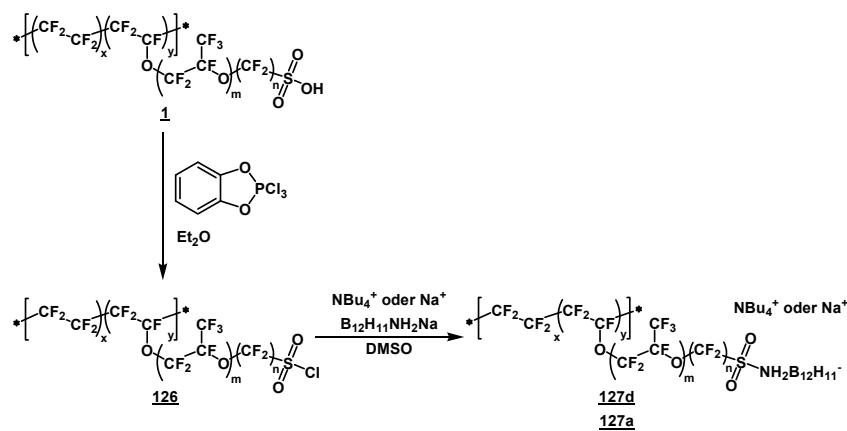
Eine weitere Möglichkeit Membranen für Brennstoffzellen zu erhalten besteht darin, bestehende Membranen mit dem Dodecaboratcluster zu substituieren. In diesem Fall sollte das Polymer Nafion **1**, welches als Membranmaterial in Brennstoffzellen bereits Anwendung findet, an der Sulfonsäuregruppe durch den Borcluster substituiert werden. Um zu testen, dass sich Sulfonsäureamide mit dem Borcluster bilden lassen wurde zunächst statt Nafion **1** Nonafluorbutansulfonylfluorid als Reaktand genutzt. ^[29] (siehe Schema 3.37)



Schema 3.37: Testreaktion **6d** + Nonafluorbutansulfonylfluorid

Diese Testreaktion konnte erfolgreich durchgeführt werden. Es wurde das gewünschte Sulfonsäureamid **125d** erhalten.

Als nächster Schritt musste aus der Sulfonsäuregruppe von Nafion **1** eine Sulfonylhalogenidgruppe erzeugt werden. Dies gelang mit Hilfe eines speziellen Halogenierungsmittels: Brenzcatechyl-phosphortrichlorid ^[38]. Das Sulfonsäurechlorid von Nafion **126** wurde anschließend mit deprotoniertem $B_{12}H_{11}NH_3$ **6** zum Nafionderivat des Borclusters **127** umgesetzt. (siehe Schema 3.38)



Schema 3.38: Substitution der NafionSO₃H-Gruppe mit einem Borclusterheteroatomderivat

Aus Produkt **127** wurden Filme hergestellt, welche auf Protonenleitfähigkeit und Temperaturverhalten untersucht werden sollten. Die Abbildung 3.14 zeigt die TGA-Spektren des borclusterhaltigen Nafion als Tetrabutylammonium- **127d** und als Natrium-Salz **127a**.

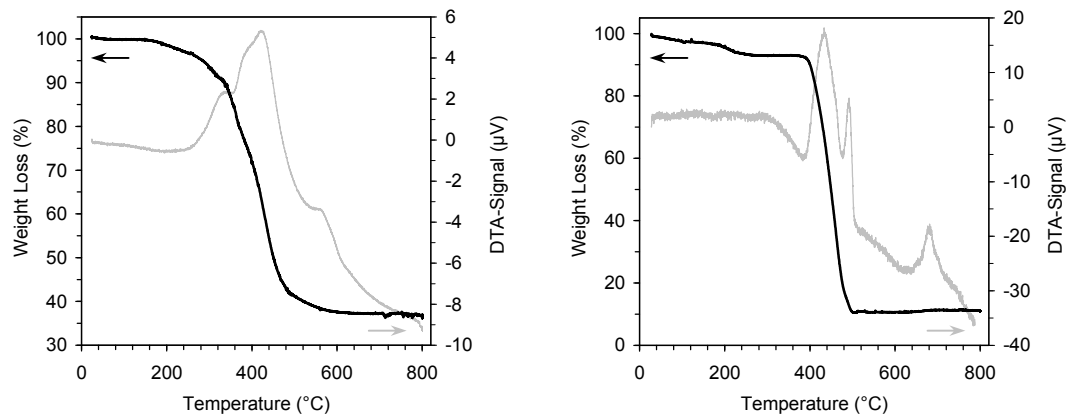


Abbildung 3.14: TGA von **127d** (links) und **127a** rechts, Heizrate 2 °C pro Minute

Das TGA-Spektrum von **127d** folgt den drei Stufen wie sie bei de Almeida und Kawano ^[39] für die Nafion-H-Membran beschrieben sind. Bei 260–350 °C (Masseverlust 10 %) setzt die Desulfonierung ein, im Bereich von 350–540 °C (Masseverlust 48 %) beginnt der Seitenkettenabbau und bei 540–620 °C zersetzt sich das PTFE-Rückgrat. ^[39] Wilkie *et al.* ^[40] berichteten, dass bei der Thermolyse von Nafion-H im Temperaturbereich von 25 °C bis 355 °C die Gase H₂O, CO₂ und SO₂ freigesetzt wurden, während bei höheren Temperaturen typische Gase aus der Zersetzung von Fluorverbindungen, wie HF, SiF₄ und COF₂ frei wurden. ^[39]

Das TGA-Spektrum der Verbindung **127a** zeigt im Temperaturbereich von 385–510 °C einen Masseverlust von 82 %, was der Polymerzersetzung entspricht. Der Abbau von **127a** beginnt 125 °C höher als bei **127d**, somit erhöht das Natrium-Kation die Stabilität der Membran deutlich. Dieses Verhalten ist mit dem TGA-Spektrum von Nafion-Na bei de Almeida und Kawano ^[39] zu vergleichen. Dort zeigt die Nafion-Na-Membran eine höhere thermische Stabilität und ihr thermischer Abbau erfolgt in einer Stufe. Die beobachtete Anfangstemperatur der thermischen Zersetzung von Nafion-Na ist über ~150 °C höher als die für die Nafion-H-Membran. Die Bildung des Ionenpaares -SO₃⁻Na⁺ scheint die Stabilisierung der C-S-Bindung zu bewirken,

da keine SO_2 -Produktion während des Abbaus der Membran nachgewiesen wurde. Wilkie *et al.* [40] berichteten, dass nur die Gase CO_2 und SiF_4 während der Thermolyse von Nafion-K ($375\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) festgestellt wurden. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Mechanismus der thermischen Zersetzung von Nafion-H komplexer ist als die von Nafion-Na. [39]

In Abbildung 3.18 ist links das DSC-Spektrum der borclusterhaltigen Nafion-Membran als Tetrabutylammonium-Salz **127d** und rechts das DSC-Spektrum des verwendeten Edukts Nafion abgebildet.

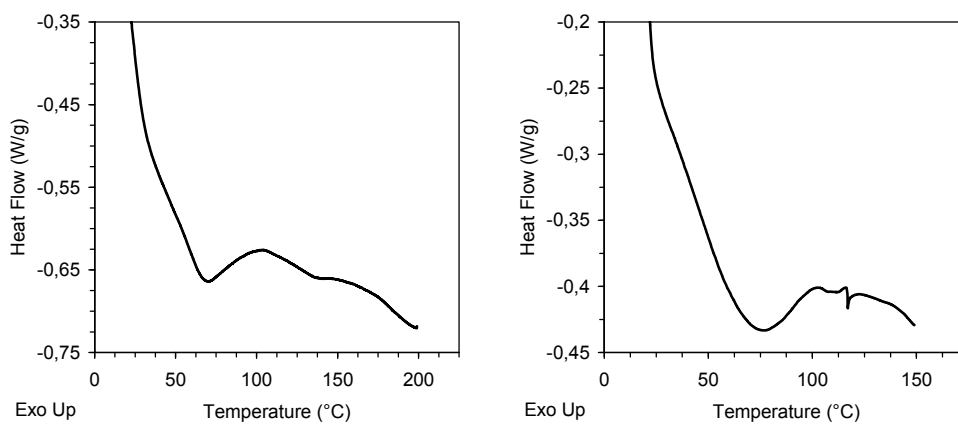


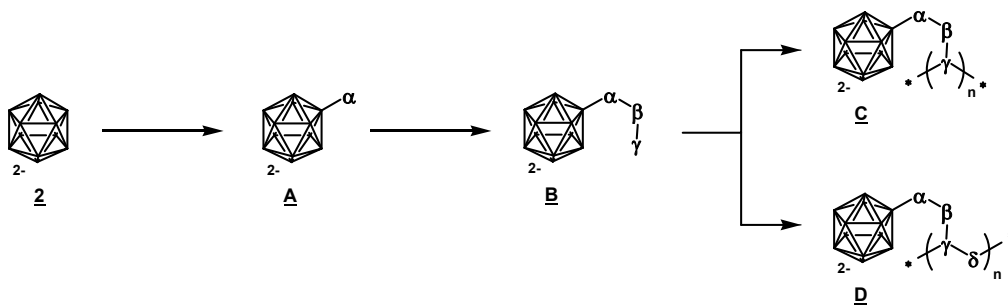
Abbildung 3.15: DSC von **127d** (links) und **1** (rechts), Heizrate $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Das aufgenommene DSC-Spektrum des verwendeten Edukts Nafion **1** zeigt die gleichen Effekte wie das Literaturspektrum [39] nur zu geringeren Temperaturen verschoben. So tritt der erste endotherme Peak bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ auf, der zweite schwache endotherme Peak befindet sich bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ und die vermutete SO_2 -Freisetzung [39] tritt bei $115\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Der Kurvenverlauf von **127d** zeigt einen starken endothermen Peak bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ und einen schwachen endothermen Peak bei $140\text{ }^\circ\text{C}$. Bei der DSC-Kurve von **127a** können anhand des Kurvenverlaufes keine eindeutigen Effekte bestimmt werden.

Aus den TGA- und DSC-Daten der erhaltenen Filme aus **127** geht hervor, dass sie eine schlechtere thermische Stabilität als die pure Nafion-Membran aufweisen.

4 Zusammenfassung & Ausblick

Mit dieser Arbeit sollte eine mögliche Anwendung von dodecaboratclusterhaltigen Polymeren als Polymerelektrolytmembranen in Brennstoffzellen geklärt werden. Um Membranen herzustellen, welche Dodecahydro-*closo*-dodecaborat ($2-$) **2** enthalten gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen durch die Polymerisation von borclusterhaltigen Monomeren zu linearen, verzweigten oder vernetzten Polymeren (siehe Schema 4.1). Oder zum anderen durch die Substitution bereits bestehender Membranen wie Nafion **1** mit dem $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster (siehe Schema 4.2).



Schema 4.1: Herstellung borclusterhaltiger Monomere und deren Polymerisation

Tabelle 4.1 zeigt die Auflistung einer Vielzahl von Monomeren mit $[B_{12}H_{11}]^{2-}$ -Bestandteil, welche synthetisiert und zum Teil auch erfolgreich polymerisiert wurden (grau dargestellte Verbindungen konnten nicht hergestellt werden).






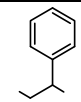


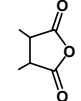



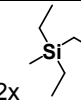










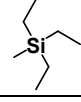
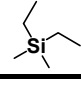

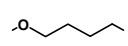
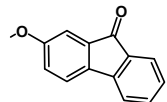
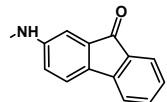

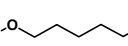
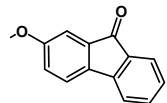
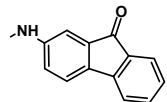

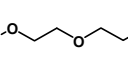
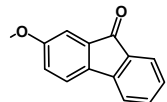
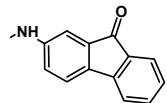
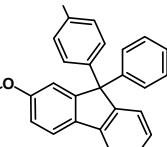
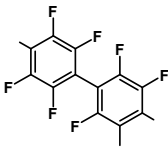

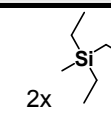


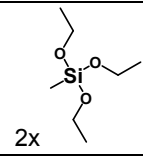
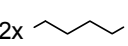
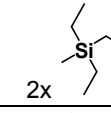


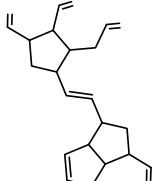


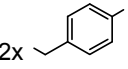


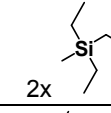



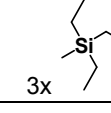





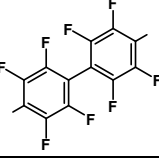

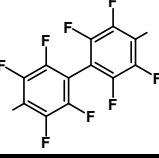
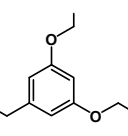


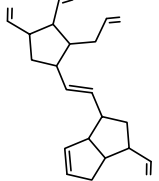
<u>A</u>		<u>B</u>		<u>C</u>		<u>D</u>		
α	α	β	γ	γ	δ			
-I	<u>3</u> ^[16]	/		 <u>24d</u>	 <u>25d</u>		<u>36b</u>	
		/		/ <u>27d</u>			<u>37d</u>	
		/		 <u>51d</u>			<u>38d</u>	
2x -I	<u>80d</u>	/	2x 	2x  <u>81d</u>	2x 		<u>82d</u>	
-CH ₃	<u>52d</u> ^[15]	-CH ₂ -		 <u>53d</u>				
-OH	<u>4</u> ^[18]	-O-		 <u>39d</u>	 <u>40d</u>			
				 <u>41d</u>	 <u>43d</u>			
			-CH ₂ -	 <u>42d</u>		<u>44d</u>		<u>60d</u>
								<u>62d</u>
	<u>85d</u> ^{[20], [21]}			/	<u>88b</u>			
					<u>91b</u>			
	<u>86d</u> ^{[20], [21]}			/	<u>89b</u>			
					<u>92b</u>			
	<u>87d</u> ^{[20], [21]}			/	<u>90b</u>			
					<u>93b</u>			
				2x -OH <u>94b</u>	-O- <u>95b</u>		<u>96b</u>	

Tabelle 4.1: Übersicht der borclusterhaltigen Monomere

<u>A</u>		<u>B</u>			<u>C</u>		<u>D</u>			
α		α	β	γ		γ		δ		
-SH	<u>5</u> ^[22]		2x -CH ₂ -		63c			 2x	65c	
				2x 			2x 		 2x	84c
			2x 		64c ^[23]				 2x	66c
			2x -CH ₂ -	2x 	109c		111c			113c
-NH ₃	<u>6</u> ^[24]		2x -CH ₃	/	26d					
			2x 	2x 	45d		2x 	47d	 2x	71c
			3x -CH ₂ -	3x 	49d		3x 	50d	 3x	83c
		-NH=			54d-SB					
		-NH ₂ -			54d			55d		
		-NH=			97d-SB					
		-NH ₂ -		2x -OH	97d		-O-	99d		98d
		-NH=			100a-SB					
		-NH ₂ -		2x -OH	100a		-O-	102a		101a
		-NH=			103d-SB					
-NH ₂ -		2x 	103d			105d			107d	

Fortsetzung 1 von Tabelle 4.1: Übersicht der borclusterhaltigen Monomere

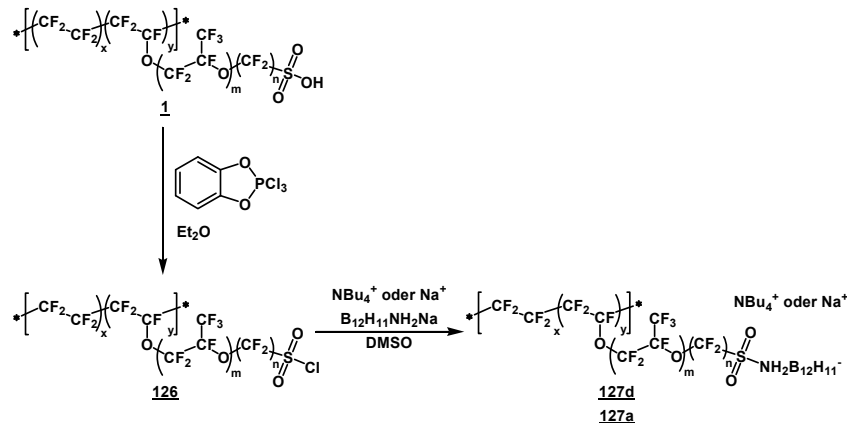
<u>A</u>		<u>B</u>			<u>C</u>		<u>D</u>		
α		α	β	γ	γ		δ		
-NH ₃	6 [24]	-NH=			104d-SB				
		-NH ₂ -			104d		106d		108d
			2x -CH ₂ -		109c		112c		114c
		-NH=			115d-SB				
		-NH ₂ -			115d		117d		119d
		-NH=			116d-SB				
		-NH ₂ -			116d		118d		120d
-NH ₂ -		/	125d						
-NH ₂ CH ₃	14 [14]		2x 2x -CH ₂ - 2x	2x	46c 67c 68c	2x	48c 2x	72c 69c 70c	
	121d [25]		-CH ₂ -		122d		123d		124d

Fortsetzung 2 von Tabelle 4.1: Übersicht der borclusterhaltigen Monomere

Radikalische Homo-, Co- und Photopolymerisationen sind bei Borclustermonomeren nicht erfolgreich. Nur die Photopolymerisation von **39d** im NMR-Versuch führte zum Polymer **40d**, was mit dem verwendeten Punktstrahler zusammenhängt. Kationische Polymerisationen führten ebenfalls nicht zum Ziel. Auch Hydrosilylierungen sind als Polymerisationen für borclusterhaltige Monomere nicht geeignet. Polykondensationsreaktionen mit B₁₂H₁₁-Monomeren sind vielversprechend. Die Reaktion von Dihydroxybenzylammoniumundeca-hydro-*closo*-dodecaborat **100a** mit Decafluorobiphenyl hat im MS kein Edukt gezeigt, dafür einen dreifach negativen Peak mit noch nicht aufgeklärter Struktur. Mit der Ringöffnenden Metathese Polymerisation (ROMP) lassen sich Dinorborenderivate des Dodecaboratclusters nicht polymerisieren. Allerdings

bilden die Mononorbornenderivate von $B_{12}H_{12}^{2-}$ **115d**, **116d** & **122d** bei der Homo- und Copolymerisation mit Dicyclopentadien und Grubbs Kat. 2. Gen. unlösliche quellende Polymere.

Die andere Methode borclusterhaltige Polymere herzustellen ist die Substitution von Nafion **1** mit dem Borcluster (siehe Schema 4.2).



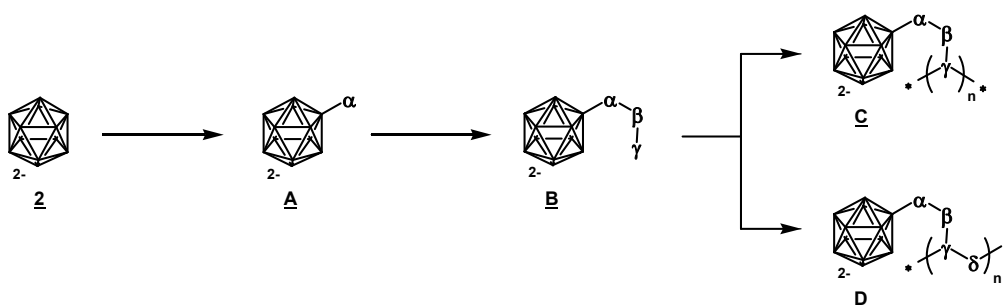
Schema 4.2: Substitution der NafionSO₃H-Gruppe mit einem Borclusterheteroatomderivat

Aus den erhaltenen Polymeren lassen sich Filme herstellen, welche jedoch eine schlechtere thermische Stabilität als die pure Nafion-Membran aufweisen. Es müssen allerdings noch Untersuchungen zur Eignung als Membranmaterial durchgeführt werden.

Zukünftig sollten die mittels ROM-Polymerisation erhaltenen borclusterhaltigen Polymere **117d**, **118d** und die ROM-Copolymere **119d**, **120d** und **124d** über Impedanzspektroskopie auf ihre Eignung als Membranmaterial in Brennstoffzellen untersucht werden. Außerdem können noch eine Reihe weiterer Mononorbornenderivate vom Dodecaboratcluster hergestellt werden. Die Polykondensationen von $B_{12}H_{12}$ -haltigen Monomeren **88b–94b** sollten ebenfalls weiter erforscht werden. Genauso wie die Photopolymerisationen mit Irgacure-184, mit einer geeigneten Lichtquelle, wiederholt werden müssen.

5 Summary and Outlook

In this work it was to be shown whether dodecaborate cluster-containing polymers can have possible applications as polymer electrolyte membranes in fuel cells. There are two possibilities to prepare membranes containing dodecahydro-*closo*-dodecaborate (2-) **2**. On the one hand by polymerization of boron cluster-containing monomers to linear, branched or cross-linked polymers (see Scheme 5.1). Or on the other hand by substitution of existing membranes such as Nafion **1** with the $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ cluster (see Scheme 5.2).



Scheme 5.1: Preparation of boron cluster-containing monomers and their polymerization

Table 5.1 shows a listing of a variety of monomers with a $[B_{12}H_{11}]^{2-}$ moiety, which were synthesized and of which some could be polymerized successfully (compounds shown in gray could not be obtained).









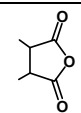

















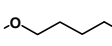
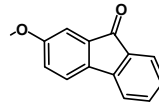
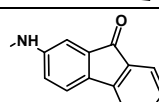

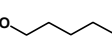
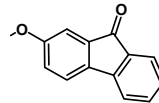
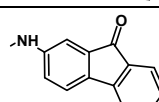

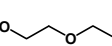
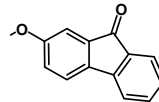
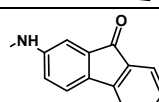
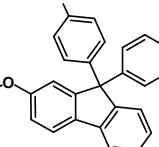

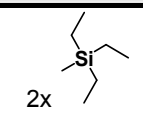


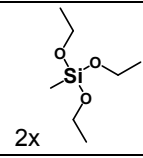
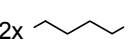
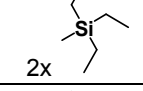


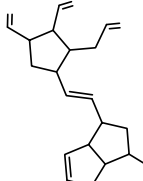


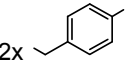


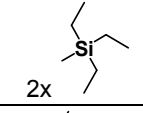



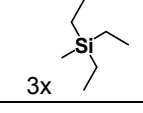





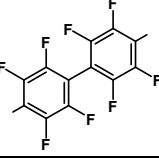

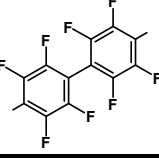
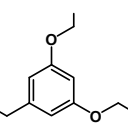


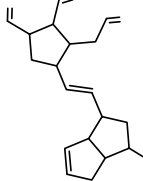
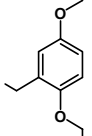

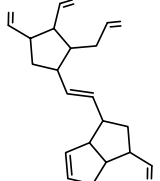

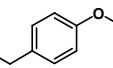


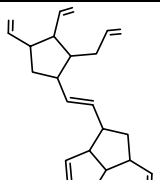



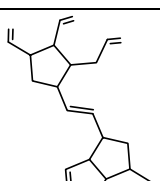
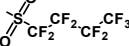

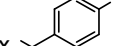
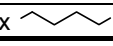







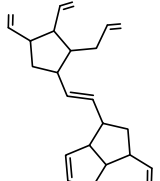
<u>A</u>		<u>B</u>		<u>C</u>		<u>D</u>	
α	α	β	γ	γ	δ		
-I	<u>3</u> ^[16]	/		 <u>24d</u>	 <u>25d</u>		<u>36b</u>
		/		/	<u>27d</u>		<u>37d</u>
		/		 <u>51d</u>			<u>38d</u>
2x -I	<u>80d</u>	/	2x 	2x  <u>81d</u>	2x 		<u>82d</u>
-CH ₃	<u>52d</u> ^[15]	-CH ₂ -		 <u>53d</u>			
-OH	<u>4</u> ^[18]	-O-		 <u>39d</u>	 <u>40d</u>		
				 <u>41d</u>	 <u>43d</u>		
			-CH ₂ -	 <u>42d</u>	 <u>44d</u>		<u>60d</u>
							<u>62d</u>
	<u>85d</u> ^{[20], [21]}			/	<u>88b</u>		
					<u>91b</u>		
	<u>86d</u> ^{[20], [21]}			/	<u>89b</u>		
					<u>92b</u>		
	<u>87d</u> ^{[20], [21]}			/	<u>90b</u>		
					<u>93b</u>		
				2x -OH	<u>94b</u>	-O-	<u>95b</u>

Table 5.1: Overview of the boron cluster-containing monomers

<u>A</u>		<u>B</u>			<u>C</u>		<u>D</u>			
α		α	β	γ		γ		δ		
-SH	<u>5</u> ^[22]		2x -CH ₂ -		63c			 2x	65c	
				2x 			2x 		 2x	84c
			2x 		64c ^[23]				 2x	66c
			2x -CH ₂ -	2x 	109c		111c			113c
-NH ₃	<u>6</u> ^[24]		2x -CH ₃	/	26d					
			2x 	2x 	45d		2x 	47d	 2x	71c
			3x -CH ₂ -	3x 	49d		3x 	50d	 3x	83c
		-NH=			54d-SB					
		-NH ₂ -			54d			55d		
		-NH=			97d-SB					
		-NH ₂ -		2x -OH	97d		-O-	99d		98d
		-NH=			100a-SB					
		-NH ₂ -		2x -OH	100a		-O-	102a		101a
		-NH=			103d-SB					
-NH ₂ -		2x 	103d			105d			107d	

Continuation 1 of Table 5.1: Overview of the boron cluster-containing monomers

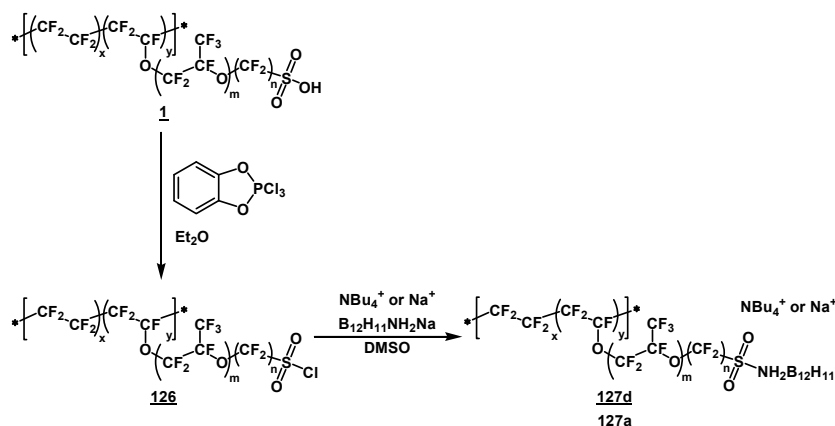
<u>A</u>		<u>B</u>			<u>C</u>		<u>D</u>		
α		α	β	γ	γ		δ		
-NH ₃	<u>6</u> [24]	-NH=			<u>104d-SB</u>				
		-NH ₂ -			<u>104d</u>		<u>106d</u>		<u>108d</u>
			2x -CH ₂ -		<u>109c</u>		<u>112c</u>		<u>114c</u>
		-NH=			<u>115d-SB</u>				
		-NH ₂ -			<u>115d</u>		<u>117d</u>		<u>119d</u>
		-NH=			<u>116d-SB</u>				
		-NH ₂ -			<u>116d</u>		<u>118d</u>		<u>120d</u>
-NH ₂ -		/	<u>125d</u>						
-NH ₂ CH ₃	<u>14</u> [14]		2x  2x -CH ₂ - 2x 	2x 	<u>46c</u> <u>67c</u> <u>68c</u>	2x 	 2x	<u>72c</u> <u>69c</u> <u>70c</u>	
	<u>121d</u> [25]		-CH ₂ -		<u>122d</u>		<u>123d</u>		<u>124d</u>

Continuation 2 of Table 5.1: Overview of the boron cluster-containing monomers

Radical homo-, co- and photo polymerizations were not successful with boron cluster monomers. Only the photo polymerization of **39d** in the NMR experiment was successful, which might be due to the used Spot Lamps. Cationic polymerizations were also not successful. Also hydrosilylations were no suitable polymerizations for boron cluster-containing monomers. Polycondensation reactions with B₁₂H₁₁ monomers were promising. The reaction of dihydroxybenzylammoniumundecahydro-*c*-*closo*-dodecaborate **100a** with decafluorobiphenyl showed no starting material in the MS, instead it shows a triply negatively charged peak with a yet unknown structure. With the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) bis-norbornene derivatives of the dodecaborate cluster could not be polymerized. However, the mono norbornene

derivatives of $B_{12}H_{12}^{2-}$ **115d**, **116d** & **122d** formed insoluble swelling polymers in the homo- and copolymerization with dicyclopentadiene and Grubbs 2nd Generation catalysts.

Another method to produce a boron cluster-containing polymer is the substitution of Nafion **1** with the boron cluster (Scheme 5.2).



Scheme 5.2: Substitution of Nafion SO_3H group with a boron cluster hetero-atom derivative

From the obtained polymers, films can be produced, which, however, have no better thermal stability than the pure Nafion membrane. However, investigations whether they are suitable as a membrane material must still be carried out.

In the future boron cluster-containing polymers obtained via the ROM polymerization **117d**, **118d** and the ROM copolymers **119d**, **120d** and **124d** should be examined by impedance spectroscopy for their suitability as a membrane material in fuel cells. In addition, a number of other mononorborene derivatives of the dodecaborate cluster can be prepared. The polycondensation reactions of $B_{12}H_{12}$ -containing monomers **88b–94b** should also be further explored. Also the photo polymerizations with Irgacure-184 must be repeated using a suitable light source.

6 Experimenteller Teil

6.1 Material und Methoden

Dünnschichtchromatographie: Polygram Sil G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel)

UV-VIS-Punktstrahler: OmniCure EXFO, Wellenlängenbereich: 320 nm bis 500 nm

Photolyselampe: Quecksilberdampf-Quarzglaslampe Original Hanau Typ 2336, 150 W.

Schmelzpunktbestimmung: Jürgens Büchi 512

Der Schmelzpunkt kann mit diesem Gerät bis zu einer Temperatur von maximal 250 °C gemessen werden.

NMR-Spektroskopie: Bruker DPX 200 Spektrometer

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben. Die Multiplizitäten der Signale werden abgekürzt mit: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sext. (Sextett), dd (Dublett von Dublett), ddt (Dublett von Dublett von Triplet), qt (Quartett von Triplet), m (Multiplet) und br (breit). Bei der Zuordnung und Integration der Signale in den ¹¹B-Spektren, ist die Nummerierung der Boratome im Cluster zu berücksichtigen (siehe Abbildung 1.5).

IR-Spektroskopie: Bio Rad FTS 155 Spektrometer

Die Spektren wurden mit Hilfe von Kaliumbromid-Presslingen aufgenommen. Die relativen Intensitäten der Banden sind mit s (stark), m (mittel) und w (wenig intensiv) gekennzeichnet. Die Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen cm⁻¹ angegeben.

UV-Vis-Spektroskopie: Varian Cary 50 Bio

EI-Massenspektrometrie: MAT 8200 und MAT 95

Bei der Auswertung der MS-Spektren werden m/z (Masse des Moleküls geteilt durch seine Ladung) und die relative Intensität der Peaks in Prozent angegeben. Bei Borverbindungen wird der m/z -Wert für das Maximum der Isotopenverteilung angeführt.

ESI-Massenspektrometrie: Esquire Spektrometer

Es wurden jeweils positive und negative ESI-MS der Verbindungen gemessen. Im Falle borclusterhaltiger Verbindungen wird der Isotopenpeak mit höchster Intensität angegeben. Der Basispeak dient als 100 %-Wert, die Intensitäten aller weiteren Peaks werden auf diesen Basispeak bezogen und ebenfalls in Prozent angegeben. Der Abstand der durch das Isotopenverhältnis des Bors (20 % ^{10}B , 80 % ^{11}B) erhaltenen Mehrfachpeaks erlaubt es, die Ladung des Ions zu bestimmen. Signale von borhaltigen Verbindungen sind mit * gekennzeichnet, die angegebene Masse bezieht sich auf den intensivsten Peak der Isotopenverteilung.

Von allen bekannten MS-Ionisierungsmethoden wird ESI-MS als eine der sanftesten betrachtet, dennoch kann es zu Fragmentierungen kommen. Am häufigsten ist die Abspaltung von $\text{B}_{12}\text{H}_{11}^-$ bei $m/z = 141$ festzustellen.^[41]

Chemikalien: Die verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien von Alfa Aesar, Acros, Fluka, Merck und Sigma-Aldrich wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne vorherige Umkristallisation bzw. Destillation eingesetzt.

Trocknen der Lösungsmittel: über Natrium: THF, 1,4-Dioxan, Et_2O ; über CaH_2 : DMF, Me_3SiCl ; über KOH: Pyridin, NEt_3 ; über P_2O_5 : Acetonitril, Aceton (nach Vortrocknung über Na_2SO_4); über K_2CO_3 : CH_2Cl_2 .

6.2 Synthesevorschriften

6.2.1 Synthese *p*-substituierter Phenylundecahydro-*c/oso*-dodecaborate (2-) als Bistetra-butylammonium-Salze (24d & 27d)

In einem 100 ml Einhalsrundkolben werden zu 1.00 g (1.33 mmol) TBA₂B₁₂H₁₁I 3d in 20 ml trockenem 1,4-Dioxan unter Stickstoff-Atmosphäre ein Grignard-Reagenz aus 0.364 g (15.0 mmol) Magnesium-Spänen und (13.7 mmol) *para*-substituiertes Phenylbromid in 15 ml trockenem THF sowie 0.0547 g (0.0779 mmol) *trans*-Dichlorobis-(triphenylphosphin)palladium gegeben. Die Reaktionsmischung wird über drei Tage am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Anschließend wird mit destilliertem Wasser das restliche Grignard-Reagenz hydrolysiert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit 300 ml Acetonitril aufgenommen und über Alumina abgesaugt. Das Acetonitril wird abgezogen und der braune ölige Rückstand wird in 200 ml Diethylether 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abdekantiert, der Rückstand mit wenig Acetonitril aufgenommen und langsam in 100 ml Diethylether getropft.

Produkt	<i>p</i> -substituiertes Phenylbromid	Ausbeute	Farbe
<u>24d</u>	2.50 g (13.7 mmol) <i>p</i> -Bromstyrol	0.569 g (0.781 mmol, 59 %)	beigefarbener Feststoff
<u>27d</u>	2.34 g (13.7 mmol) <i>p</i> -Bromtoluol	0.829 g (1.16 mmol, 87 %)	hellbrauner Feststoff

(*p*-Vinylphenyl)-undecahydro-*c/oso*-dodecaborat (2-) als Bistetra-butylammonium-Salz (24d)

Fp: 138 °C. **¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 7.49 (d, 2H, Aromaten-CH), 7.06 (d, 2H, Aromaten-CH), 6.65 (dd, 1H, -CH=), 5.61 (dd, 1H, =CH₂), 5.00 (dd, 1H, =CH₂), 3.08 (t, 16H, TBA-CH₂), 1.63 (m, 16H, TBA-CH₂), 1.36 (sext., 16H, TBA-CH₂), 0.97 (t, 24H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 139.3 (Aromaten-C-CH=CH₂), 135.0 (Aromaten-CH), 124.5 (Aromaten-

CH), 110.4 (=CH₂), 59.4 (TBA-CH₂), 24.4 (TBA-CH₂), 20.4 (TBA-CH₂), 13.8 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** -5.45 (1B, B₁), -14.0 (5B, B₂-B₆), -15.2 (5B, B₇-B₁₁), -16.7 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2959-2873 (s, CH₂/CH₃-Valenz), 2472 (s, BH-Schwingung), 1625 (w, Aromaten-C=C-Valenz), 1472 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1375 (m, C=C-Valenz), 1052 (m, R-CH=CH₂), 881/848 (w, 1,4-disubstituiertes Benzol), 739 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₂]²⁻ 71*, 3 %; [B₁₂H₁₁(C₆H₄-CH=CH₂)]²⁻ 122*, 100 %; [B₁₂H₁₁P(C₆H₅)₃]⁻ 403*, 3 %; [B₁₂H₁₁(C₆H₄-CH=CH₂)+TBA]⁻ 486*, 17 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %; [B₁₂H₁₁(C₆H₄-CH=CH₂)+3TBA]⁺ 972*, 1 %.

(*p*-Methylphenyl)-undecahydro-*c*/oso-dodecaborat (2-) als Bistetra-butylammonium-Salz (**27d**)

Fp: 194-196 °C. **¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 7.40 (d, 2H, Aromaten-CH), 6.77 (d, 2H, Aromaten-CH), 3.08 (t, 16H, TBA-CH₂), 2.19 (s, 3H, CH₃), 1.60 (m, 16H, TBA-CH₂), 1.35 (sext., 16H, TBA-CH₂), 0.96 (t, 24H, TBA-CH₃), 0.0-2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 135.4 (Aromaten-C), 133.6 (Aromaten-CH), 128.5 (Aromaten-CH), 59.7 (TBA-CH₂), 24.7 (TBA-CH₂), 21.6 (CH₃), 20.7 (TBA-CH₂), 14.2 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** -5.63 (1B, B₁), -14.2 (5B, B₂-B₆), -15.2 (5B, B₇-B₁₁), -17.2 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2962-2873 (s, CH₂/CH₃-Valenz), 2471 (s, BH-Schwingung), 1469 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1380 (m, CH₃-Valenz), 1046 (m, C-CH₃), 883 (w, 1,4-disubstituiertes Benzol), 740 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁(C₆H₄-CH₃)]²⁻ 116*, 100 %; [B₁₂H₁₀(C₆H₄-CH₃)₂]²⁻ 161*, 13 %; [B₁₂H₁₁(C₆H₄-CH₃)+TBA]⁻ 474*, 31 %; [B₁₂H₁₀(C₆H₄-CH₃)₂+TBA]⁻ 564*, 5 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.2 Synthese von (*N,N*-Bis-methylamino)-undecahydro-closo-dodecaborat (2-) als Tetrabutylammonium-Salz (**26d**)

0.63 g (1.00 mmol) $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ **2d** und 0.24 g (1.00 mmol) Dibenzoylperoxid in 15 ml trockenem DMF werden solange gerührt bis alles gelöst ist. Die Reaktionsmischung wird langsam auf 100 °C erhitzt und 16 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit ESI-MS vermessen. Der gelbe klebrige Rückstand wird zur Aufreinigung in ca. 5 ml Acetonitril gelöst und in ca. 200 ml Diethylether eingetropf. Es wird **26d** (0.10 g, 0.16 mmol, 16 %) als gelber Feststoff erhalten und mittels ESI-MS untersucht.

MS (ESI negativ, LM DMF) m/z, rel. Int. %: $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NMe}_2]^{2-}$ 93*, 6 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NMe}_2)_2]^{2-}$ 114*, 2 %; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2]^-$ 121, 4 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ 141*, 20 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHMe}_2]^-$ 186*, 15 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{-NMe}_2(\text{OH})]^-$ 200*, 15 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_9\text{NHMe}_2(\text{OH})_2]^-$ 216*, 4 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{NHMe}_2(\text{NMe}_2)]^-$ 229*, 5 %; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2+3\text{DMF}]^-$ 339, 100 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}+\text{TBA}]^-$ 384*, 9 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NMe}_2+\text{TBA}]^-$ 428*, 89 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{NMe}_2(\text{OH})+\text{TBA}]^-$ 444*, 20 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NMe}_2)_2+\text{TBA}]^-$ 472*, 35 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NMe}_2)_2\text{OH}+\text{TBA}]^-$ 486*, 12 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_8\text{NHMe}_2(\text{NMe}_2)(\text{OH})_2+\text{TBA}]^-$ 503*, 12 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NMe}_2)_3+\text{TBA}]^-$ 515*, 18 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_7(\text{NMe}_2)_3(\text{OH})_2+\text{TBA}]^-$ 548*, 10 %. **MS (ESI positiv, LM DMF) m/z, rel. Int. %:** $[\text{TBA}]^+$ 242, 100 %; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2+2\text{TBA}]^+$ 605, 5 %.

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 71*, 12 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NMe}_2]^{2-}$ 93*, 48 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{-NMe}_2\text{OH}]^{2-}$ 101*, 10 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_9\text{NMe}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 107*, 22 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NMe}_2)_2]^{2-}$ 114*, 22 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_8\text{NHMe}_2(\text{NMe}_2)(\text{OH})_2]^{2-}$ 131*, 13 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ 141*, 31 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHMe}_2]^-$ 186*, 23 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{NHMe}_2(\text{OH})]^-$ 200*, 20 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_9\text{NHMe}_2(\text{OH})_2]^-$ 216*, 11 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{NHMe}_2(\text{NMe}_2)]^-$ 229*, 10 %; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2+3\text{DMF}]^-$ 339, 10 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}+\text{TBA}]^-$ 384*, 11 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NMe}_2+\text{TBA}]^-$ 428*, 100 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{NMe}_2(\text{OH})+\text{TBA}]^-$ 444*, 28 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_9\text{NHMe}_2(\text{OH})_2+\text{TBA}]^-$ 460*, 14 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NMe}_2)_2+\text{TBA}]^-$ 472*, 64 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NMe}_2)_2\text{OH}+\text{TBA}]^-$ 486*, 17 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_8\text{-NHMe}_2(\text{NMe}_2)(\text{OH})_2+\text{TBA}]^-$ 503*, 25 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NMe}_2)_3+\text{TBA}]^-$ 515*, 36 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_7(\text{NMe}_2)_3(\text{OH})_2+\text{TBA}]^-$ 548*, 25 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** $[\text{TBA}]^+$ 242, 100 %; $[3\text{TBA}+\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NMe}_2]^+$ 913*, 7 %.

6.2.3 Synthese der (O-Carboxyvinyl)-undecahydro-*c*-*clo*so-dodecaborate (2-) als Bistetra-butylammonium-Salze (39d & 41d)

1.00 g (1.56 mmol) TBA₂B₁₂H₁₁OH 4d wird in 50 ml trockenem Acetonitril in Stickstoff-Atmosphäre gelöst. Dazu werden 1.31 g (23.3 mmol) gepulvertes KOH gegeben. Zu dieser Lösung wird langsam (12.4 mmol) Carbonsäurechlorid mittels Spritze durch ein Septum getropft. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene KCl und überschüssiges KOH werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt und danach abdekantiert. Der verbleibende Feststoff wird in wenig Acetonitril gelöst und in ca. 100 ml Diethylether eingetroppt.

Produkt	Alkylhalogenid	Ausbeute	Farbe
<u>39d</u>	1.00 ml (1.12 g, 12.4 mmol) Acrylsäurechlorid	0.967 g (1.39 mmol, 89 %)	weißes Pulver
<u>41d</u>	1.20 ml (1.30 g, 12.4 mmol) Methacryloylchlorid	0.863 g (1.21 mmol, 78 %)	weißes Pulver

(O-Carboxyvinyl)-undecahydro-*c*-*clo*so-dodecaborat (2-) als Bistetra-butylammonium-Salz (39d)

Fp: 86 °C (Polymerisation). **¹H-NMR (CD₃OD) δ (ppm):** 6.18 (dd, 1H, =CH₂), 5.59 (dd, 1H, -CH=), 3.68 (t, 2H, CH₂), 3.25 (t, 16H, TBA-CH₂), 2.79 (t, 2H, CH₂), 1.67 (m, 16H, TBA-CH₂), 1.42 (sext., 16H, TBA-CH₂), 1.01 (t, 24H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 134.8 (=CH₂), 127.1 (-CH=), 59.7 (TBA-CH₂), 42.2 (CH₂), 40.4 (CH₂), 24.7 (TBA-CH₂), 20.7 (TBA-CH₂), 14.2 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** -2.79 (1B, B₁), -16.0 (5B, B₂–B₆), -17.4 (5B, B₇–B₁₁), -20.6 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2962–2875 (w, CH₂-Valenz), 2484 (s, BH-Schwingung), 1697 (s, C=O-Schwingung), 1472 (m, CH₂-Deformation), 1388/1307 (m, O-CO-CH-Schwingung), 1236 (m, C=C-Valenz), 1045/1010 (m, R-CH=CH₂). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [O-C(O)-CH=CH₂]⁻ 71, 18 %; [B₁₂H₁₀(OH)₂]²⁻ 88*, 6 %; [B₁₂H₁₁O-C(O)-

$\text{CH}=\text{CH}_2]^{2-}$ 106*, 100 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ 141*, 75 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}]^-$ 157*, 7 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2+\text{H}]^-$ 213*, 13 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OH})_2+\text{TBA}]^-$ 418*, 3 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2+\text{TBA}]^-$ 454*, 63 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2+\text{HCl}+\text{TBA}]^-$ 490*, 23 %.
MS (ESI positiv, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %: $[\text{TBA}]^+$ 242, 100 %.

(O-Carboxyvinyl-2-methyl)-undecahydro-*c*-*loso*-dodecaborat (2-) als Bistetra-butylammonium-Salz (**41d**)

Fp: 120–126 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 5.70 (s, 1H, =CH₂), 5.28 (s, 1H, =CH₂), 3.17 (t, 16H, TBA-CH₂), 1.73 (s, 3H, CH₃), 1.57 (m, 16H, TBA-CH₂), 1.31 (sext., 16H, TBA-CH₂), 0.93 (t, 24H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 121.3 (C=O), 57.6 (TBA-CH₂), 47.8 (=C), 23.2 (TBA-CH₂), 19.3 (TBA-CH₂), 18.8 (=CH₂), 15.3 (CH₃), 13.6 (TBA-CH₃). **$^{11}\text{B-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 3.35 (1B, B₁), –16.1 (5B, B₂–B₆), –17.7 (5B, B₇–B₁₁), –20.8 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2961–2874 (w, CH₂-Valenz), 2484 (s, BH-Schwingung), 1687 (s, C=O-Schwingung), 1477 (m, CH₂-Deformation), 1380–1320 (m, O-CO-CH-Schwingung), 1215 (m, C=C-Valenz), 1047/1016 (m, R-CH=CH₂). **MS (ESI negativ, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** $[\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CMe}=\text{CH}_2]^-$ 85, 60 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CMe}=\text{CH}_2]^{2-}$ 113*, 100 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ 141*, 69 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CMe}=\text{CH}_2+\text{TBA}]^-$ 468*, 39 %. **MS (ESI positiv, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** $[\text{TBA}]^+$ 242, 100 %.

6.2.4 Synthese von (*O*-Allyloxy)-undecahydro-*c*/oso-dodecaborat (2-) als Bistetra-butylammonium-Salz (**42d**)

1.00 g (1.56 mmol) $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}$ **4d** wird in 50 ml trockenem Acetonitril in Stickstoff-Atmosphäre gelöst. Dazu werden 1.33 g (23.7 mmol) gepulvertes KOH gegeben. Zu dieser Lösung wird langsam 1.83 ml (2.56 g, 21.2 mmol) Allylbromid mittels Spritze durch ein Septum getropft. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene KBr und überschüssiges KOH wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt und danach abdekantiert. Der verbleibende Feststoff wird in wenig Acetonitril gelöst und in ca. 100 ml Diethylether eingetroppt. Es wird **42d** (0.543 g, 0.795 mmol, 51 %) als weißes Pulver erhalten.

Fp: 133–140 °C (Polymerisation). **$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 5.85 (m, 1H, -CH=), 4.91 (dd, 2H, =CH₂), 3.79 (s, 2H, -CH₂), 3.16 (t, 16H, TBA-CH₂), 1.57 (m, 16H, TBA-CH₂), 1.31 (sext., 16H, TBA-CH₂), 0.93 (t, 24H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 141.3 (-CH=), 111.9 (=CH₂), 70.0 (-CH₂), 57.8 (TBA-CH₂), 23.3 (TBA-CH₂), 19.4 (TBA-CH₂), 13.7 (TBA-CH₃). **$^{11}\text{B-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 6.93 (1B, B₁), -16.7 (5B, B₂–B₆), -18.1 (5B, B₇–B₁₁), -22.9 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2962–2875 (w, CH₂-Valenz), 2474 (s, BH-Schwingung), 1470 (m, CH₂-Deformation), 1382 (w, O-CO-CH-Schwingung), 1154 (m, C=C-Valenz), 1046/1017 (m, C-O-Schwingung), 895 (m, R-CH=CH₂), 739 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁OH]²⁻ 79*, 16 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH=CH₂]²⁻ 99*, 100 %; [B₁₂H₅(OH)₇]²⁻ 128*, 11 %; [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 6 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH=CH₂+H]⁻ 200*, 4 %; [B₁₂H₅(OH)₇+H]²⁻ 255*, 5 %; [B₁₂H₁₁OH+TBA]⁻ 400*, 6 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH=CH₂+TBA]⁻ 440*, 39 %; [B₁₂H₅(OH)₇+TBA]⁻ 498*, 5 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.5 Synthese von (*N,N*-Bis-*p*-vinylbenzylammonio)-undecahydro-closo-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (**45d**)

Zu einer Lösung aus 2.50 g (6.25 mmol) TBAB₁₂H₁₁NH₃ **6d** in 100 ml trockenem Acetonitril werden unter Stickstoff 5.26 g (93.8 mmol) gepulvertes KOH gegeben. 2.82 ml (3.05 g, 20.0 mmol) *p*-Vinylbenzylchlorid werden mittels Spritze durch ein Septum zur Mischung getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff (KCl) abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das orangefarbene Öl wird zweimal mit 100 ml Diethylether gewaschen. Durch Zugabe von 50 ml Acetonitril werden orange Nadeln von **45d** (0.393 g, 0.621 mmol, 10 %) erhalten. Aus dem Filtrat kann durch Entfernung des Lösungsmittels zusätzlich **45d** (2.941 g, 4.65 mmol, 74 %) als gelber fester Schaum erhalten werden.

Fp: >250 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 7.22 (m, 8H, Aromaten-CH), 6.66 (dd, 2H, -CH=), 5.71 (d, 2H, =CH₂), 5.12 (d, 2H, =CH₂), 3.86 (s, 4H, CH₂), 3.16 (t, 8H, TBA-CH₂), 2.08 (s, 1H, NH), 1.56 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.31 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.93 (t, 12H, TBA-CH₃), -0.5–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 145.5 (Aromaten-C-CH₂), 137.1 (-CH=), 133.7 (Aromaten-C), 128.3 (Aromaten-CH), 125.0 (Aromaten-CH), 64.9 (=CH₂), 57.5 (TBA-CH₂), 23.0 (TBA-CH₂), 19.2 (TBA-CH₂), 13.5 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** -4.20 (1B, B₁), -15.2 (5B, B₂-B₆), -17.1 (5B, B₇-B₁₁), -21.7 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3246 (w, NH-Valenz), 2960–2871 (m, CH₂/CH₃-Valenz), 2489 (s, BH-Schwingung), 1699–1631 (m, NH-Deformation), 1451–1379 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1047–987 (m, C=C-Valenz), 883/837 (m, R-CH=CH₂), 719 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH(CH₂-C₆H₄-CH=CH₂)₂]⁻ 390*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.6 Synthese von (*N,N*-Bis-*p*-vinylbenzyl-*N*-methylammonio)-undeca-hydro-*c*loso-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (**46c**)

Zu einer Lösung aus 1.00 g (4.06 mmol) $\text{TMAB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{Me}$ **14c** in 50 ml trockenem Acetonitril werden unter Stickstoff 3.42 g (61.0 mmol) gepulvertes KOH gegeben. 1.28 ml (1.36 g, 8.94 mmol) *p*-Vinylbenzylchlorid werden mittels Spritze durch ein Septum zur Mischung getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff (KCl) abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt und danach abdekantiert. Der verbleibende Feststoff wird in wenig Acetonitril gelöst und in ca. 100 ml Diethylether eingetroppt. **46c** (0.7106 g, 1.49 mmol, 37 %) wird als weißer Feststoff erhalten.

Fp: 120–123 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 7.26 (dd, 8H, Aromaten-CH), 6.72 (dd, 2H, -CH=), 5.81 (d, 2H, =CH₂), 5.28 (d, 2H, =CH₂), 4.89 (d, 2H, N-CH₂), 4.47 (d, 2H, N-CH₂), 3.07 (s, 12H, TMA-CH₃), 2.59 (s, 3H, N-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 139.2 (Aromaten-C), 137.2 (-CH=), 134.4 (Aromaten-CH), 132.7 (Aromaten-C), 126.9 (Aromaten-CH), 115.8 (=CH₂), 68.2 (N-CH₂), 56.4 (TMA-CH₃), 50.2 (N-CH₃). **$^{11}\text{B-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 4.61 (1B, B₁), -15.8 (10B, B₂-B₁₁), -17.9 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3436 (w, NH-Valenz), 3031 (w, CH₃-Valenz), 2495 (s, BH-Schwingung), 1631 (w, NH-Deformation), 1512–1410 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1052–916 (m, C=C-Valenz), 854 (m, R-CH=CH₂), 724 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-C₆H₄-CH=CH₂)₂]⁻ 404*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [HO-NMe-(CH₂-C₆H₄-CH=CH₂)₂]⁺ 278, 64 %.

6.2.7 Synthese von (*N,N,N*-Trisallylammonio)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (**49d**)

2.04 g (5.10 mmol) $\text{TBAB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ **6d** werden in 50 ml trockenem Acetonitril gelöst. Dazu werden 4.20 g (74.9 mmol) gepulvertes KOH gegeben. Zu dieser Lösung wird langsam 1.38 ml (1.93 g, 16.0 mmol) Allylbromid mittels Spritze durch ein Septum getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene KBr wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Dieser wird abdekantiert, der verbleibende Feststoff wird in wenig Acetonitril gelöst und in ca. 100 ml Diethylether eingetropft. Es wird **49d** (1.87 g, 3.59 mmol, 70 %) als gelber Feststoff erhalten.

Fp: 118–120 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 6.32 (m, 3H, -CH=), 5.36 (m, 6H, =CH₂), 3.74 (d, 6H, CH₂), 3.17 (t, 8H, TBA-CH₂), 1.57 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.31 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.93 (t, 12H, TBA-CH₃), -0.5–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** 130.7 (-CH=), 122.4 (=CH₂), 63.7 (N-CH₂), 57.5 (TBA-CH₂), 23.0 (TBA-CH₂), 19.1 (TBA-CH₂), 13.4 (TBA-CH₃). **$^{11}\text{B-NMR}$ (DMSO) δ (ppm):** -2.09 (1B, B₁), -15.4/-16.0 (11B, B₂-B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2964–2876 (m, CH₂/CH₃-Valenz), 2491 (s, BH-Schwingung), 1455/1383 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1052–931 (m, C=C-Valenz), 851 (m, R-CH=CH₂), 737 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₂]²⁻ 71*, 4 %; [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 2 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₃]⁻ 278*, 100 %; [B₁₂H₁₂+TBA]⁻ 384*, 11 %; [2B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₃+TBA]⁻ 796*, 7 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %; [2TBA+B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₃]⁺ 762*, 32 %.

6.2.8 Synthese von (*p*-Vinylbenzylimino)-undecahydro-*c*/oso-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (**54d-SB**)

Zu einer rührenden Lösung aus 0.510 g (1.27 mmol) TBAB₁₂H₁₁NH₃ **6d** und 0.191 g (1.45 mmol) *p*-Formylstyrol in 8 ml Methanol werden 6 Tropfen einer 5 %-igen wässrigen NaOH-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Schiff-Base wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. **54d-SB** (0.221 g, 0.430 mmol, 34 %) wird als weißer Feststoff erhalten.

Fp : 173–175 °C. **¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm)**: 10.3 (s, 1H, NH=CH), 8.69 (s, br, 1H, NH=CH), 7.90 (d, 2H, Aromaten-CH), 7.64 (d, 2H, Aromaten-CH), 6.83 (dd, 1H, -CH=), 6.03 (dd, 1H, =CH₂), 5.50 (dd, 1H, =CH₂), 3.07 (t, 8H, TBA-CH₂), 1.60 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.36 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.96 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm)**: 197.5 (Aromaten-C-CH=CH₂), 169.5 (-CH=), 144.2 (Aromaten-C-CH=NH), 136.4 (Aromaten-CH), 132.4 (Aromaten-CH), 127.8 (=CH₂), 119.7 (CH=NH), 58.4 (TBA-CH₂), 23.9 (TBA-CH₂), 20.1 (TBA-CH₂), 14.4 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm)**: -4.01 (1B, B₁), -15.1 (10B, B₂–B₁₁), -18.9 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)**: 2962–2874 (s, CH₂/CH₃-Valenz), 2490 (s, BH-Schwingung), 1641/1602 (m, NH-Schwingung), 1471 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1228 (m, C=C-Valenz), 1046/1014 (m, R-CH=CH₂), 848/817 (w, 1,4-disubstituiertes Benzol), 740/717 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %**: [B₁₂H₁₁NH=CH-C₆H₄-CH=CH₂]⁻ 272*, 100 %; [2B₁₂H₁₁NH=CH-C₆H₄-CH=CH₂+TBA]⁻ 786*, 3 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %**: [TBA]⁺ 242, 100 %; [2TBA+B₁₂H₁₁NH=CH-C₆H₄-CH=CH₂]⁺ 756*, 1 %.

6.2.9 Synthese von (*p*-Vinylbenzylammonio)-undecahydro-*c*/oso-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (**54d**)

Zu einer Suspension aus 0.212 g (0.412 mmol) Schiff-Base **54d-SB** in 6 ml THF wird eine Lösung aus 0.0547 g (1.45 mmol) Natriumborhydrid in 2 ml destilliertem Wasser gegeben. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und 20 ml Diethylether werden zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. **54d** (0.204 g, 0.395 mmol, 96 %) wird als weißer Feststoff erhalten.

Fp: 185 °C. **¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 7.40 (d, 2H, Aromaten-CH), 7.34 (d, 2H, Aromaten-CH), 6.75 (dd, 1H, -CH=), 5.82 (dd, 1H, =CH₂), 5.28 (dd, 1H, =CH₂), 5.28 (s, br, 2H, NH₂), 4.05 (sext., 2H, NH₂-CH₂), 3.07 (t, 8H, TBA-CH₂), 1.60 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.35 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.97 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 137.2 (Aromaten-C-CH₂-NH₂), 136.4 (-CH=), 130.2 (Aromaten-C-CH=CH₂), 126.6 (Aromaten-CH), 118.5 (Aromaten-CH), 115.1 (=CH₂), 58.4 (TBA-CH₂), 52.0 (NH₂-CH₂), 23.9 (TBA-CH₂), 20.1 (TBA-CH₂), 14.4 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** -3.90 (1B, B₁), -15.9 (11B, B₂-B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3190 (m, NH₂-Schwingung), 2963–2874 (s, CH₂/CH₃-Valenz), 2487 (s, BH-Schwingung), 1577/1514 (w, Aromat-C=C-Valenz), 1470 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1264 (m, C=C-Valenz), 1051/1006 (m, R-CH=CH₂), 846/804 (w, 1,4-disubstituiertes Benzol), 715/737 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 158*, 3 %; [B₁₂H₁₁NH₂(CH₂-C₆H₄-CH=CH₂)]⁻ 274*, 100 %; [2B₁₂H₁₁NH₂(CH₂-C₆H₄-CH=CH₂)+TBA]⁻ 790*, 3 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %; [2TBA+B₁₂H₁₁NH₂(CH₂-C₆H₄-CH=CH₂)]⁺ 759*, 3 %.

6.2.10 Synthese von Bis-(3-chlormethylphenylsilyl-propyl)-ether (57)

6.1 μl (4.9 mg, 0.05 mmol) Diallylether 56, 22.5 μl (23.5 mg, 0.15 mmol) Chlormethylphenylsilan und 2 Tropfen (ca. 20 μl) Katalysatorlösung werden in 1 ml Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, vom Lösungsmittel befreit und anschließend mittels $^1\text{H-NMR}$ und EI-MS untersucht. Die angefertigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren können nicht ausgewertet werden, da sich in den Proben ein großer Überschuss an Silan befindet.

Produkt	Katalysator	Ausbeute	Farbe
<u>57</u>	20 μl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 μmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	quantitativ	Farbloses Öl + brauner Feststoff
<u>57</u>	20 μl 0.03 M (0.32 mg, 0.618 μmol) Speier's Kat. in Isopropanol	quantitativ	Dunkelbrauner Feststoff

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

EI-MS m/z, rel. Int. %: $[\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2\text{-4H}_2]^{+*}$ 91, 6 %; $[\text{HSiClMePh-3H}_2]^{+*}$ 150, 7 %; $[\text{CH}_2\text{-SiClMePh-2H}_2]^{+*}$ 165, 7 %; $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh}]^{+*}$ 197, 8 %; $[(\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2)\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh})]^{+*}$ 253, 11 %; $[(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2)\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh})]^{+*}$ 255, 13 %; $[\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh})_2\text{-H}_2\text{-CH}_3\text{-Ph}]^{+*}$ 315, 100 %; $[\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh})_2\text{-H}_2\text{-CH}_3]^{+*}$ 394, 66 %; $[\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh})_2\text{-H}_2]^{+*}$ 408, 17 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

EI-MS m/z, rel. Int. %: $[\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2]^{+*}$ 40, 27 %; $[\text{HSiClMePh-3H}_2]^{+*}$ 150, 6 %; $[\text{CH}_2\text{-SiClMePh-2H}_2]^{+*}$ 165, 5 %; $[(\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2)\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh})]^{+*}$ 253, 8 %; $[\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh})_2\text{-H}_2\text{-CH}_3\text{-Ph}]^{+*}$ 315, 100 %; $[\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh})_2\text{-H}_2\text{-CH}_3]^{+*}$ 393, 76 %; $[\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClMePh})_2\text{-H}_2]^{+*}$ 408, 20 %.

6.2.11 Synthese von Bis-(3-triethylsilyl-propyl)-ether (58)

0.12 ml (98 mg, 1.0 mmol) Diallylether 56, 0.64 ml (465 mg, 4.0 mmol) Triethylsilan und 1 Tropfen (ca. 10 μ l) 0.088 M (0.335 mg, 0.88 μ mol) Karstedt-Katalysator in Xylol werden in 1 ml Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 16 Stunden bei 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl 58 (quantitativer Umsatz) wird anschließend mittels NMR untersucht, welches ein Gemisch von 58 mit Diallylether und Silan zeigt.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton) δ (ppm): 5.90 (m, 2H, -CH=), 5.24 (d, 4H, -O-CH₂), 5.09 (d, 4H, -O-CH₂), 3.93 (d, 4H, =CH₂), 3.36 (q, 4H, -O-CH₂), 1.55 (m, 4H, -CH₂-), 0.95 (t, 18H, -SiCH₂-CH₃), 0.54 (q, 16H, -SiCH₂-).

6.2.12 Synthese von Bis-(3-chlormethylphenylsilyl-propyl)-ether (**57**) in Anwesenheit von TMA₂B₁₂H₁₂ **2c**

6.1 µl (4.9 mg, 0.05 mmol) Diallylether **56**, 22.5 µl (23.5 mg, 0.15 mmol) Chlormethylphenylsilan, 15 mg (0.05 mmol) TMA₂B₁₂H₁₂ **2c** und 2 Tropfen (ca. 20 µl) Katalysatorlösung werden in 1 ml Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, vom Lösungsmittel befreit und anschließend mittels NMR und MS untersucht. Die angefertigten ¹H-NMR-Spektren enthalten einen großen Überschuss an Silan.

Produkt	Katalysator	Ausbeute	Farbe
57	20 µl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 µmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	quantitativ	gelber Feststoff
57	20 µl 0.03 M (0.32 mg, 0.618 µmol) Speier's Katalysator in Isopropanol	quantitativ	bräunlich weißer Feststoff

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

¹H-NMR (DMSO) δ (ppm): 7.40 (br m, 55H, Si-Ph), 3.10 (s, 24H, TMA), 0.19 (br s, 33H, Si-CH₃), 0.0–2.0 (br, 12H, B₁₂H₁₁). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** –15.4 (12B, B₁–B₁₂). **EI-MS m/z, rel. Int. %:** [CH₂=CH-CH₂]⁺ 40, 4 %; [CH₂=CH-CH₂-O]⁺ 57, 10 %; [O(CH₂-CH=CH₂)₂-4H₂]⁺ 91, 8 %; [HSiClMePh-3H₂]⁺ 150, 7 %; [CH₂-SiClMePh-2H₂]⁺ 165, 11 %; [CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh]⁺ 197, 12 %; [(CH₂=CH-CH₂)O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)]⁺ 253, 24 %; [O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)₂-Cl-Ph]⁺ 299, 25 %; [O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)₂-H₂-CH₃-Ph]⁺ 315, 100 %; [O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)₂-Cl]⁺ 375, 17 %; [O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)₂-H₂-CH₃]⁺ 394, 61 %; [O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)₂-H₂]⁺ 408, 16 %. **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₂]²⁻ 71*, 100 %; [B₁₂H₁₁OH]²⁻ 79*, 5 %; [B₁₂H₁₁-Cl]²⁻ 88*, 6 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH=CH₂]²⁻ 99*, 11 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂-CH=CH₂)Si]²⁻ 113*, 4 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₂-SiH₂Me]²⁻ 122*, 7 %; [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 5 %; [B₁₂H₁₁OH]⁻ 157*, 6 %; [B₁₂H₁₁O-Si]⁻ 185*, 6 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH=CH₂]⁻ 198*, 5 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂-CH=CH₂)Si]⁻ 226*, 12 %; [B₁₂H₁₁O-SiMePh]⁻ 275*, 7 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 24 %; [Cs]⁺ 133, 24 %; [TBA]⁺ 242, 100 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

¹H-NMR (DMSO) δ (ppm): 7.41 (br m, 87H, Si-Ph), 3.11 (s, 24H, TMA), 0.20 (br s, 52H, Si-CH₃), 0.0–2.0 (br, 12H, B₁₂H₁₁). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** –15.3 (12B, B₁–B₁₂). **EI-MS m/z, rel. Int. %:** [CH₂=CH-CH₂]⁺ 40, 100 %; [CH₂-SiClMePh-2H₂]⁺ 165, 4 %; [(CH₂=CH-CH₂)O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)]⁺ 253, 6 %; [O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)₂-H₂-CH₃-Ph]⁺ 315, 100 %; [O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)₂-H₂-CH₃]⁺ 393, 76 %; [O(CH₂-CH₂-CH₂-SiClMePh)₂-H₂]⁺ 408, 16 %. **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₂]²⁻ 71*, 100 %; [B₁₂H₁₁OH]²⁻ 79*, 4 %; [B₁₂H₁₁-Cl]²⁻ 88*, 7 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₃]²⁻ 100*, 24 %; [B₁₂H₁₀O-(CH₂-CH=CH₂)Cl]²⁻ 116*, 6 %; [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 12 %; [B₁₂H₁₁OH]⁻ 157*, 6 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH=CH₂]⁻ 199*, 8 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂-CH₂)Si]⁻ 227*, 12 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %.

6.2.13 Synthese von Bis-(3-triethylsilyl-propyl)-ether (**58**) in Anwesenheit von TBA₂B₁₂H₁₂ **2d**

0.12 ml (98 mg, 1.0 mmol) Diallylether **56**, 0.64 ml (465 mg, 4.0 mmol) Triethylsilan, 63 mg (0.10 mmol) TBA₂B₁₂H₁₂ **2d** und 1 Tropfen (ca. 10 μ l) 0.088 M (0.335 mg, 0.88 μ mol) Karstedt-Katalysator in Xylol werden in 1 ml Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 16 Stunden bei 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl **58** (quantitativer Umsatz) wird anschließend mittels NMR untersucht.

¹H-NMR (Aceton) δ (ppm): 3.41 (t, 16H, TBA-CH₂), 3.34 (t, 4H, O-CH₂), 1.79 (m, 16H, TBA-CH₂), 1.53 (m, 8H, CH₂), 1.44 (sext., 16H, TBA-CH₂), 0.98 (t, 24H, TBA-CH₃), 0.94 (t, 18H, -SiCH₂-CH₃), 0.54 (q, 24H, -SiCH₂-), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₂]²⁻ 71*, 67 %; [B₁₂H₁₁OH]²⁻ 79*, 5 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH=CH₂]²⁻ 99*, 2 %; [B₁₂H₁₀O-CH₂-CH=CH₂(OH)]²⁻ 108*, 5 %; [B₁₂H₁₁SiEt₃]²⁻ 128*, 3 %; [B₁₂H₁₁O-SiEt₃]²⁻ 136*, 13 %; [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 5 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃]²⁻ 157*, 5 %; [B₁₂H₁₀O-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃(OH)]²⁻ 165*, 4 %; [B₁₂H₁₀(O-CH₂-CH=CH₂)(O-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]²⁻ 186*, 7 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₃]²⁻ 200*, 4 %; [B₁₂H₁₂+TBA]⁻ 384*, 100 %; [B₁₂H₁₁OH+TBA]⁻ 400*, 6 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH=CH₂+TBA]⁻ 440*, 6 %; [B₁₂H₁₀O-CH₂-CH=CH₂(OH)+TBA]⁻ 457*, 7 %; [B₁₂H₁₁SiEt₃+TBA]⁻ 498*, 5 %; [B₁₂H₁₁O-SiEt₃+TBA]⁻ 514*, 11 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃(OH)]²⁻ 572*, 4 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %; [3TBA+B₁₂H₁₂]⁺ 869*, 8 %.

6.2.14 Umsetzung von 42d mit Speier's Katalysator

34 mg (0.05 mmol) TBA₂B₁₂H₁₁OAllyl 42d und 20 µl 0.1 M (1.04 mg, 2.00 µmol) Speier's Katalysator in Isopropanol werden in 1 ml trockenem Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 5 Tage zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Vom Diethylether wird abfiltriert und der Rückstand in wenig Acetonitril aufgenommen und in Diethylether getropft. Der so erhaltene Feststoff 29 mg (0.42 mmol, 84 %) wird mittels ESI-MS analysiert.

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁OH]²⁻ 79*, 78 %; [B₁₂H₁₀(OH)₂]²⁻ 88*, 7 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₃]²⁻ 100*, 8 %; [B₁₂H₁₀O-CH₂-CH₂-CH₃(OH)]²⁻ 108*, 9 %; [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 9 %; [B₁₂H₁₁OH+TBA]⁻ 400*, 100 %; [B₁₂H₁₀(OH)₂+TBA]⁻ 418*, 14 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₃+TBA]⁻ 442*, 14 %; [B₁₂H₁₀O-CH₂-CH=CH₂(OH)+TBA]⁻ 455*, 11 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.15 Synthese von (O-(3-Triethylsilyl-)propyloxy)-undecahydro-closo-dodecaborat (2-) als Bistetraäthylammonium-Salz (**60d**)

34 mg (0.05 mmol) TBA₂B₁₂H₁₁OAllyl **42d**, 31.8 µl (43.7 mg, 0.20 mmol) Triethylsilan und 20 µl Katalysatorlösung werden in 1 ml trockenem Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 5 Tage zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und vom Lösungsmittel und unreactiertem Silan befreit. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Vom Diethylether wird abfiltriert und der Rückstand in wenig Acetonitril aufgenommen und in Diethylether getropft. Der so erhaltene Feststoff wird abfiltriert, an der Luft getrocknet und mittels ESI-MS analysiert.

Produkt	Katalysator	Ausbeute	Farbe
60d	20 µl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 µmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	18 mg (0.023 mmol, 45 %)	weißer Feststoff
60d	20 µl 0.1 M (1.04 mg, 2.00 µmol) Speier's Katalysator in Isopropanol	22 mg (0.028 mmol, 55 %)	weißer Feststoff

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁OH]²⁻ 79*, 23 %; [B₁₂H₁₀(OH)₂]²⁻ 88*, 7 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₃]²⁻ 100*, 100 %; [B₁₂H₁₁O-SiEt₃]²⁻ 136*, 53 %; [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 6 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃]²⁻ 157*, 21 %; [B₁₂H₁₁OH+TBA]⁻ 400*, 4 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₃+TBA]⁻ 442*, 14 %; [B₁₂H₁₁O-SiEt₃+TBA]⁻ 514*, 5 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁OH]²⁻ 79*, 22 %; [B₁₂H₁₀(OH)₂]²⁻ 88*, 5 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₃]²⁻ 100*, 100 %; [B₁₂H₁₁O-SiEt₃]²⁻ 136*, 55 %; [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 22 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃]²⁻ 157*, 14 %; [B₁₂H₁₁OH+TBA]⁻ 400*, 15 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₃+TBA]⁻ 442*, 48 %; [B₁₂H₁₁O-SiEt₃+TBA]⁻ 514*, 21 %; [B₁₂H₁₁O-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃+TBA]⁻ 556*, 5 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.16 Synthese der (S,S-Dialkylsulfonio)-undecahydro-*c/oso*-dodecaborate (1⁻) als Tetramethylammonium-Salze (**63c** & **64c**)

Eine Lösung aus 5.00 g (22.7 mmol) Na₂B₁₂H₁₁SH **5a** und 0.908 g (22.7 mmol) NaOH in 200 ml destilliertem Wasser wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Thiolat im Vakuum getrocknet. Zu einer Lösung aus 1.00 g (4.13 mmol) Na₂B₁₂H₁₁SNa in 20 ml trockenem Acetonitril wird langsam (21.5 mmol) Alkylhalogenid mittels Spritze durch ein Septum getropft. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Natriumhalogenid wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der erhaltene Rückstand wird in wenig destilliertem Wasser gelöst und das Produkt durch Zugabe von 0.960 g (8.76 mmol) TMACl gelöst in destilliertem Wasser ausgefällt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, zu Reinigung in Aceton gelöst, von Verunreinigungen wird abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrates wird entfernt um das gereinigte Produkt zu erhalten.

Produkt	Alkylhalogenid	Ausbeute	Farbe
63c	1.86 ml (2.60 g, 21.5 mmol) destilliertes Allylbromid	1.23 g (3.74 mmol, 91 %)	gelblicher Feststoff
64c	3.16 ml (2.55 g, 21.5 mmol) 6-Chlor-1-hexen	0.630 g (1.52 mmol, 37 %)	beiger Feststoff

(S,S-Diallylsulfonio)-undecahydro-*c/oso*-dodecaborat (1⁻) als Tetramethylammonium-Salz (**63c**)

Fp: 165 °C (Zerstetzung). **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 5.91 (m, 2H, -CH=), 5.65 (m, 2H, =CH₂), 5.31 (m, 2H, =CH₂), 3.86 (d, 4H, CH₂), 3.07 (s, 12H, TMA-CH₃), 0.0–2.5 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 129.1 (-CH=), 125.4 (=CH₂), 122.8 (CH₂), 54.4 (TMA-CH₃). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** -14.8 (12B, B₁–B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3030 (w, CH₃-Valenz), 2498 (s, BH-Schwingung), 1484 (CH₃-Deformation), 1045 (m, C=C-Valenz), 947/837 (m, R-CH=CH₂). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 8 %;

$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)_2]^-$ 255*, 100 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)_2+\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2]^-$ 295*, 11 %; $[\text{2B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)_2+\text{TMA}]^-$ 585*, 4 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** $[\text{TMA}]^+$ 74, 100 %; $[\text{2TMA}+\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)_2]^+$ 403*, 10 %.

(S,S-Dihexenylsulfonio)-undecahydro-*c/oso*-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (**64c**)

Fp: 186 °C (Zersetzung). **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 5.79 (m, 2H, -CH=), 5.01 (m, 4H, =CH₂), 3.09 (s, 12H, TMA-CH₃), 2.88 (td, 4H, CH₂), 2.04 (q, 4H, CH₂), 1.70 (sept, 4H, CH₂), 1.43 (sept, 4H, CH₂), 0.0–2.5 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 138.1 (-CH=), 115.2 (=CH₂), 54.4 (TMA-CH₃), 40.3 (CH₂), 32.4 (CH₂), 27.0 (CH₂), 25.4 (CH₂). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** -14.8/-15.4 (12B, B₁-B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3030 (w, CH₃-Valenz), 2927/2858 (m, CH₂/CH₃-Valenz), 2495 (s, BH-Schwingung), 1486 (w, CH₃-Deformation), 1453/1418 (w, CH₂-Deformation), 1045 (m, C=C-Valenz), 949/823 (m, R-CH=CH₂), 719 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2)]^{2-}$ 128*, 6 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ 141*, 3 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_2]^-$ 339*, 100 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_2+\text{OH}]^-$ 355*, 4 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** $[\text{TMA}]^+$ 74, 100 %; $[\text{2TMA}+\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_2]^+$ 487*, 30 %.

6.2.17 Hydrosilylierung von **63c** & **64c** mit Triethylsilan zu **65c** & **66c**

0.50 mmol Monomer, 64 μl (46.6 mg, 0.40 mmol) Triethylsilan und 20 μl Katalysatorlösung werden in 1.0 ml trockenem Acetonitril unter Schutzgas 5 Tage zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und vom LM und unreaktiertem Triethylsilan befreit. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, in wenig Acetonitril aufgenommen und langsam in Diethylether getropft. Der so erhaltene Feststoff wird abfiltriert, an der Luft getrocknet und mittels ESI-MS analysiert.

Prod.	Monomer	Katalysator	Ausbeute
65c	16.5 mg (0.50 mmol) 63c	20 μl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 μmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	23.0 mg (36 μmol , 7.2 %)
65c	16.5 mg (0.50 mmol) 63c	20 μl 0.1 M (1.04 mg, 2.00 μmol) Speier's Katalysator in Isopropanol	21.8 mg (34 μmol , 6.9 %)
66c	20.7 mg (0.50 mmol) 64c	20 μl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 μmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	15.2 mg (21 μmol , 4.2 %)
66c	20.7 mg (0.50 mmol) 64c	20 μl 0.1 M (1.04 mg, 2.00 μmol) Speier's Katalysator in Isopropanol	18.7 mg (26 μmol , 5.2 %)

(S,S-Bis-(3-triethylsilyl)-propylsulfonio)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (**65c**)

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 33 %; [B₁₂H₁₁SH(CH₂-CH=CH₂)]⁻ 214*, 17 %; [B₁₂H₁₁S(CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₃)]⁻ 257*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [TBA]⁺ 242, 43 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 100 %; [B₁₂H₁₁S(CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₃)]⁻ 257*, 59 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [TBA]⁺ 242, 10 %.

(S,S-Bis-(3-triethylsilyl)-hexylsulfonio)-undecahydro-*c/oso*-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (**66c**)

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 48 %; [B₁₂H₁₁S(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)]⁻ 341*, 100 %; [B₁₂H₁₁S(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)+OH]⁻ 356*, 14 %; [B₁₂H₁₁S(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 455*, 73 %; [B₁₂H₁₁S(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)₂]⁻ 571*, 39 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [TBA]⁺ 242, 20 %; [2TMA+B₁₂H₁₁S(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂)₂]⁺ 487*, 30 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 10 %; [B₁₂H₁₁S(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)₂]⁻ 341*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [TBA]⁺ 242, 4 %; [2TMA+B₁₂H₁₁S(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)₂]⁺ 489*, 47 %.

6.2.18 Synthese der (*N,N*-Bisalkyl-*N*-methyllummonio)-undecahydro-*closo*-dodecaborate (1–) als Tetramethylammonium-Salze (**67c** & **68c**)

1.41 g (5.73 mmol) TMAB₁₂H₁₁NH₂Me **14c** werden in 50 ml trockenem Acetonitril gelöst. Dazu werden 4.94 g (88.0 mmol) gepulvertes KOH gegeben. Zu dieser Lösung wird langsam (12.6 mmol) Alkylhalogenid mittels Spritze durch ein Septum getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Kaliumhalogenid und überschüssiges KOH wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Dieser wird abdekantiert, der verbleibende Feststoff wird in wenig Acetonitril gelöst und in ca. 100 ml Diethylether eingetroppt.

Produkt	Alkylhalogenid	Ausbeute	Farbe
67c	1.09 ml (1.53 g, 12.6 mmol) destilliertes Allylbromid	0.769 g (2.36 mmol, 41 %)	beigefarbener Feststoff
68c	1.86 ml (1.50 g, 12.6 mmol) 6-Chlor-1-hexen	0.727 g (1.77 mmol, 31 %)	gelbliches Pulver

(*N,N*-Bisallyl-*N*-methyllummonio)-undecahydro-*closo*-dodecaborat (1–) als Tetramethylammonium-Salz (**67c**)

Fp: 151–158 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.22 (m, 2H, -CH=), 5.40 (m, 4H, =CH₂), 3.68 (m, 4H, CH₂), 3.09 (s, 12H, TMA-CH₃), 2.66 (s, 3H, N-CH₃), –0.5–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 130.0 (-CH=), 123.5 (=CH₂), 64.7 (N-CH₂), 54.4 (TMA-CH₃), 50.8 (N-CH₃). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** –2.06 (1B, B₁), –16.2 (11B, B₂–B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3032 (w, CH₃-Valenz), 2494 (s, BH-Schwingung), 1489 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1058 (m, C=C-Valenz), 949/866 (m, R-CH=CH₂), 732 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH=CH₂)₂]⁻ 252*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %.

(*N,N*-Bishexenyl-*N*-methyllummonio)-undecahydro-*c/oso*-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (**68c**)

Fp: 170 °C (Zersetzung). **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 5.78 (m, 2H, -CH=), 4.99 (m, 4H, =CH₂), 3.10 (s, 12H, TMA-CH₃), 2.98 (m, 4H), 2.71 (m, 4H), 2.26 (s, 3H, N-CH₃), 2.02 (q, 4H, CH₂), 1.76 (m, 4H, CH₂), 1.55 (m, 4H, CH₂), 1.30 (q, 4H, CH₂), -0.5–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 138.3 (-CH=), 115.0 (=CH₂), 61.1 (N-CH₂), 54.4 (TMA-CH₃), 51.6 (N-CH₃), 49.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 25.5 (CH₂), 22.3 (CH₂). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** -6.73 (1B, B₁), -16.3 (5B, B₂–B₆), -18.2 (5B, B₇–B₁₁), -22.6 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3030 (w, CH₃-Valenz), 2926/2855 (m, CH₂/CH₃-Valenz), 2491 (s, BH-Schwingung), 1486 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1051 (m, C=C-Valenz), 950-868 (m, R-CH=CH₂), 724 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂)₂]⁻ 336*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %.

6.2.19 Hydrosilylierung von **67c** & **68c** mit Triethylsilan zu **69c** und **70c**

0.50 mmol Monomer, 64 μl (46.6 mg, 0.40 mmol) Triethylsilan und 20 μl Katalysatorlösung werden in 1.0 ml trockenem Acetonitril unter Schutzgas 5 Tage zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und vom Lösungsmittel und unreaktiertem Triethylsilan befreit. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, in wenig Acetonitril aufgenommen und langsam in Diethylether getropft. Der so erhaltene Feststoff wird abfiltriert, an der Luft getrocknet und mittels ESI-MS analysiert.

Prod.	Monomer	Katalysator	Ausbeute
69c	16.3 mg (0.50 mmol) 67c	20 μl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 μmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	4.7 mg (7.43 μmol , 1.5 %)
69c	16.3 mg (0.50 mmol) 67c	20 μl 0.1 M (1.04 mg, 2.00 μmol) Speier's Katalysator in Isopropanol	8.4 mg (13.3 μmol , 2.7 %)
70c	20.5 mg (0.50 mmol) 68c	20 μl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 μmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	8.4 mg (11.7 μmol , 2.3 %)
70c	20.5 mg (0.50 mmol) 68c	20 μl 0.1 M (1.04 mg, 2.00 μmol) Speier's Katalysator in Isopropanol	8.0 mg (11.2 μmol , 2.2 %)

(*N,N*-Bis-(3-triethylsilyl)propyl-*N*-methylammonio)-undecahydro-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (**69c**)

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁NHMe(CH₂-CH₂-CH₃)]⁻ 213*, 19 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₃)₂]⁻ 254*, 83 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 327*, 39 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 368*, 100 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)₂]⁻ 483*, 15 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [TBA]⁺ 242, 7 %; [2TMA+B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₃)]⁺ 402*, 11 %; [2TMA+B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₃)(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁺ 518*, 12 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁NHMe(CH₂-CH₂-CH₃)]⁻ 214*, 12 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₃)]⁻ 255*, 100 %; [B₁₂H₁₁NHMe(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 328*, 3 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 369*, 9 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)(OH)]⁻ 385*, 2 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [TBA]⁺ 242, 34 %; [2TMA+B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₃)₂]⁺ 404*, 12 %.

(*N,N*-Bis-(3-triethylsilyl)hexyl-*N*-methyllummonio)-undecahydro-*c*loso-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (**70c**)

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 2 %; [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 156*, 10 %; [B₁₂H₁₁NMe(OH)₂]⁻ 201*, 4 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)]⁻ 254*, 9 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂)₂]⁻ 336*, 100 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 370*, 3 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 452*, 35 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)₂]⁻ 569*, 5 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [TBA]⁺ 242, 44 %; [2TMA+B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂)₂]⁺ 486*, 18 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)+OH]²⁻ 136*, 51 %; [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 156*, 43 %; [B₁₂H₁₁NMe+3OH]⁻ 201*, 38 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)]⁻ 254*, 75 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂)₂]⁻ 336*, 100 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 370*, 21 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 452*, 60 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)₂]⁻ 569*, 31 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [2TMA+(B₁₂H₁₁NMe+3OH)]⁺ 350*, 7 %; [2TMA+(B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃))] ⁺ 403*, 2 %; [2TMA+B₁₂H₁₁NMe(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH₂)₂]⁺ 485*, 4 %.

6.2.20 Hydrosilylierung von **45c** & **46c** mit Triethylsilan zu **71c** und **72c**

0.50 mmol Monomer, 64 μl (46.6 mg, 0.40 mmol) Triethylsilan und 20 μl Katalysatorlösung werden in 1.0 ml trockenem Acetonitril unter Schutzgas 5 Tage zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und vom Lösungsmittel und unreaktiertem Triethylsilan befreit. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, in wenig Acetonitril aufgenommen und langsam in Diethylether getropft. Der so erhaltene Feststoff wird abfiltriert, an der Luft getrocknet und mittels ESI-MS analysiert.

Prod.	Monomer	Katalysator	Ausbeute
71c	23.2 mg (0.50 mmol) 45c	20 μl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 μmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	13.6 mg (29.3 μmol , 5.9 %)
71c	23.2 mg (0.50 mmol) 45c	20 μl 0.1 M (1.04 mg, 2.00 μmol) Speier's Katalysator in Isopropanol	14.6 mg (31.5 μmol , 6.3 %)
72c	23.9 mg (0.50 mmol) 46c	20 μl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 μmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	10.0 mg (20.9 μmol , 4.2 %)
72c	23.9 mg (0.50 mmol) 46c	20 μl 0.1 M (1.04 mg, 2.00 μmol) Speier's Katalysator in Isopropanol	9.2 mg (19.2 μmol , 3.8 %)

(*N,N*-Bis-(3-triethylsilyl)*p*-propylbenzyl-ammonio)-undecahydro-*c*/oso-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (**71c**)

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁NH(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH=CH₂)]⁻ 274*, 21 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH=CH₂)₂]⁻ 391*, 100 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH=CH₂)₂+OH]⁻ 407*, 10 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH=CH₂)(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 506*, 39 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH=CH₂)(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)+OH]⁻ 523*, 6 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH=CH₂)(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 622*, 5%.

MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [TMA]⁺ 74, 100 %; [TBA]⁺ 242, 32 %; [2TMA+B₁₂H₁₁NH(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-CH₃)]⁺ 423*, 8 %; [2TMA+

$B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3)]^+$ 540*, 66 %;
 $[2TMA+B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)]^+$
654*, 25 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: $[B_{12}H_{11}NHCH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH]^-$ 274*, 9 %; $[B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)_2]^-$ 390*, 100 %; $[B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)_2+OH]^-$ 407*, 12 %; $[B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)]^-$ 506*, 66 %; $[B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)+OH]^-$ 522*, 9 %; $[B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)]^-$ 622*, 11%.

MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: $[TMA]^+$ 74, 98 %; $[TBA]^+$ 242, 6 %; $[2TMA+B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3)]^+$ 423*, 9 %; $[2TMA+B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)_2]^+$ 538*, 100 %; $[2TMA+B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)]^+$ 654*, 35 %; $[2TMA+B_{12}H_{11}NH(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)_2]^+$ 772*, 4 %.

(*N,N*-Bis-(3-triethylsilyl)*p*-propylbenzyl-*N*-methyl-ammonio)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (**72c**)

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: $[B_{12}H_{11}NMe(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3)]^-$ 407*, 100 %; $[B_{12}H_{11}NMe(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)]^-$ 521*, 13 %; $[B_{12}H_{11}NMe(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)+OH]^-$ 537*, 11 %; $[B_{12}H_{11}NMe(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)_2]^-$ 636*, 67%; $[B_{12}H_{11}NMe(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)_2+OH]^-$ 652*, 5%. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** $[TMA]^+$ 74, 26 %; $[TBA]^+$ 242, 5 %; $[2TMA+B_{12}H_{11}NMe(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3)_2]^+$ 556*, 6 %; $[2TMA+B_{12}H_{11}NMe(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3)(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)]^+$ 670*, 21 %; $[2TMA+B_{12}H_{11}NMe(CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-SiEt_3)_2]^+$ 785*, 12 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 3 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH=CH₂)(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-CH₃)]⁻ 406*, 100 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH=CH₂)(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 521*, 13 %; [B₁₂H₁₁NMe(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH=CH₂)(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)+OH]⁻ 537*, 11 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 11 %; [2TMA+B₁₂H₁₁NMe(CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-CH₃)₂]⁺ 555*, 8 %.

6.2.21 Synthese von (*N,N,N*-Tris-(3-Triethylsilyl-)propylammonio)-undeca-hydro-closo-dodecaborat (2-) als Tetramethylammonium-Salz (**83c**)

17.6 mg (0.05 mmol) TBAB₁₂H₁₁N(Allyl)₃ **49c**, 95.5 µl (0.13 g, 0.60 mmol) Triethylsilan und 20 µl Katalysatorlösung werden in 1 ml trockenem Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 5 Tage zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und vom Lösungsmittel und unreactiertem Silan befreit. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Vom Diethylether wird abfiltriert und der Rückstand in wenig Acetonitril aufgenommen und in Diethylether getropft. Der so erhaltene Feststoff wird abfiltriert, an der Luft getrocknet und mittels ESI-MS analysiert.

Produkt	Katalysator	Ausbeute	Farbe
83c	20 µl 0.088 M (0.67 mg, 1.76 µmol) Karstedt-Katalysator in Xylol	5.96 mg (8.5 µmol, 17 %)	weißer Feststoff
83c	20 µl 0.1 M (1.04 mg, 2.00 µmol) Speier's Katalysator in Isopropanol	6.66 mg (9.5 µmol, 19 %)	weißer Feststoff

Reaktion mit Karstedt-Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 5 %; [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 158*, 14 %; [B₁₂H₁₁NH₂(CH₂-CH₂-CH₂)]⁻ 200*, 36 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-CH₂-CH₂)₂]⁻ 240*, 14 %; [B₁₂H₁₁NH₂(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 314*, 100 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 354*, 45 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₂(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)]⁻ 395*, 9 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)₂]⁻ 470*, 18 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)₂]⁻ 510*, 7 %.

MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [TMA]⁺ 74, 100 %; [TBA]⁺ 242, 13 %; [2TMA+B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 306*, 4 %; [2TMA+B₁₂H₁₁NH₂(CH₂-CH₂-CH₂)]⁻ 348*, 4 %; [2TMA+B₁₂H₁₁N(CH₂-CH₂-CH₃)₃+2OH]⁻ 462*, 16 %; [2TMA+B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)₂]⁻ 658*, 2 %; [2TMA+B₁₂H₁₁N(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)₃]⁻ 776*, 2 %.

Reaktion mit Speier's Katalysator

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 8 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-CH=CH₂)₂]⁻ 239*, 8 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₃]⁻ 279*, 100 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₃+OH]⁻ 295*, 24 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₃+2OH]⁻ 311*, 14 %; [B₁₂H₁₁NH(CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)+OH]⁻ 369*, 3 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₂(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)+OH]⁻ 410*, 26 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₂(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)+2OH]⁻ 426*, 8 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)₂(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)+3OH]⁻ 442*, 4 %; [B₁₂H₁₁N(CH₂-CH=CH₂)(CH₂-CH₂-CH₂-SiEt₃)₂+2OH]⁻ 541*, 4 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 42 %; [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.22 Synthese von (Di-*p*-vinylphenyl)-decahydro-*c*-closo-dodecaborat (2-) als Bistetra-butylammonium-Salz (**81d**)

In einem 100 ml Einhalsrundkolben wird zu 2.89 g (3.29 mmol) $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{I}_2$ **80d** in 50 ml trockenem 1,4-Dioxan unter Stickstoff-Atmosphäre ein Grignard-Reagenz aus 1.39 g (57.2 mmol) Magnesium-Spänen und 10.0 g (54.6 mmol) *p*-Bromstyrol in 50 ml trockenem THF sowie 0.115 g (0.164 mmol) *trans*-Dichlorobis-(triphenylphosphin)palladium gegeben. Die Reaktionsmischung wird über drei Tage am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Anschließend wird mit destilliertem Wasser das restliche Grignard-Reagenz hydrolysiert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit 300 ml Acetonitril aufgenommen und über Alumina abgesaugt. Das Acetonitril wird abgezogen und das gelbliche Öl wird in 200 ml Diethylether 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 , 6:1 CH_2Cl_2 : CH_3CN). Eine Fraktion **81d** (0.155 g, 0.187 mmol, 5.7 %) wird als gelblicher Feststoff erhalten und eine zweite als Gemisch mit **24d**.

Fp: 95–98 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 7.30 (br m, 8H, Aromaten-CH), 6.61 (m, 2H, -CH=), 5.62 (dd, 2H, = CH_2), 5.01 (dd, 2H, = CH_2), 3.07 (t, 16H, TBA- CH_2), 1.59 (m, 16H, TBA- CH_2), 1.35 (sext., 16H, TBA- CH_2), 0.96 (t, 24H, TBA- CH_3), 0.0–2.0 (br, 11H, $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 139.6 (Aromaten-C- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 135.3 (Aromaten-C-B), 129.5 (= CH_2), 126.5 (Aromaten-CH), 126.4 (Aromaten-CH), 126.3 (Aromaten-CH), 126.1 (Aromaten-CH), 124.9 (-CH=), 59.7 (TBA- CH_2), 24.7 (TBA- CH_2), 20.7 (TBA- CH_2), 14.2 (TBA- CH_3). **$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** -5.83/-7.59 (1B, B_1), -13.8 (5B, B_2 - B_6), -15.2 (5B, B_7 - B_{11}), -22.2 (1B, B_{12}). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):** 2961–2873 (s, CH_2/CH_3 -Valenz), 2481 (s, BH-Schwingung), 1594 (w, Aromat-C=C-Valenz), 1470 (m, CH_2/CH_3 -Deformation), 1380 (m, C=C-Valenz), 1029 (m, R- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 881 (w, 1,4-disubstituiertes Benzol), 739 (w, CH_2 -Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH_3CN) m/z , rel. Int. %:** $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}=\text{CH}_2)_2]^{2-}$ 173*, 100 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}=\text{CH}_2)_2+\text{TBA}]^-$ 588*, 51 %. **MS (ESI positiv, LM CH_3CN) m/z , rel. Int. %:** $[\text{TBA}]^+$ 242, 100 %.

6.2.23 Synthese der (*O*-Alkyl-2-fluorenonoxy)-undecahydro-*c*loso-dodecaborate (2-) als Biscäsium-Salze (**88b**, **89b** & **90b**)

Zu einer Lösung aus (0.481 mmol) Oxonium-Derivat und 0.100 g (0.510 mmol) 2-Hydroxy-9-fluorenol in 50 ml trockenem Acetonitril werden unter Stickstoff 0.078 g (0.564 mmol) K_2CO_3 gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Der Rückstand wird in 40 ml MeOH gelöst, von restlichem K_2CO_3 abfiltriert und zum Filtrat werden 0.235 g (1.55 mmol) CsF in 5 ml MeOH gelöst gegeben. Das erhaltene Cs-Salz wird abzentrifugiert und dreimal mit ca. 35 ml MeOH gewaschen.

Produkt	Oxonium-Derivat	Ausbeute	Farbe
88b	0.219 g (0.481 mmol) TBAB ₁₂ H ₁₁ THF 85d	0.250 g (0.371 mmol, 77 %)	gelber/schwarzer Feststoff
89b	0.226 g (0.481 mmol) TBAB ₁₂ H ₁₁ THP 86d	0.269 g (0.391 mmol, 81 %)	gelber Feststoff
90b	0.227 g (0.481 mmol) TBAB ₁₂ H ₁₁ Dioxan 87d	0.241 g (0.349 mmol, 73 %)	grüner Feststoff

(*O*-Oxybutan-2-fluorenonoxy)-undecahydro-*c*loso-dodecaborat (2-) als Biscäsium-Salz (**88b**)

Fp: >250 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 7.39 (br m, 7H, Aromaten-CH), 4.03 (t, 2H, CH₂), 1.69 (sept, 3H, 1.5CH₂), 1.49 (q, 3H, 1.5CH₂), -0.5–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 193.1 (C=O), 160.1 (Aromaten-C-O), 144.5 (Fünfring-C), 135.9 (Aromaten-CH), 135.5 (Fünfring-C), 135.0 (Fünfring-C), 133.4 (Aromaten-CH), 128.1 (Aromaten-CH), 123.9 (Fünfring-C), 122.4 (Aromaten-CH), 120.5 (Aromaten-CH), 120.3 (Aromaten-CH), 110.0 (Aromaten-CH), 68.5 (CH₂), 67.6 (CH₂), 28.1 (CH₂), 25.9 (CH₂). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.78 (1B, B₁), -16.7 (5B, B₂–B₆), -18.1 (5B, B₇–B₁₁), -23.0 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2931–2868 (m, CH₂/CH₃-Valenz), 2478 (s, BH-Schwingung), 1712 (m, Fünfring-C=O), 1603 (m, Aromaten-C=C), 1489–1457

(m, CH₂/CH₃-Deformation), 1163/1060 (w, CH₂-O-CH₂), 764–736 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁][−] 141*, 4 %; [Hydroxyfluorenon-H][−] 195, 18 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₄-O-Fluorenon+Cs][−] 541*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [Cs]⁺ 133, 100 %; [TBA]⁺ 242, 30 %.

(O-Oxypentan-2-fluorenonoxy)-undecahydro-*c/oso*-dodecaborat (2−) als Biscäsium-Salz (**89b**)

Fp: >250 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 7.32 (br m, 7H, Aromaten-CH), 4.02 (t, 2H, CH₂), 3.27 (t, 2H, CH₂), 1.69 (sext., 2H, CH₂), 1.38 (m, 4H, 2CH₂), −0.5–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 193.0 (C=O), 160.1 (Aromaten-C-O), 144.4 (Fünfring-C), 136.0 (Aromaten-CH), 135.4 (Fünfring-C), 135.0 (Fünfring-C), 133.4 (Aromaten-CH), 128.1 (Aromaten-CH), 123.9 (Fünfring-C), 122.4 (Aromaten-CH), 120.7 (Aromaten-CH), 120.3 (Aromaten-CH), 109.9 (Aromaten-CH), 68.3 (CH₂), 68.0 (CH₂), 31.6 (CH₂), 28.7 (CH₂), 22.4 (CH₂). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.70 (1B, B₁), −16.9 (5B, B₂–B₆), −18.1 (5B, B₇–B₁₁), −22.7 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{−1}):** 2936–2861 (m, CH₂/CH₃-Valenz), 2477 (s, BH-Schwingung), 1711 (m, Fünfring-C=O), 1603 (m, Aromaten-C=C), 1489–1457 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1159/1061 (w, O-CH₂), 765–736 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁][−] 141*, 5 %; [Hydroxyfluorenon-H][−] 195, 20 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₅-O-Fluorenon+Cs][−] 555*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [Cs]⁺ 133, 99 %; [TBA]⁺ 242, 100 %.

(O-Diethylenglycol-2-fluorenonoxy)-undecahydro-*c/oso*-dodecaborat (2−) als Biscäsium-Salz (**90b**)

Fp: >250 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 7.44 (br m, 7H, Aromaten-CH), 4.19 (t, 2H, CH₂), 3.71 (t, 2H, CH₂), 3.44 (s, 4H, 2CH₂), −0.5–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 193.0 (C=O), 159.8 (Aromaten-C-O), 144.4 (Fünfring-C), 136.3 (Aromaten-CH), 135.5 (Fünfring-C), 135.0 (Fünfring-C), 133.4 (Aromaten-CH), 128.2 (Aromaten-CH), 124.0 (Fünfring-C), 122.5 (Aromaten-CH), 121.0 (Aromaten-CH), 120.4 (Aromaten-CH), 110.0 (Aromaten-

CH), 72.4 (CH₂), 68.4 (CH₂), 67.9 (CH₂), 67.1 (CH₂). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.52 (1B, B₁), -16.8 (5B, B₂-B₆), -17.9 (5B, B₇-B₁₁), -22.4 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2924-2862 (m, CH₂/CH₃-Valenz), 2480 (s, BH-Schwingung), 1710 (m, Fünfring-C=O), 1603 (m, Aromaten-C=C), 1489-1454 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1075-1033/1163-1117 (w, CH₂-O-CH₂), 766-736 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 2 %; [Hydroxyfluorenon-H]⁻ 195, 7 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-Fluorenon+Cs]⁻ 557*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [Cs]⁺ 133, 100 %; [TBA]⁺ 242, 58 %.

6.2.24 Synthese der (O-Alkyl-2-fluorenonamino)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborate (2-) als Biscäsium-Salze (**91b**, **92b** & **93b**)

Zu einer Lösung aus (0.76 mmol) Oxonium-Derivat und 0.31 g (1.59 mmol) 2-Amino-9-fluorenol in 50 ml trockenem Acetonitril werden unter Stickstoff 0.22 g (1.59 mmol) K₂CO₃ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Der Rückstand wird in 40 ml MeOH gelöst, von restlichem K₂CO₃ abfiltriert und zum Filtrat werden 0.71 g (4.67 mmol) CsF in 5 ml MeOH gelöst gegeben. Das erhaltene Cs-Salz wird abzentrifugiert und fünfmal mit ca. 35 ml MeOH gewaschen.

Produkt	Oxonium-Derivat	Ausbeute	Farbe
91b	0.35 g (0.76 mmol) TBAB ₁₂ H ₁₁ THF 85d	0.21 g (0.31 mmol, 41 %)	dunkelbrauner Feststoff
92b	0.36 g (0.76 mmol) TBAB ₁₂ H ₁₁ THP 86d	0.20 g (0.29 mmol, 38 %)	violetter Feststoff
93b	0.36 g (0.76 mmol) TBAB ₁₂ H ₁₁ Dioxan 87d	0.25 g (0.36 mmol, 47 %)	altrosafarbener Feststoff

(O-Oxybutan-2-fluorenonamino)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborat (2-) als Biscäsium-Salz (**91b**)

Fp: >250 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.66–7.45 (br m, 7H, Aromaten-CH), 6.25 (t, 1H, NH), 3.30 (t, 2H, CH₂), 3.09 (m, 2H, CH₂), 1.48 (m, 4H, CH₂), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 194.1 (C=O), 150.4 (Aromaten-C-NH), 145.9 (Fünfring-C), 135.2 (Aromaten-CH), 134.8 (Fünfring-C), 133.0 (Fünfring-C), 130.0 (Aromaten-CH), 126.5 (Aromaten-CH), 123.5 (Fünfring-C), 122.0 (Aromaten-CH), 119.0 (Aromaten-CH), 116.2 (Aromaten-CH), 107.4 (Aromaten-CH), 67.8 (CH₂), 43.1 (CH₂), 29.4 (CH₂), 25.7 (CH₂). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.58 (1B, B₁), –16.7 (5B, B₂–B₆), –18.0 (5B, B₇–B₁₁), –23.6 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3391 (w, NH-Valenz), 2936/2860 (m, CH₂-Valenz), 2481 (s, BH-Schwingung), 1704 (m, Fünfring-C=O), 1599 (m,

Aromaten-C=C), 1510–1460 (m, CH₂-Deformation), 1155/1059 (w, CH₂-O-CH₂), 735 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 5 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₄-NH-Fluorenon]²⁻ 204*, 100 %; [O-(CH₂)₄-NH-Fluorenon]⁻ 266, 27 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₄-NH-Fluorenon+Na]⁻ 430*, 12 %, [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₄-NH-Fluorenon+Cs]⁻ 540*, 15 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [Cs]⁺ 133, 100 %; [TBA]⁺ 242, 56 %.

(O-Oxypentan-2-fluorenonamino)-undecahydro-*closo*-dodecaborat (2-) als Biscäsium-Salz (**92b**)

Fp: >250 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.63–7.46 (br m, 7H, Aromaten-CH), 6.19 (t, 1H, NH), 3.25 (t, 2H, CH₂), 3.12 (m, 2H, CH₂), 1.53 (m, 2H, CH₂), 1.35 (m, 4H, 2CH₂), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 194.1 (C=O), 150.3 (Aromaten-C-NH), 145.8 (Fünfring-C), 135.1 (Aromaten-CH), 134.8 (Fünfring-C), 133.0 (Fünfring-C), 130.3 (Aromaten-CH), 126.4 (Aromaten-CH), 123.5 (Fünfring-C), 122.0 (Aromaten-CH), 119.1 (Aromaten-CH), 116.4 (Aromaten-CH), 107.5 (Aromaten-CH), 67.6 (CH₂), 43.5 (CH₂), 32.9 (CH₂), 30.0 (CH₂), 22.2 (CH₂). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.64 (1B, B₁), -16.8 (5B, B₂–B₆), -18.1 (5B, B₇–B₁₁), -22.7 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3387 (w, NH-Valenz), 2927–2860 (m, CH₂-Valenz), 2483 (s, BH-Schwingung), 1704 (m, Fünfring-C=O), 1599 (m, Aromaten-C=C), 1510–1459 (m, CH₂-Deformation), 1153/1057 (w, O-CH₂), 732 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 10 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₅-NH-Fluorenon]²⁻ 210.5*, 100 %; [O-(CH₂)₅-NH-Fluorenon]⁻ 280, 38 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₅-NH-Fluorenon+K]⁻ 460*, 11 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₅-NH-Fluorenon+Cs]⁻ 554*, 38 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [Cs]⁺ 133, 100 %.

(O-Diethylenglycol-2-fluorenonamino)-undecahydro-*closo*-dodecaborat (2-) als Biscäsium-Salz (**93b**)

Fp: >250 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.72–7.47 (br m, 7H, Aromaten-CH), 6.22 (br s, 1H, NH), 3.56 (t, 2H, CH₂), 3.43 (s, 4H, 2CH₂), 3.26 (br s, 2H, CH₂), -0.5–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 194.1 (C=O), 150.1 (Aromaten-C-NH), 145.7 (Fünfring-C), 135.3 (Aromaten-CH), 134.8 (Fünfring-

C), 133.0 (Fünfring-C), 130.7 (Aromaten-CH), 126.6 (Aromaten-CH), 123.5 (Fünfring-C), 122.0 (Aromaten-CH), 119.1 (Aromaten-CH), 116.6 (Aromaten-CH), 107.6 (Aromaten-CH), 72.1 (CH₂), 68.5 (CH₂), 67.2 (CH₂), 42.7 (CH₂). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.17 (1B, B₁), -16.9 (5B, B₂-B₆), -17.9 (5B, B₇-B₁₁), -22.3 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3391 (w, NH-Valenz), 2902/2864 (m, CH₂-Valenz), 2482 (s, BH-Schwingung), 1705 (m, Fünfring-C=O), 1600 (m, Aromaten-C=C), 1514-1459 (m, CH₂-Deformation), 1062 (m, CH₂-O-CH₂), 764-735 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 7 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-NH-Fluorenon]²⁻ 212*, 20 %; [O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-NH-Fluorenon]⁻ 282, 11 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-NH-Fluorenon+Na]⁻ 446*, 7 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-NH-Fluorenon+Cs]⁻ 556*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [Cs]⁺ 133, 100 %.

6.2.25 Synthese von (O-Diethylenglycol-2-fluoren(diphenol)oxy)-undeca-hydro-closo-dodecaborat (2-) als Biscäsium-Salz (94b)

2.50 g (26.6 mmol) frisch destilliertes Phenol wurden auf 60 °C erwärmt. Dazu wurden unter Stickstoffatmosphäre 0.11 g (0.16 mmol) **90b** und 0.24 g (1.80 mmol) frisch sublimiertes Aluminium(III)chlorid gegeben. Die Temperatur wurde auf 80 °C erhöht und die Reaktion für 48 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff in 20 ml Diethylether für 1 Stunde gerührt, der Feststoff wurde abfiltriert und für 2 Tage in ebenfalls 20 ml Diethylether gerührt. Danach wurde der Feststoff wieder abfiltriert, dreimal mit je 20 ml 0.1 M NaOH, anschließend zweimal mit 20 ml destilliertem Wasser gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 0.09 g (0.10 mmol, 0.4 %) an **94b** erhalten.

Fp: >250 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 9.38 (s, 2H, OH), 6.73–7.77 (br m, 15H, Aromaten-CH), 4.17 (2, 2H, CH₂), 4.04 (s, 2H, CH₂), 3.68 (s, 4H, 2CH₂), –0.5–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** 4.32/6.61 (1B, B₁), –17.0/–17.9 (5B, B₂–B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2936/2869 (w, CH₂-Valenz), 2488 (s, BH-Schwingung), 1618 (m, Aromaten-C=C), 1460 (m, CH₂-Deformation), 1267 (m, OH-Deformation), 1163 (w, CH₂-O-CH₂), 623 (m, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-Fluorendiphenol+K]⁻ 633*, 19 %; [B₁₂H₁₁O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-Fluorendiphenol+Cs]⁻ 727*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [Cs]⁺ 133, 100 %; [TBA]⁺ 242, 49 %.

6.2.26 Copolykondensation von 94b mit Decafluorbiphenyl zu 96b

In 5 ml DMSO oder DMAc werden unter Stickstoffatmosphäre 45 mg (0.05 mmol) 94d, 16.7 mg (0.05 mmol) Decafluorbiphenyl und 20.7 mg (0.15 mmol) Kaliumcarbonat gelöst und für 19 Stunden bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Diethylether getropft. Der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet. Das Polymer 96b wird mit quantitativem Umsatz erhalten.

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: starkes Rauschen, bei 550–750 breiter Berg mit Signalen, kein Monomer. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [Cs]⁺ 133, 5 %; [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.27 Synthese von (3,5-Dihydroxybenzylimino)-undecahydro-closo-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (97d-SB)

Zu einer rührenden Lösung aus 0.899 g (2.25 mmol) TBAB₁₂H₁₁NH₃ **6d** und 0.278 g (2.02 mmol) 3,5-Dihydroxybenzaldehyd in 50 ml Dichlormethan werden 6 Tropfen einer 10 %-igen wässrigen NaOH-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird über eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Von ungelöstem Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. **97d-SB** (0.179 g, 0.343 mmol, 15 %) wird als dunkelbraunes Öl erhalten.

Fp : >250 °C. **¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm)**: 10.3 (d, 1H, NH=), 8.48 (d, 1H, =CH), 7.94 (s, br, 2H, OH), 6.81 (d, 2H, Aromaten-CH), 6.61 (t, 1H, Aromaten-CH), 3.05 (t, 8H, TBA-CH₂), 1.55 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.30 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.90 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm)**: –7.01 (1B, B₁), –15.7 (10B, B₂–B₁₁), –18.8 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)**: 3571 (m, OH-Schwingung), 3266 (w, NH=CH-Schwingung), 2962–2874 (s, CH₂/CH₃-Valenz), 2492 (s, BH-Schwingung), 1606 (m, NH-Schwingung), 1485 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1171 (w, C=C-Valenz), 1025 (m, C-N-Deformation), 947 (w, 1,3,5-trisubstituiertes Benzol), 728 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %**: [B₁₂H₁₁NH=CH-C₆H₃(OH)₂]⁻ 278*, 100 %; [2B₁₂H₁₁NH=CH-C₆H₃(OH)₂+TBA]⁻ 798*, 10 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %**: [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.28 Synthese von (3,5-Dihydroxybenzylammonio)-undecahydro-closododecaborat (1⁻) als Tetrabutylammonium-Salz (97d)

Zu einer Lösung aus 0.11 g (0.21 mmol) Schiff-Base **97d-SB** in 50 ml THF wird eine Lösung aus 0.072 g (0.68 mmol) Natriumborhydrid in 10 ml destilliertem Wasser gegeben. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und 20 ml Diethylether werden zugeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. **97d** (0.065 g, 0.12 mmol, 59 %) wird als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Fp: 120–125 °C/195–200 °C. **¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 6.31 (d, 2H, Aromaten-CH), 6.24 (t, 1H, Aromaten-CH), 5.23 (s, br, 2H, NH₂), 3.89 (sext., 2H, NH₂-CH₂), 3.08 (t, 8H, TBA-CH₂), 1.60 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.35 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.96 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 159.2 (Aromaten-C-OH), 138.5 (Aromaten-C), 108.4 (Aromaten-CH), 103.2 (Aromaten-CH), 59.2 (TBA-CH₂), 52.8 (NH₂-CH₂), 24.2 (TBA-CH₂), 20.2 (TBA-CH₂), 13.7 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** –4.24 (1B, B₁), –15.9 (10B, B₂–B₁₁), –17.9 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3460 (m, NH₂-Schwingung), 2962–2876 (s, CH₂/CH₃-Valenz), 2492 (s, BH-Schwingung), 1607 (w, Aromat-C=C-Valenz), 1470 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1381/1167 (m, C=C-Valenz), 1051/1014 (m, R-CH=CH₂), 883 (w, 1,3,5-trisubstituiertes Benzol), 717 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 158*, 3 %; [B₁₂H₁₁NH₂-CH₂-C₆H₃(OH)₂]⁻ 280*, 100 %; [2B₁₂H₁₁NH₃+TBA]⁻ 558*, 7 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.29 Copolykondensation von 97d mit Decafluorbiphenyl zu 98d

In 5 ml DMSO oder DMAc werden unter Stickstoffatmosphäre 30 mg (0.57 mmol) 97d, 19.2 mg (0.57 mmol) Decafluorbiphenyl und 23.8 mg (0.17 mmol) Kaliumcarbonat gelöst und für 19 Stunden bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Diethylether getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet. Das Polymer 98d wird mit quantitativem Umsatz erhalten.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3437 (s, NH₂-Schwingung), 2931 (m, CH₂/CH₃-Valenz), 2506 (s, BH-Schwingung), 1631 (m, Aromat-C=C-Valenz), 1485–1426 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1204/1133 (w, C=C-Valenz), 1054/974 (m, R-CH=CH₂), 880 (w, 1,3,5-trisubstituiertes Benzol), 728 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁]⁻ 141*; starkes Rauschen, bei 450–750 breiter Berg mit Signalen, kein Monomer. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.30 Polykondensation von 97d zu 99d

In 5 ml DMSO oder DMAc werden unter Stickstoffatmosphäre 30 mg (0.57 mmol) 97d und 23.8 mg (0.17 mmol) Kaliumcarbonat gelöst und für 19 Stunden bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Diethylether getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet. Das Polymer 99d wird mit quantitativem Umsatz erhalten.

MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*; starkes Rauschen, breite Signale, kein Monomer. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.31 Synthese von (2,5-Dihydroxybenzylimino)-undecahydro-closo-dodecaborat (1-) als Natrium-Salz (100a-SB)

Eine Mischung aus 0.85 g (4.19 mmol) deprotoniertem $\text{NaB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ (1:1 Mischung aus $\text{NaB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ **6a** und frisch hergestelltem Natriumethanolat in trockenem Ethanol 16 Stunden rühren, danach das Lösungsmittel entfernen und das deprotonierte $\text{NaB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ im Vakuum trocknen), 1.16 g (8.38 mmol) 2,5-Dihydroxybenzaldehyd und 1.74 g (12.6 mmol) K_2CO_3 wird in 50 ml trockenem Acetonitril 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Von ungelöstem Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Vakuum getrocknet. **100a-SB** (0.69 g, 2.30 mmol, 55 %) wird als dunkelbrauner Schaum erhalten.

Fp : >250 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm)**: 9.91 (s, 1H, NH=), 8.13 (br d, 1H, =CH), 6.54–7.12 (m, br, 3H, Aromaten-CH), 0.0–2.0 (br, 11H, $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$). **$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm)**: –3.98 (1B, B_1), –15.4 (10B, $\text{B}_2\text{–B}_{11}$), –17.7 (1B, B_{12}). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})**: 3501 (w, OH-Schwingung), 3040 (w, NH=CH-Schwingung), 2490 (s, BH-Schwingung), 1623/1484 (m, Aromat-C=C-Valenz), 1280 (m, C-O-Valenz), 1025 (w, C-N-Deformation), 807 (w, 1,2,5-trisubstituiertes Benzol). **MS (ESI negativ, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %**: $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]^-$ 278*, 100 %; $[2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2+\text{Na}]^-$ 579*, 1 %, $[2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2+\text{K}]^-$ 595*, 2 %. **MS (ESI positiv, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %**: $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2+\text{Na}+\text{K}]^+$ 340*, 6 %, $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2+2\text{K}]^+$ 356*, 35 %, $[2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2+3\text{K}]^+$ 673*, 2 %.

6.2.32 Synthese von (2,5-Dihydroxybenzylammonio)-undecahydro-closo-dodecaborat (1-) als Natrium-Salz (100a)

Zu einer Lösung aus 0.25 g (0.83 mmol) Schiff-Base 100a-SB in 30 ml THF wird eine Lösung aus 0.10 g (2.64 mmol) Natriumborhydrid in 5 ml destilliertem Wasser gegeben. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit Methanol gereinigt. 100a (0.08 g, 0.26 mmol, 32 %) wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Fp: >250 °C. **¹H-NMR (CD₃OD) δ (ppm):** 6.62 (s, 3H, Aromaten-CH), 3.91 (s, 2H, NH₂-CH₂), 0.0–2.5 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (CD₃OH) δ (ppm):** 151.3 (Aromaten-C-OH), 149.9 (Aromaten-C-OH), 123.9 (Aromaten-C), 117.9 (Aromaten-CH), 117.0 (Aromaten-CH), 116.8 (Aromaten-CH), 52.0 (NH₂-CH₂). **¹¹B-NMR (CD₃OH) δ (ppm):** –4.31 (1B, B₁), –16.0 (11B, B₂–B₁₁), –18.2 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3571 (m, OH-Schwingung), 3220 (m, NH₂-Schwingung), 2505 (s, BH-Schwingung), 1623/1510 (m, Aromat-C=C-Valenz), 1238 (m, C-O-Valenz), 1033 (w, C-N-Deformation), 816 (w, 1,2,5-trisubstituiertes Benzol). **MS (ESI negativ, LM CH₃OH) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH₂-CH₂-C₆H₃(OH)₂]⁻ 280*, 100 %; [2B₁₂H₁₁NH₂-CH₂-C₆H₃(OH)₂+Na]⁻ 583*, 29 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃OH) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH₂-CH₂-C₆H₃(OH)₂+2Na]⁺ 326*, 86 %; [B₁₂H₁₁NH₂-CH₂-C₆H₃(OH)₂+Na+K]⁺ 342*, 17 %.

6.2.33 Copolykondensation von 100a mit Decafluorbiphenyl zu 101a

In 5 ml DMSO oder DMAc werden unter Stickstoffatmosphäre 52.3 mg (0.17 mmol) 100a, 58.9 mg (0.17 mmol) Decafluorbiphenyl und 57.0 mg (0.41 mmol) Kaliumcarbonat gelöst und für 19 Stunden bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Diethylether getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet. Das Polymer 101a wird mit quantitativem Umsatz erhalten.

MS (ESI negativ, LM CH₃OH) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁]⁻ 141*, 6 %; []³⁻ 236*, 100 %; []⁻ 330, 20 %; []⁻ 472*, 14 %; [K⁺+472-H]⁻ 510*, 67 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃OH) m/z, rel. Int. %:** kein Natrium zu sehen.

6.2.34 Polykondensation von 100a zu 102a

In 5 ml DMSO oder DMAc werden unter Stickstoffatmosphäre 52.3 mg (0.17 mmol) 100a und 57.0 mg (0.41 mmol) Kaliumcarbonat gelöst und für 19 Stunden bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Diethylether getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet. Das Polymer 102a wird mit quantitativem Umsatz erhalten.

MS (ESI negativ, LM CH₃OH) m/z, rel. Int. %: starkes Rauschen, kein Monomer. **MS (ESI positiv, LM CH₃OH) m/z, rel. Int. %:** kein Natrium zu sehen.

6.2.35 Synthese der (Di-(5-Norbornen-2-methoxy)benzylimino)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborate (1-) als Tetrabutylammonium-Salze (103d-SB & 104d-SB)

Zu einer rührenden Lösung aus 0.317 g (0.792 mmol) TBAB₁₂H₁₁NH₃ **6d** und 0.303 g (0.865 mmol) Di-(5-Norbornen-2-methoxy)benzaldehyd in 20 ml Dichlormethan werden 10 Tropfen einer 10 %-igen wässrigen NaOH-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, das Filtrat einrotiert und das Produkt unter vermindertem Druck getrocknet.

Produkt	Ausbeute	Farbe
<u>103d-SB</u>	0.569 g (0.777 mmol, 98 %)	weiß-gelber Feststoff
<u>104d-SB</u>	0.540 g (0.737 mmol, 93 %)	gelblicher Feststoff

(3,5-Di-(5-Norbornen-2-methoxy)benzylimino)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (103d-SB)

Fp: 100–105 °C. **¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 9.87 (t, 0.5H), 8.62 (dm, 0.5H), 7.02 (m, 1H), 6.97 (m, 1H), 6.73 (m, 1H), 6.17 (m, 2H), 5.95 (dd, 1H), 4.73 (dm, 0.5H), 4.09 (td, 1H), 3.94 (td, 1H), 3.75 (td, 1.5H), 3.60 (td, 1.5H), 3.04 (t, 8H, TBA-CH₂), 2.99 (br s, 1H), 2.83 (br s, 2.5H), 2.56 (br s, 2H), 1.60 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.40 (m, 5H), 1.33 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.97 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.63 (dm, 3H), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 193.7, 162.2, 138.9, 138.3, 137.6, 133.4, 108.8, 108.7, 73.9, 73.3, 59.7 (TBA-CH₂), 50.3, 46.0, 45.2, 44.9, 43.5, 42.9, 39.8, 39.5, 30.5, 29.9, 24.6 (TBA-CH₂), 20.6 (TBA-CH₂), 14.1 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** –3.78 (1B, B₁), –15.2 (11B, B₂–B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2955 (s, CH₂/CH₃-Valenz), 2484 (s, BH-Schwingung), 1652/1602 (m, NH-Schwingung), 1456 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1160 (m, C=C-Valenz), 1049 (m, R-CH=CH₂), 833 (w, 1,4-disubstituiertes Benzol), 719 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH=CH-C₆H₃-(O-CH₂-Norbornen)₂]⁻ 490*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

(2,5-Di-(5-Norbornen-2-methoxy)benzylimino)-undecahydro-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (**104d-SB**)

¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm): 10.99 (br d, 1H, NH=CH), 8.53 (d, 1H, NH=CH), 6.96–7.26 (br m, 3H, Aromaten-CH), 5.95–6.24 (br m, 4H, Norbornen-CH), 3.64–4.14 (br m, 6H, Norbornen-CH), 3.08 (t, 8H, TBA-CH₂), 2.84 (br s, 4H, Norbornen-CH), 1.80 (m, 4H, Norbornen-CH), 1.58 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.38 (m, 22H, TBA-CH₂/Norbornen-CH), 0.96 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.63 (dm, 3H, Norbornen-CH), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 170.2, 167.5, 156.3, 154.6, 138.0, 127.7, 126.9, 117.0, 114.1, 75.3, 62.1, 61.6, 59.7 (TBA-CH₂), 46.1, 44.2, 43.8, 43.7, 39.9, 39.7, 30.7, 30.6, 24.7 (TBA-CH₂), 20.7 (TBA-CH₂), 15.0, 13.4 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** –4.04 (1B, B₁), –15.1 (11B, B₂–B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 2957 (s, CH₂/CH₃-Valenz), 2486 (s, BH-Schwingung), 1654/1604 (m, NH-Schwingung), 1460 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1164 (m, C=C-Valenz), 1043 (m, R-CH=CH₂), 837 (w, 1,4-disubstituiertes Benzol), 723 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH=CH-C₆H₃-(O-CH₂-Norbornen)₂]⁻ 490*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.36 Synthese der (Di-(5-Norbornen-2-methoxy)ammonio)-undecahydro-*closo*-dodecaborate (1-) als Tetrabutylammonium-Salze (103d & 104d)

Zu einer Lösung aus 0.50 g (0.68 mmol) Schiff-Base 103d-SB/104d-SB in 30 ml THF wird eine Lösung aus 4 Äquivalenten Natriumborhydrid in 10 ml destilliertem Wasser gegeben. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und 100 ml Diethylether werden zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Produkt	Ausbeute	Farbe
<u>103d</u>	0.254 g, (0.346 mmol, 51 %)	hellgelber Feststoff
<u>104d</u>	0.224 g (0.305 mmol, 45 %)	gelber Feststoff

(3,5-Di-(5-Norbornen-2-methoxy)ammonio)-undecahydro-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (103d)

Fp: 42 °C (Polymerisation). **¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 6.12 (br m, 2H), 5.32 (br s, 0.5H), 3.76 (br m, 2H), 3.08 (t, 8H, TBA-CH₂), 2.97 (br s, 0.5H), 2.82 (br s, 0.5H), 2.53 (m, 1H), 1.60 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.35 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.96 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 161.8, 138.8, 138.2, 137.7, 133.5, 108.6, 102.5, 73.7, 73.0, 59.7 (TBA-CH₂), 53.4, 50.4, 46.1, 45.2, 45.0, 43.5, 42.9, 40.7, 39.8, 39.5, 31.9, 30.6, 30.0, 24.7 (TBA-CH₂), 20.7 (TBA-CH₂), 14.2 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** –4.45/–6.92 (1B, B₁), –15.2 (5B, B₂–B₆), –15.8 (5B, B₇–B₁₁), –17.9 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3212 (w, NH₂-Schwingung), 2962–2874 (m, CH₂-Valenz), 2486 (s, BH-Schwingung), 1599 (m), 1471 (m, CH₂-Deformation), 1153 (m, C=C-Valenz), 1052/1009 (m, R-CH=CH₂), 882 (w, trisubstituiertes Benzol), 718 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₂]²⁻ 71, 5 %; [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ 158*, 6 %; [B₁₂H₁₂+TBA]⁻ 384*, 7 %; [B₁₂H₁₁NH₂-CH₂-C₆H₃-(O-CH₂-Norbornen)₂]⁻ 492*, 100 %; [B₁₂H₁₁NH₂-CH₂-C₆H₃-(O-CH₂-Norbornen)₂+OH]⁻ 506*, 8 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

(2,5-Di-(5-Norbornen-2-methoxy)ammonio)-undecahydro-*c/oso*-dodecaborat
(1-) als Tetrabutylammonium-Salz (**104d**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm): 6.94–7.24 (br m, 3H, Aromaten-CH), 5.93–6.22 (br m, 4H, Norbornen-CH), 3.62–4.12 (br m, 6H, Norbornen-CH), 3.08 (t, 8H, TBA- CH_2), 2.86 (br s, 4H, Norbornen-CH), 1.82 (m, 4H, Norbornen-CH), 1.59 (m, 8H, TBA- CH_2), 1.36 (m, 22H, TBA- CH_2 /Norbornen-CH), 0.96 (t, 12H, TBA- CH_3), 0.63 (dm, 3H, Norbornen-CH), 0.0–2.0 (br, 11H, $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 167.9, 155.0, 138.4, 128.1, 127.3, 117.4, 114.5, 75.7, 62.5, 62.0, 59.5 (TBA- CH_2), 46.5, 44.6, 44.2, 44.1, 40.3, 40.1, 31.1, 31.0, 24.5 (TBA- CH_2), 20.5 (TBA- CH_2), 15.4, 14.0 (TBA- CH_3). **$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** –4.13 (1B, B_1), –15.9 (10B, $\text{B}_2\text{--B}_{11}$), –18.1 (1B, B_{12}). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):** 3216 (w, NH_2 -Schwingung), 2966–2880 (m, CH_2 -Valenz), 2490 (s, BH-Schwingung), 1603 (m), 1475 (m, CH_2 -Deformation), 1157 (m, C=C-Valenz), 1056/1013 (m, R- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 886 (w, trisubstituiertes Benzol), 724 (w, CH_2 -Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** [$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(O-CH}_2\text{-Norbornen)}_2$] $^-$ 492*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA] $^+$ 242, 100 %.

6.2.37 Synthese von (Di(5-Norbornen-2-methyl)sulfonio)-undecahydro-closo-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (109c)

Eine Suspension aus 1.00 g (3.10 mmol) $\text{TMA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$ **5c** und 0.124 g (3.10 mmol) NaOH in 50 ml Wasser wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt. Zu einer Suspension von 0.50 g (1.45 mmol) $\text{TMA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SNa}$ in 20 ml Acetonitril wird 1.22 g (21.8 mmol) gepulvertes KOH und 0.87 g (4.65 mmol) 5-Norbornen-2-methylbromid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene KBr und unreactiertes KOH werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Dieser wird abdekantiert, der verbleibende Feststoff wird in wenig Acetonitril gelöst und in Diethylether eingetropft. **109c** (0.214 g, 0.464 mmol, 32 %) wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Fp: 270–275 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 6.24 (s, 0.5H), 6.12 (s, 1H), 6.00 (s, 0.5H), 3.11 (s, 12H, TMA- CH_3), 2.85 (s, 2H), 2.69 (s, 1H), 2.23 (br s, 3H), 1.84 (br s, 2H), 1.36 (br s, 5H), 0.62 (d, 1H), 0.0–2.0 (br, 11H, $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 139.5, 139.2, 137.9, 137.8, 137.0, 136.9, 132.3, 56.2 (TMA- CH_3), 50.3, 50.0, 49.6, 49.5, 49.0, 48.9, 48.8, 46.8, 46.7, 46.3, 46.2, 45.7, 45.6, 43.7, 42.9, 42.7, 37.6, 37.3, 36.9, 36.8, 34.1, 33.6, 33.5, 33.2, 33.0. **$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** –6.09 (1B, B_1), –14.5/–15.5 (10B, $\text{B}_2\text{–B}_{11}$), –17.6 (1B, B_{12}). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):** 3038–2870 (m, CH_3 -Valenz), 2486 (s, BH-Schwingung), 1486 (m, CH_3 -Deformation), 1047/950 (m, R- $\text{CH}=\text{CH}_2$). **MS (ESI negativ, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** [$\text{B}_{12}\text{H}_{11}$] $^-$ 141*, 18 %; [$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}-(\text{CH}_2\text{-Norbornen})_2$] $^-$ 387*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA] $^+$ 74, 100 %; [$2\text{TMA}+\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}-(\text{CH}_2\text{-Norbornen})_2$] $^+$ 535*, 37 %.

6.2.38 Synthese von (Di(5-Norbornen-2-methyl)ammonio)-undecahydro-closo-dodecaborat (1-) als Tetramethylammonium-Salz (110c)

2.00 g (8.62 mmol) $\text{TMAB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ **6c** werden in 50 ml trockenem Acetonitril gelöst. Dazu werden 7.26 g (129 mmol) gepulvertes KOH gegeben. Zu dieser Lösung werden 6.00 g (32.1 mmol) 5-Norbornen-2-methylbromid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene KBr wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird 16 Stunden in Diethylether gerührt. Dieser wird abdekantiert, der verbleibende Feststoff wird in wenig Acetonitril gelöst und in ca. 100 ml Diethylether eingetropt. Es wird **110c** (1.266 g, 2.85 mmol, 33 %) als beigefarbener Feststoff erhalten.

Fp: 295 °C (Zersetzung oder Polymerisation). **$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 6.22 (s, 0.5H), 6.11 (m, 2H), 5.98 (s, 0.5H), 3.45 (br s, 1H), 3.10 (s, 12H, TMA- CH_3), 2.85 (br s, 3H), 2.69 (s, 1H), 2.57 (s, 1H), 2.31 (br s, 2H), 1.33 (br s, 6H), 1.16 (br s, 2H), 0.98 (m, 1H), 0.0–2.0 (br, 11H, $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 139.4, 139.2, 138.9, 138.8, 138.0, 137.8, 137.0, 136.8, 136.6, 132.6, 132.5, 62.7, 62.6, 62.5, 62.3, 62.1, 61.9, 61.8, 56.1 (TMA- CH_3), 50.4, 50.1, 45.9, 45.8, 45.7, 45.6, 45.4, 45.3, 45.1, 45.0, 44.9, 43.6, 43.3, 42.8, 42.6, 42.5, 42.4, 37.6, 37.4, 37.2, 37.0, 36.8, 36.7, 32.1, 32.0, 31.8, 31.7. **$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** -0.72 (1B, B_1), -16.0 (11B, $\text{B}_2\text{--B}_{12}$). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):** 3251 (w, NH_2 -Schwingung), 3030–2870 (w, CH_3 -Valenz), 2492 (s, BH-Schwingung), 1623 (m, NH-Schwingung), 1486 (m, CH_3 -Deformation), 1051/950 (m, R- $\text{CH}=\text{CH}_2$). **MS (ESI negativ, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** [$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{-Norbornen})_2$]⁻ 370*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** [TMA]⁺ 74, 100 %; [2TMA+ $\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{-Norbornen})_2$]⁺ 518*, 34 %.

6.2.39 Synthese der (5-Norbornen-2-methoxybenzylimino)-undecahydro-*closo*-dodecaborate (1–) als Tetrabutylammonium-Salze (**115-SB** & **116-SB**)

Zu einer rührenden Lösung aus 1.48 g (3.70 mmol) $\text{TBAB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ **6d** und 0.933 g (4.09 mmol) 5-Norbornen-2-methoxybenzaldehyd in 20 ml Dichlormethan werden 10 Tropfen einer 10 %-igen wässrigen NaOH-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat einrotiert. Das so erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 , 6:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$).

Produkt	Ausbeute	Farbe
115d-SB	0.90 g (1.47 mmol, 40 %)	gelber fester Schaum
116d-SB	0.81 g (1.32 mmol, 36 %)	gelber Feststoff

(*p*-5-Norbornen-2-methoxybenzylimino)-undecahydro-*closo*-dodecaborat (1–) als Tetrabutylammonium-Salz (**115d-SB**)

Fp: 68–70 °C. **$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 9.95 (br d, 0.5H), 9.85 (d, 1H), 8.55 (ds, 1H), 7.85 (br m, 3H), 7.05 (t, 3.5H), 6.19 (dd, 1H), 6.14 (br s, 1H), 5.95 (dd, 1H), 3.91 (br m, 4.5H), 3.08 (t, 8H, TBA- CH_2), 2.99 (br s, 1H), 2.83 (br s, 2H), 2.56 (br m, 2H), 1.60 (m, 8H, TBA- CH_2), 1.40 (m, 5H), 1.33 (sext., 8H, TBA- CH_2), 0.96 (t, 12H, TBA- CH_3), 0.64 (dsext., 2H), 0.0–2.0 (br, 11H, $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 169.7, 166.6, 139.0, 138.3, 138.1, 137.6, 134.6, 133.4, 116.8, 116.7, 115.5, 115.4, 74.2, 73.6, 59.7 (TBA- CH_2), 50.3, 46.0, 45.1, 44.9, 43.5, 42.9, 39.6, 39.3, 30.5, 29.9, 24.7 (TBA- CH_2), 20.7 (TBA- CH_2), 14.2 (TBA- CH_3). **$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** –3.84 (1B, B_1), –15.2 (11B, $\text{B}_2\text{–B}_{12}$). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):** 2962–2874 (s, CH_2/CH_3 -Valenz), 2486 (s, BH-Schwingung), 1645/1600 (m, NH-Schwingung), 1513 (m, C-O-Schwingung), 1471 (m, CH_2/CH_3 -Deformation), 1264 (m, C=C-Valenz), 1046/1013 (m, R- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 840 (w, 1,4-disubstituiertes Benzol), 717 (w, CH_2 -Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** [$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{-Norbornen}]^-$ 368*, 100 %;

$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Norboren})_2]^-$ 595*, 8 %; $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Norboren})_2+\text{OH}]^-$ 611*, 4 %. **MS (ESI positiv, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** $[\text{TBA}]^+$ 242, 100 %; $[\text{2TBA}+\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Norboren}]^+$ 853*, 16 %.

(*m*-5-Norboren-2-methoxybenzylimino)-undecahydro-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (**116d-SB**)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm): 9.95 (br d, 1H, $\text{NH}=\text{CH}$), 8.68 (d, 1H, $\text{NH}=\text{CH}$), 7.24–7.47 (m, 4H, Aromaten-CH), 5.94–6.22 (br m, 2H, Norboren-CH), 3.63–4.13 (br m, 2H, Norboren-CH), 3.08 (t, 8H, TBA- CH_2), 2.99 (br s, 1H, Norboren-CH), 2.83 (br s, 2H, Norboren-CH), 1.60 (m, 8H, TBA- CH_2), 1.35 (m, 11H, TBA- CH_2 /Norboren-CH), 0.96 (t, 12H, TBA- CH_3), 0.64 (dq, 2H, Norboren-CH), 0.0–2.0 (br, 11H, $\text{B}_{12}\text{H}_{11}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** 171.2, 161.2, 138.9, 138.3, 137.6, 133.5, 132.0, 125.6, 124.5, 115.2, 115.1, 74.1, 73.5, 59.7 (TBA- CH_2), 50.4, 46.1, 45.2, 45.0, 43.5, 42.9, 39.7, 39.4, 30.6, 30.0, 24.7 (TBA- CH_2), 20.7 (TBA- CH_2), 14.2 (TBA- CH_3). **$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm):** –3.78 (1B, B_1), –15.1 (11B, B_2-B_{12}). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):** 2962–2874 (s, CH_2/CH_3 -Valenz), 2486 (s, BH-Schwingung), 1645/1600 (m, NH-Schwingung), 1513 (m, C-O-Schwingung), 1471 (m, CH_2/CH_3 -Deformation), 1264 (m, C=C-Valenz), 1046/1013 (m, R- $\text{CH}=\text{CH}_2$), 840 (w, 1,4-disubstituiertes Benzol), 717 (w, CH_2 -Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Norboren}]^-$ 368*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH_3CN) m/z, rel. Int. %:** $[\text{TBA}]^+$ 242, 100 %.

6.2.40 Synthese der (5-Norbornen-2-methoxybenzylammonio)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborate (1-) als Tetrabutylammonium-Salze (115d & 116d)

Zu einer Lösung aus 0.90 g (1.47 mmol) Schiff-Base 115d-SB/116d-SB in 50 ml THF wird eine Lösung aus 4 Äquivalenten Natriumborhydrid in 10 ml destilliertem Wasser gegeben. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und 100 ml Diethylether werden zugeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Produkt	Ausbeute	Farbe
<u>115d</u>	0.506 g (0.826 mmol, 56 %)	weißer fester Schaum
<u>116d</u>	0.479 g (0.782 mmol, 53 %)	leicht gelblicher Feststoff

(*p*-5-Norbornen-2-methoxybenzylammonio)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (115d)

Fp: 65–68 °C. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 7.29 (dd, 2H), 6.84 (t, 2H), 6.56 (br s, 1H), 6.15 (br m, 1H), 5.94 (m, 1H), 3.84 (br m, 3H), 3.49 (t, 1H), 3.16 (t, 8H, TBA-CH₂), 2.94 (br s, 1H), 2.82 (br s, 1H), 1.86 (m, 2H), 1.57 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.31 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.93 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.57 (dq, 2H), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 158.2, 137.3, 136.8, 136.2, 132.1, 130.5, 127.7, 113.9, 71.6, 71.1, 57.6 (TBA-CH₂), 50.9, 48.9, 44.7, 43.4, 43.2, 41.7, 41.1, 40.6, 38.2, 37.8, 30.7, 29.1, 28.7, 23.1 (TBA-CH₂), 19.2 (TBA-CH₂), 13.5 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** –3.43 (1B, B₁), –16.1 (11B, B₂–B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3199 (w, NH₂-Schwingung), 2962–2873 (m, CH₂-Valenz), 2488 (s, BH-Schwingung), 1613/1515 (m, NH-Schwingung), 1470 (m, CH₂-Deformation), 1381/1305 (w, C-O-Schwingung), 1247/1178 (m, C=C-Valenz), 1049/1007 (m, R-CH=CH₂), 877/834 (w, trisubstituiertes Benzol), 716 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH₂-CH₂-C₆H₄-O-CH₂-Norbornen]⁻ 370*, 100 %; [B₁₂H₁₁(NH₂-CH₂-C₆H₄-O-CH₂-

Norbornan)₂]⁻ 599*, 6 %; [B₁₂H₁₁(NH₂-CH₂-C₆H₄-O-CH₂-Norbornen)₂+OH]⁻ 613*, 5 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

(*m*-5-Norbornen-2-methoxybenzylammonio)-undecahydro-*c*-*closo*-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (**116d**)

¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm): 6.89–7.26 (m, 4H, Aromaten-CH), 5.94–6.14 (br m, 2H, Norbornen-CH), 5.29 (br s, 2H, NH₂), 3.56–4.53 (br m, 2H, Norbornen-CH), 3.08 (t, 8H, TBA-CH₂), 2.99 (br s, 1H, Norbornen-CH), 2.83 (br s, 2H, Norbornen-CH), 1.60 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.33 (m, 13H, TBA-CH₂/Norbornen-CH/CH₂), 0.97 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.62 (dq, 2H, Norbornen-CH), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (DMSO) δ (ppm):** 160.6, 138.8, 138.2, 138.0, 137.7, 133.5, 131.0, 130.9, 122.5, 122.4, 116.3, 116.2, 116.0, 73.6, 72.9, 65.0, 59.7 (TBA-CH₂), 53.3, 50.4, 46.1, 45.2, 45.0, 43.5, 42.9, 39.8, 39.5, 31.0, 30.6, 30.0, 24.7 (TBA-CH₂), 20.7 (TBA-CH₂), 14.2 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (DMSO) δ (ppm):** -4.25 (1B, B₁), -15.9 (11B, B₂–B₁₁), -17.8 (1B, B₁₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3199 (w, NH₂-Schwingung), 2962–2873 (m, CH₂-Valenz), 2488 (s, BH-Schwingung), 1613/1515 (m, NH-Schwingung), 1470 (m, CH₂-Deformation), 1381/1305 (w, C-O-Schwingung), 1247/1178 (m, C=C-Valenz), 1049/1007 (m, R-CH=CH₂), 877/834 (w, trisubstituiertes Benzol), 716 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH₂-CH₂-C₆H₄-O-CH₂-Norbornen]⁻ 370*, 100 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.41 ROM Polymerisation von 115d & 116d zu 117d & 118d

100 mg (0.163 mmol) 115d/116d werden in 2 ml Chloroform gelöst, eventuell von unlöslichem Feststoff abfiltriert und in eine Glaspetrischale von ca. 4 cm Durchmesser gegeben. Zu dieser Lösung werden 1.43 mg (1.68 μ mol) Grubbs Katalysator 2. Generation in 1 ml Chloroform gelöst zur Monomerlösung gegeben und durch Umschwenken gemischt. Die Glaspetrischale wird auf einer Heizplatte, abgedeckt durch eine Glasglocke, mehrere Stunden auf ca. 40 °C erhitzt, bis der Film fest wird. Danach wird die Glasglocke abgenommen und es wird auf 75 °C erhitzt bis alles Lösungsmittel verdampft ist. Es entstehen nach quantitativem Umsatz in Aceton, Acetonitril, Dichlormethan und DMSO quellende Polymere 117d/118d mit einem Aussehen von gelblich leicht trüben durchsichtigen Filmen.

6.2.42 ROM Copolymerisation von 115d & 116d mit Dicyclopentadien zu 119d & 120d

50 mg (0.082 mmol) 115d/116d werden in 2 ml Chloroform gelöst, eventuell von unlöslichem Feststoff abfiltriert und in eine Glaspetrischale von ca. 4 cm Durchmesser gegeben. Zu dieser Lösung werden 22 μ l (21.6 mg, 0.163 mmol) Dicyclopentadien pipettiert. 1.70 mg (1.63 μ mol) Grubbs Katalysator 2. Generation werden in 1 ml Chloroform gelöst zur Monomerlösung gegeben und durch Umschwenken gemischt. Die Glaspetrischale wird auf einer Heizplatte, abgedeckt durch eine Glasglocke, mehrere Stunden auf ca. 40 °C erhitzt, bis der Film fest wird. Danach wird die Glasglocke abgenommen und es wird auf 75 °C erhitzt bis alles Lösungsmittel verdampft ist. Es entstehen nach quantitativem Umsatz in Aceton, Acetonitril, Dichlormethan und DMSO quellende Polymere 119d/120d als gelblich klar durchsichtige Filme.

119d: DSC (Heizrate: 10 °C pro Minute): bei 1. Aufheizen exothermer Peak bei 150 °C. **TGA (Heizrate: 2 °C pro Minute):** 240–300 °C Gewichtsverlust von 6 %, 480–620 °C Gewichtsverlust von 26 %. **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3433 (s, NH₂-Schwingung), 2923–2852 (m, CH₂-Valenz), 2488 (m, BH-Schwingung), 1623/1514 (m, NH-Schwingung), 1464 (m, CH₂-Deformation), 1384 (w, C-O-Schwingung), 1250/1175 (w, C=C-Valenz), 1050/1012 (w, R-CH=CH₂), 882/811 (w, trisubstituiertes Benzol), 715 (w, CH₂-Rocking).

6.2.43 Synthese von (Benzyl(5-Norbornen-2-methyl)ammonio)-undeca-hydro-closo-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (122d)

1.00 g (2.04 mmol) TBAB₁₂H₁₁NH₂Benzyl **121d** werden in 50 ml trockenem Acetonitril gelöst. Dazu werden 1.72 g (30.6 mmol) gepulvertes KOH gegeben. Zu dieser Lösung werden 0.80 g (4.28 mmol) 5-Norbornen-2-methylbromid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff (KBr und restliches KOH) wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in wenig Acetonitril gelöst und in ca. 100 ml Diethylether eingetropft. Es wird **122d** (0.61 g, 1.02 mmol, 48 %) als gelblicher zäher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm): 7.41 (m, 4H, Aromaten-CH), 5.91 (s, 1H), 4.79 (s, 0.5H), 4.72 (s, 0.5H), 4.50 (t, 2H, CH₂), 3.59 (s, 1H), 3.09 (t, 8H, TBA-CH₂), 2.60 (s, 1H), 1.84 (s, 2H, Benzyl-CH₂), 1.80 (m, 1H), 1.60 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.35 (sext., 8H, TBA-CH₂), 0.96 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁).
¹³C-NMR (CD₃CN) δ (ppm): 137.5 (Norbornen-CH=), 131.0 (Norbornen-CH=), 129.8 (Aromaten-CH), 101.0 (Aromaten-C), 82.0 (Aromaten-CH), 62.2 (NH-CH₂-Norbornen), 59.2 (TBA-CH₂), 50.0 (*endo*-Norbornen-CH₂), 45.1 (*exo*-Norbornen-CH₂), 44.0 (*endo*-Norbornen-CH), 43.6 (*exo*-Norbornen-CH), 42.9 (*endo*-Norbornen-CH), 42.0 (*exo*-Norbornen-CH), 37.4 (*endo*-Norbornen-CH), 31.2 (Benzyl-CH₂), 25.5 (*exo*-Norbornen-CH), 24.2 (TBA-CH₂), 22.5 (*exo*-Norbornen-CH₂), 21.4 (*endo*-Norbornen-CH₂), 20.2 (TBA-CH₂), 13.7 (TBA-CH₃).
¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm): –0.70 (1B, B₁), –15.9/–17.0 (10B, B₂–B₁₁), –19.6 (1B, B₁₂).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3441 (w, NH-Schwingung), 2964–2874 (m, CH₂-Valenz), 2493 (s, BH-Schwingung), 1676 (s, NH-Deformation), 1470 (m, CH₂-Deformation), 1387 (m, C=C-Valenz), 1049 (m, R-CH=CH₂), 885 (w, monosubstituiertes Benzol), 725 (w, CH₂-Rocking).
MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [B₁₂H₁₁NH(CH₂-C₆H₅)(CH₂-Norbornen)]⁻ 354*, 100 %.
MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %: [TBA]⁺ 242, 100 %.

6.2.44 ROM Copolymerisation von 122d mit Dicyclopentadien zu 124d

50 mg (0.084 mmol) 122d werden in 2 ml Chloroform gelöst, eventuell von unlöslichem Feststoff abfiltriert und in eine Glaspetrischale von ca. 4 cm Durchmesser gegeben. Zu dieser Lösung werden 22.5 μl (22.2 mg, 0.168 mmol) Dicyclopentadien pipettiert. 1.43 mg (1.68 μmol) Grubbs Katalysator 2. Generation werden in 1 ml Chloroform gelöst zur Monomerlösung gegeben und durch Umschwenken gemischt. Die Glaspetrischale wird auf einer Heizplatte, abgedeckt durch eine Glasglocke, mehrere Stunden auf ca. 40 °C erhitzt, bis der Film fest wird. Danach wird die Glasglocke abgenommen und es wird auf 75 °C erhitzt bis alles Lösungsmittel verdampft ist. Es entsteht nach quantitativem Umsatz ein in Aceton, Acetonitril, Dichlormethan und DMSO quellendes Polymer 124d.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3431 (s, NH-Schwingung), 3051–2922 (m, CH_2 -Valenz), 2485 (s, BH-Schwingung), 1646 (s, NH-Deformation), 1456 (m, CH_2 -Deformation), 1386 (m, C=C-Valenz), 1047/977 (m, R-CH=CH₂), 882 (w, monosubstituiertes Benzol), 700 (w, CH_2 -Rocking).

6.2.45 Nonafluorbutansulfonylamidoundecahydro-*c/oso*-dodecaborat (1–) als Tetrabutylammonium-Salz (125d) nach Methode a

1.00 g (2.50 mmol) TBAB₁₂H₁₁NH₃ **6d** und 0.450 ml (0.788 g, 2.61 mmol) Nonafluorbutansulfonylfluorid werden in 40 ml Aceton suspendiert und fünf Minuten bei 0–4 °C gerührt. 0.0528 g (0.382 mmol) K₂CO₃ in 5 ml Wasser werden zu der Reaktionsmischung gegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Aceton wird abgezogen um einen weißen Feststoff zu erhalten. Durch Umkristallisation aus wenig Ethanol wird **125d** (1.34 g, 1.96 mmol, 78 %) als weiße Kristalle erhalten.

Fp: 188–192 °C. **¹H-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 5.16 (s, br, 2H, NH₂), 3.09 (t, 8H, TBA-CH₂), 1.59 (m, 8H, TBA-CH₂), 1.34 (st, 8H, TBA-CH₂), 0.96 (t, 12H, TBA-CH₃), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹³C-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** 59.8 (TBA-CH₂), 24.7 (TBA-CH₂), 20.8 (TBA-CH₂), 14.3 (TBA-CH₃). **¹¹B-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** –6.83 (1B, B₁), –15.7 (10B, B₂–B₁₂), –18.8 (1B, B₁₂). **¹⁹F-NMR (CD₃CN) δ (ppm):** –82.9 (t, 3F, CF₃), –116.8 (t, 2F, CF₂), –123.4 (m, 2F, CF₂), –127.7 (m, 2F, CF₂). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{–1}):** 3229 (m, br, NH₂-Valenz), 2959/2874 (s, CH₂/CH₃-Valenz), 2492 (s, BH-Schwingung), 1610 (w, br, NH₂-Deformation), 1480/1477 (m, CH₂/CH₃-Deformation), 1400/1140 (m, R-SO₂-N-Schwingung), 1278–1219 (s, CF-Schwingung), 1060 (m, S=O-Schwingung), 740 (w, CH₂-Rocking). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [B₁₂H₁₁NH₃][–] 158*, 47 %; [NH₂-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃][–] 299, 100 %; [2B₁₂H₁₁NH₃+TBA][–] 558*, 8 %; [2NH₂-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃+TBA][–] 840, 39 %. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %; [NH₂-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₃+2TBA]⁺ 783, 2 %.

6.2.46 Umsetzung von Nafion 1 mit $B_{12}H_{11}NH_3$ 6 zu 127

1.00 g (0.909 mmol) Nafion 1 werden in trockenem Diethylether in Stickstoffatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.268 g (1.09 mmol) Brenzcatechyl-phosphortrichlorid in trockenem Diethylether gelöst zugegeben. Die Apparatur wird mit Stickstoff gespült und es wird 16 Stunden zum Sieden erhitzt (Kontrolle mittels Blasenähler ob alles HCl vertrieben wurde). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das in quantitativer Ausbeute erhaltene Produkt ChlorsulfonylNafion 126 wird ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

ChlorsulfonylNafion 126 und $[B_{12}H_{11}NH_2Na]^-$ (hergestellt durch quantitativen Umsatz von 1:1 $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ 6 zu Natriumethanolat in trockenem Ethanol, 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und vom Lösungsmittel befreit) werden in 20 ml trockenem DMSO unter Stickstoffatmosphäre 2 Tage gerührt. Vom Lösungsmittel wird im Vakuum befreit und der Rückstand wird in Diethylether gerührt. Das Produkt 127d/a wird mit quantitativem Umsatz erhalten.

Produkt	<u>126</u>	$[B_{12}H_{11}NH_2Na]^-$	Ausbeute	Farbe
<u>127d</u>	0.796 g (0.559 mmol)	NBu ₄ -Salz: 0.236 g (0.559 mmol)	quantitativ	brauner Feststoff
<u>127a</u>	1.00 g (0.909 mmol)	Na-Salz: 0.184 g (0.909 mmol)	quantitativ	leicht beige Feststoff/ Film

2-[1-[Difluor[(trifluorethenyl)oxy]methyl]-1,2,2,2-tetrafluorethoxy]-1,1,2,2-tetrafluorethansulfonylamidoundecahydro-*c*-*clo*so-dodecaborat (1-) als Tetrabutylammonium-Salz (127d)

DSC (Heizrate: 10 °C pro Minute): bei 1. Aufheizen endotherme Peaks bei 70 °C und 140 °C. **TGA (Heizrate: 2 °C pro Minute):** 260–350 °C Gewichtsverlust von 10 %, 350–540 °C Gewichtsverlust von 48 %. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.64 (dm, 4H, Brenzcatechyl) 4.82 (s, br, 30H, NH₂), 3.14 (m, br, 8H, TBA-CH₂), 2.54 (s, DMSO), 1.54 (m, br, 8H, TBA-CH₂), 1.25 (m, br, 8H, TBA-CH₂), 0.90 (t, br, 12H, TBA-CH₃), 0.0-2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹¹B-NMR**

(DMSO) δ (ppm): -1.29 (1B, B₁), -16.4 (11B, B₂–B₁₂). **¹⁹F-NMR (DMSO) δ (ppm):** -81.4 (m, br, 18F, CF₃), -119.6 (m, br, 20F, CF₂), -124.5 (m, br, 38F, CF₂), -146.8 (m, br, 1F, CF). **IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹):** 3436/3036 (m, br, NH₂-Valenz), 2354 (w, BH-Schwingung), 1642 (m, br, NH₂-Deformation), 1166 (m, R-SO₂-N-Schwingung), 990 (s, S=O-Schwingung), 732 (w, CH₂-Rocking), 496 (s). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** sehr viele breite Signale auch über 1000. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

2-[1-[Difluor[(trifluorethenyl)oxy]methyl]-1,2,2,2-tetrafluorethoxy]-1,1,2,2-tetrafluorethansulfonamidoundecahydro-*c/oso*-dodecaborat (1–) als Natrium-Salz (**127a**)

DSC (Heizrate: 10 °C pro Minute): nicht auswertbar. **TGA (Heizrate: 2 °C pro Minute):** 385–510 °C Gewichtsverlust von 82 %. **¹H-NMR (DMSO) δ (ppm):** 6.65 (dm, 1H, Brenzcatechyl), 5.75 (dm, br, 4H, Brenzcatechyl), 3.42 (s, br, 10H, NH₂), 2.82 (s, 10H), 2.54 (s, DMSO), 0.0–2.0 (br, 11H, B₁₂H₁₁). **¹⁹F-NMR (DMSO) δ (ppm):** -81.1 (m, br, 3F, CF₃), -119.4 (m, br, 2F, CF₂), -123.5 (m, 2F, CF₂). **MS (ESI negativ, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** sehr viele breite Signale im Bereich von 1000 bis 1600. **MS (ESI positiv, LM CH₃CN) m/z, rel. Int. %:** [TBA]⁺ 242, 100 %.

7 Literaturverzeichnis

- [1] C. E. Mortimer und U. Müller, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie. Mit Übungsaufgaben.*, Seiten 373/696, Georg Thieme Verlag, 6. Auflage, 1996, ISBN-13: 978-3-134-84306-4.
- [2] http://www.entega.de/das_unternehmen/presse/energiemarkt/img/brennstoffzelle_72dpi.jpg
- [3] <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/brennstoffzelle/brennstoffzelle.htm>
- [4] S. Höller, U. Küter, C. Voigt, *Brennstoffzellen im Unterricht: Grundlagen, Experimente, Arbeitsblätter*, Seiten 20/22, Hydrogeit, 3. Auflage, 2008, ISBN-13: 978-3-937-86313-9.
- [5] <http://www.bauplattform.de/encycloped/technik/images/brennstoffzelle.jpg>
- [6] T. Bürke, R. Wengenmayr, *Erneuerbare Energie: Alternative Energiekonzepte für die Zukunft*, Seiten 113/115, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2. Auflage, 2009, ISBN-13: 978-3-527-40973-0.
- [7] D. P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance (Green Chemistry and Chemical Engineering)*, Seite 108, Crc Pr Inc, 1. Auflage, 2009, ISBN-13: 978-1-439-80664-7.
- [8] A. Gülsen und D. Stolten, *Chemie Ingenieur Technik* **2003**, 75, 1591–1597.
- [9] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*, Springer DE, 2. Auflage, 2013, ISBN 978-3-658-00084-4.
- [10] http://www.biocenter.helsinki.fi/bi/biophys/images/Grotthuss_sm.jpg
- [11] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Seiten 684–686, VCH Verlagsgemeinschaft mbH, Weinheim, 1. Auflage, 1987, ISBN-10: 3-527-25913-9.
- [12] A. F. Hollemann und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Seiten 1018/1019, Walter de Gruyter, 101. Auflage, 1995, ISBN-10: 3-11-012641-9.
- [13] M. Komura, K. Aono, K. Nagasawa and S. Sumimoto, *Chemistry Express* **1987**, 2, 173–178.
- [14] E. Justus, A. Vöge, D. Gabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 33, 5245–5250.
- [15] E. Justus, K. Rischka, J. F. Wishart, K. Werner, and D. Gabel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1918–1923.
- [16] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia and E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 159–167.
- [17] T. Peymann, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1544–1548.
- [18] A. A. Semioshkin, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev, E. G. Balandina and I. V. Bregadze, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 683–686.
- [19] T. Peymann, E. Lork and D. Gabel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1355–1360.
- [20] I. B. Sivaev, A. A. Semioshkin, B. Brellochs, S. Sjöberg and V. I. Bregadze, *Polyhedron* **2000**, 19, 627–632.
- [21] T. Schaffran, A. Burghardt, S. Barnert, R. Peschka-Süss, R. Schubert, M. Winterhalter, and D. Gabel, *Bioconjugate Chem.* **2009**, 20, 2190–2198.

- [22] V. A. Brattsev and J. H. Morris, *Proceedings of Seventh International Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer* **1996**, Zurigo, 51–55.
- [23] D. Gabel, D. Moller, S. Harfst, J. Rösler and H. Ketz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2276–2278.
- [24] W. R. Hertler and M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3661–3668.
- [25] T. Peymann, E. Lork, M. Schmidt, H. Nöth and D. Gabel, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 795–799.
- [26] I. B. Sivaev, A. B. Bruskin, V. V. Nesterov, M. Yu. Antipin, V. I. Bregadze and S. Sjöberg, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5887–5893.
- [27] D. Braun, H. Cherdron und H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**.
- [28] T. B. Yisgedu, X. Chen, S. Schrickler, J. Parquette, E. A. Meyers and S. G. Shore, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2190–2199.
- [29] Polymere für Brennstoffzellen auf der Grundlage von Bor-Clustern, K. Baumann, *Diplomarbeit*, TU Chemnitz, **2007**.
- [30] Autorenkollektiv, *Organikum*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1996**.
- [31] Dodecahydro-closo-dodecaboratderivate für die Anwendung in der nichtlinearen Optik, A. Vöge, *Doktorarbeit*, Universität Bremen, **2011**.
- [32] W. Preetz and R. von Bismarck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 25.
- [33] G. Heublein, S. Spange und P. Adler, *Faserforsch. U. Textiltechnik/Z. Polymerforsch.* **1978**, *29*, 513–515.
- [34] S. Spange, K. Maenz und D. Stadermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, *10*, 1033-1037.
- [35] Versuche der Hydrosilylierung von Alkenyldodecaboraten, E. Fischer, *Bachelorarbeit*, Universität Bremen, **2010**.
- [36] Borclusterhaltige Polymere für Brennstoffzellen, R. Kather, *Bachelorarbeit*, Universität Bremen, **2010**.
- [37] http://www.mcii.uni-bayreuth.de/en/infrastructure/Polymer_analytics/TGA-DSC/index.html
- [38] L. Anschütz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1927**, *454*, 109–111.
- [39] S. H. de Almeida and Y. Kawano, *J. Therm. Anal. Cal.* **1999**, *58*, 569–577.
- [40] C. A. Wilkie, J. R. Thomsen, and M. L. Mittleman, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 901–909.
- [41] I. Slepukhina, T. Duelcks, H.-M. Schiebel, D. Gabel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2796–2801.

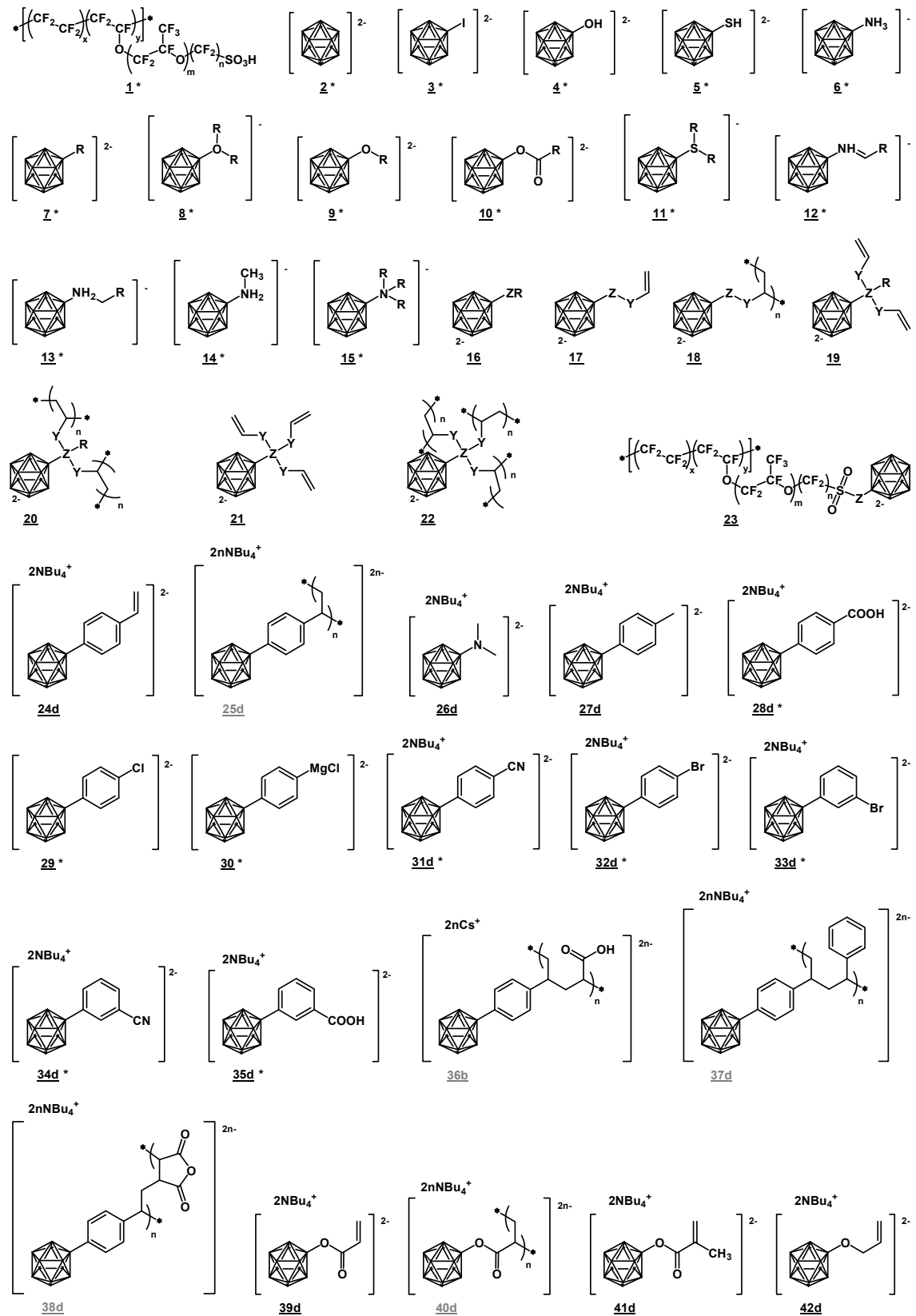
8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

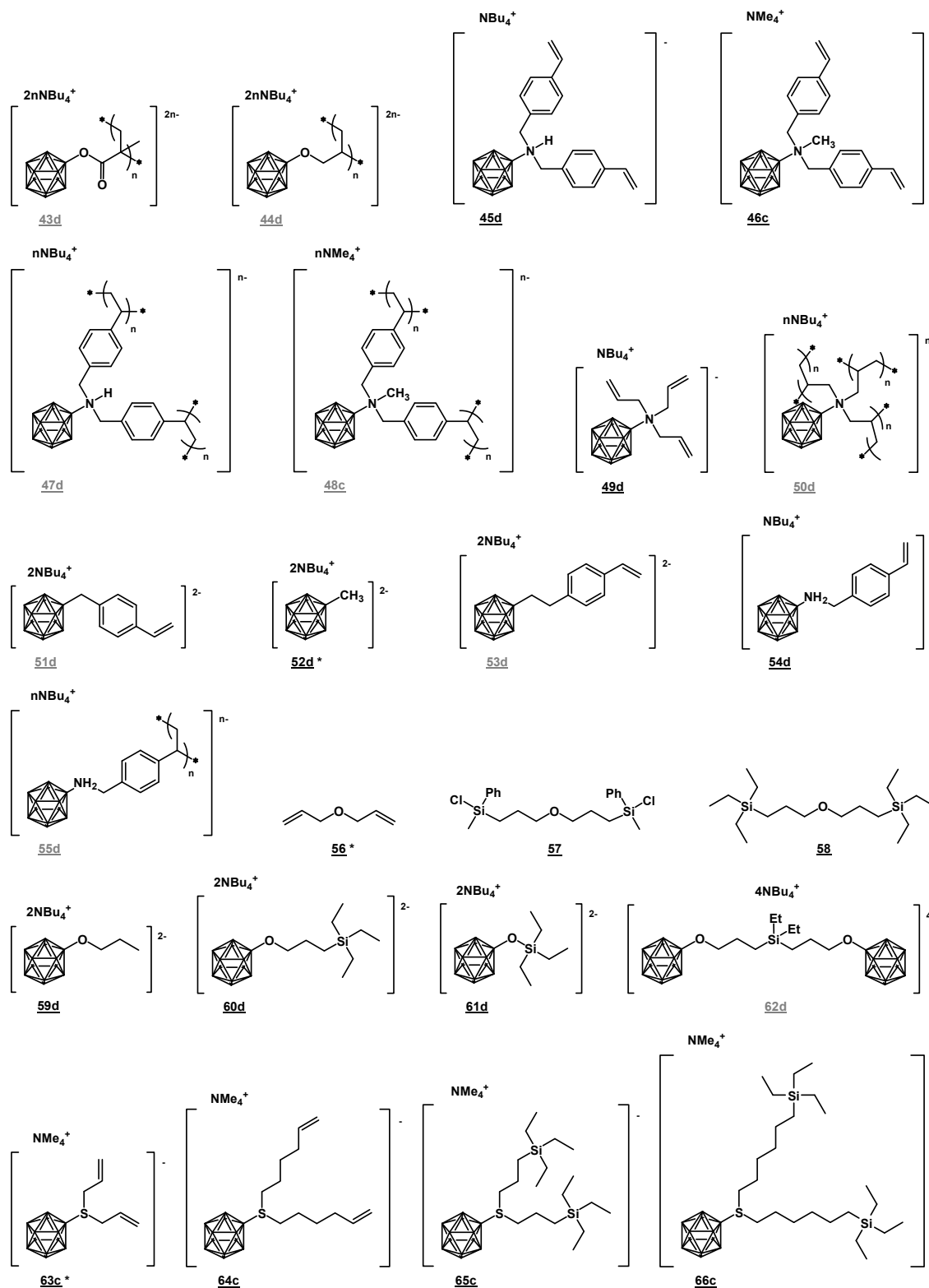
AIBN		<u>A</u> zobis <u>i</u> sob <u>u</u> tyronit <u>r</u> il
BNCT		<u>B</u> oron <u>N</u> eutron <u>C</u> apture <u>T</u> herapy
Bu		<u>B</u> uthyl
bzw.		<u>b</u> ezie <u>h</u> ungs <u>w</u> eise
ca.		zirka
Chloranil		2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon
CT		<u>C</u> harge <u>T</u> ransfer
d. h.		<u>d</u> as <u>h</u> eißt
DB		<u>D</u> oppel <u>b</u> indung
Diglyme		<u>D</u> iethylengly <u>c</u> oldimethylether
DMAc		<u>N,N</u> - <u>D</u> imethyl <u>a</u> cetamid
DMF		<u>N,N</u> - <u>D</u> imethyl <u>f</u> ormamid
DMSO		<u>D</u> imethyl <u>s</u> ulfoxid
DSC		<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry
e ⁻		Elektron
EDA		<u>E</u> lektronen- <u>D</u> onor- <u>A</u> kzeptor
EI		<u>E</u> lektronenionisation
ESI		<u>E</u> lektron <u>s</u> prayionisation
Et		<u>E</u> thyl
<i>et al.</i>		<u>e</u> t <u>a</u> lia/ und andere
Fp.		<u>F</u> estpunkt
Gen.		<u>G</u> eneration
H ⁺		Proton/ Wasserstoffion
IR		<u>I</u> nfrarot
	m	<u>M</u> ittel
	s	<u>S</u> tark
	w	<u>w</u> enig intensiv
Irgacure-184		1-Hydroxycyclohexylphenylketon
Irgacure-907		2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on
Kat.		<u>K</u> atalysator
konz.		<u>k</u> onzentriert
LDA		<u>L</u> ithiumdiisopropylamid
LM		<u>L</u> ösungsmittel
M		Alkalimetallkation
<i>m</i>		<u>m</u> eta

Me	<u>Methyl</u>
MeOH	Methanol
MS	<u>Massenspektrometrie</u>
NMP	<u>N-Methylpyrrolidon</u>
NMR	<u>Nuclear Magnetic Resonance</u>
	br <u>breit</u>
	d <u>Dublett</u>
	dd <u>Dublett von Dubletts</u>
	dm <u>Dublett von Multipletts</u>
	dq <u>Dublett von Quartetts</u>
	dsext. <u>Dublett von Sextetts</u>
	m <u>Multiplett</u>
	q <u>Quartett</u>
	s <u>Singulett</u>
	sext. <u>Sextett</u>
	t <u>Triplett</u>
	td <u>Triplett von Dubletts</u>
O ²⁻	Sauerstoffion
<i>p</i>	<u>para</u>
PE	<u>Polyethylen</u>
PEMFC	<u>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</u>
Ph	<u>Phenyl</u>
PP	<u>Polypropylen</u>
ppm	<u>parts per million</u>
Prod.	<u>Produkt</u>
PS	<u>Polystyrol</u>
PTFE	<u>Polytetrafluorethylen</u>
PVC	<u>Polyvinylchlorid</u>
rel. Int.	<u>relative Intensität</u>
ROM	<u>Ring-Opening Metathesis</u>
RT	<u>Raumtemperatur</u>
SB	<u>Schiffbase</u>
TBA (NBu ₄ ⁺)	<u>Tetrabutylammonium</u>
TCNE	<u>Tetracyanoethylen</u>
TGA	<u>Thermogravimetrische Analyse</u>
THF	<u>Tetrahydrofuran</u>
THP	<u>Tetrahydropyran</u>
TMA (NMe ₄ ⁺)	<u>Tetramethylammonium</u>
UV-Vis	<u>Ultraviolett-visible (sichtbar)</u>
z. B.	<u>zum Beispiel</u>

8.2 Übersicht der Verbindungen

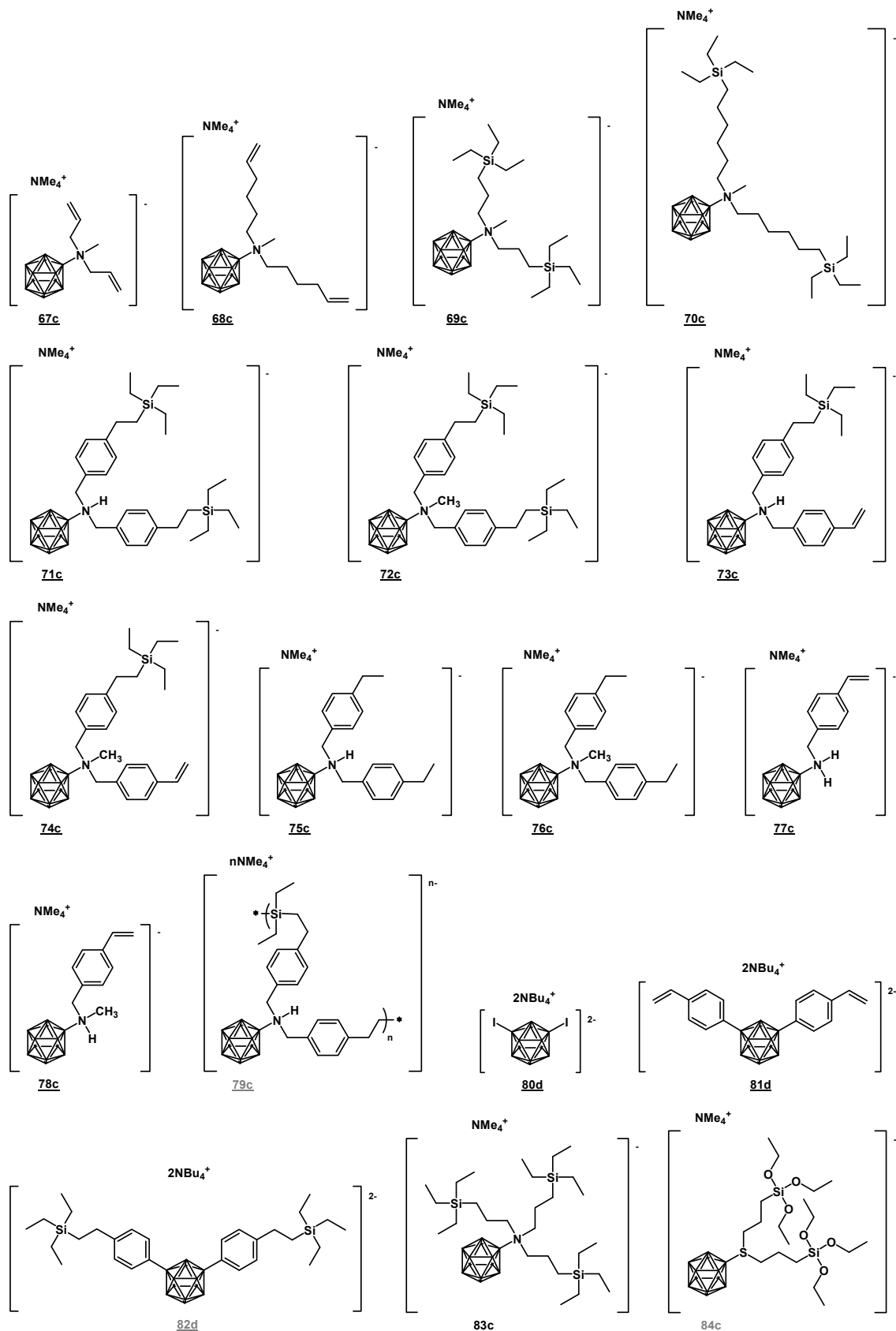
Kationen: a = Na⁺; b = Cs⁺; c = NMe₄⁺; d = NBu₄⁺;

* = literaturbekannt; schwarz = synthetisiert; grau = nicht hergestellt;



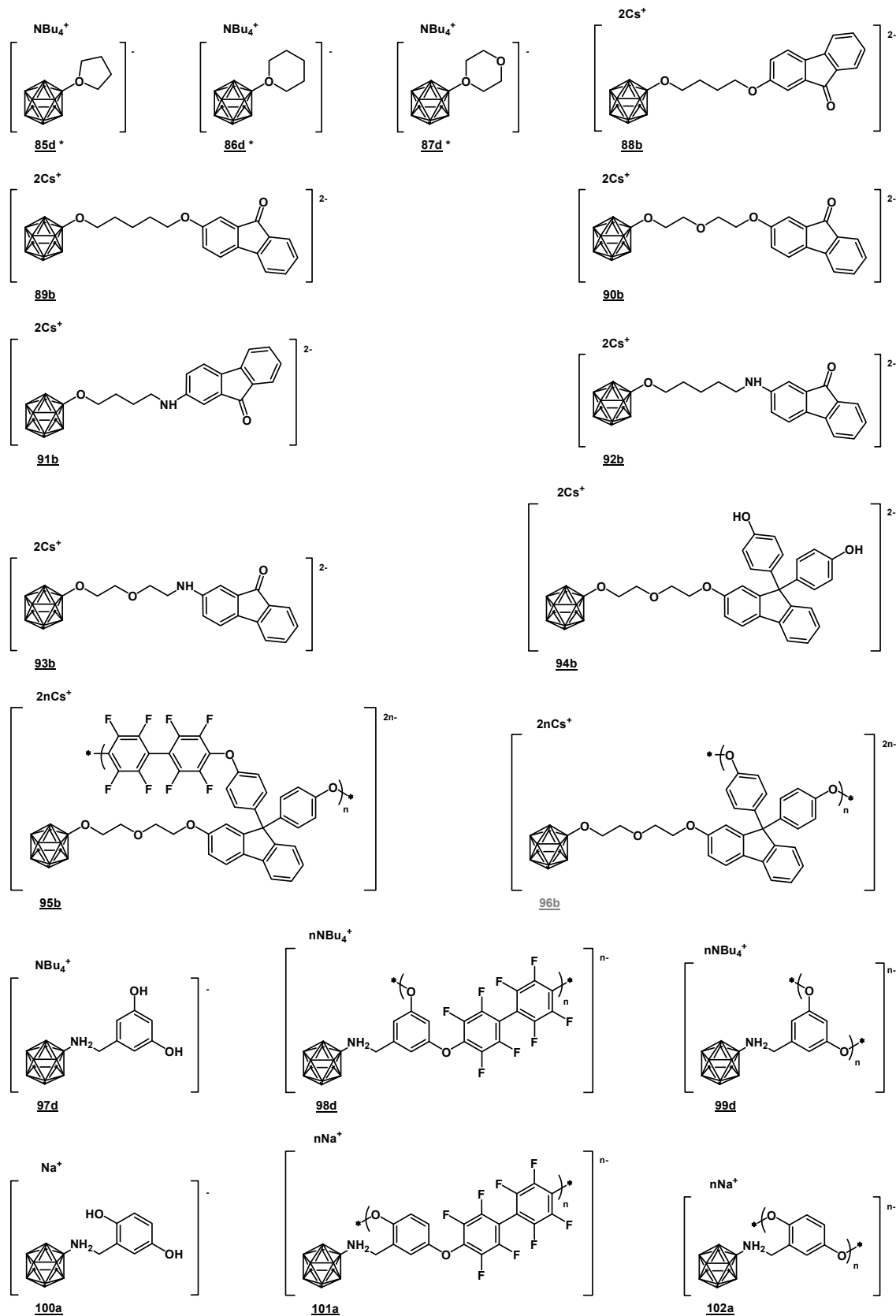
Kationen: a = Na⁺; b = Cs⁺; c = NMe₄⁺; d = NBu₄⁺;

* = literaturbekannt; schwarz = synthetisiert; grau = nicht hergestellt;



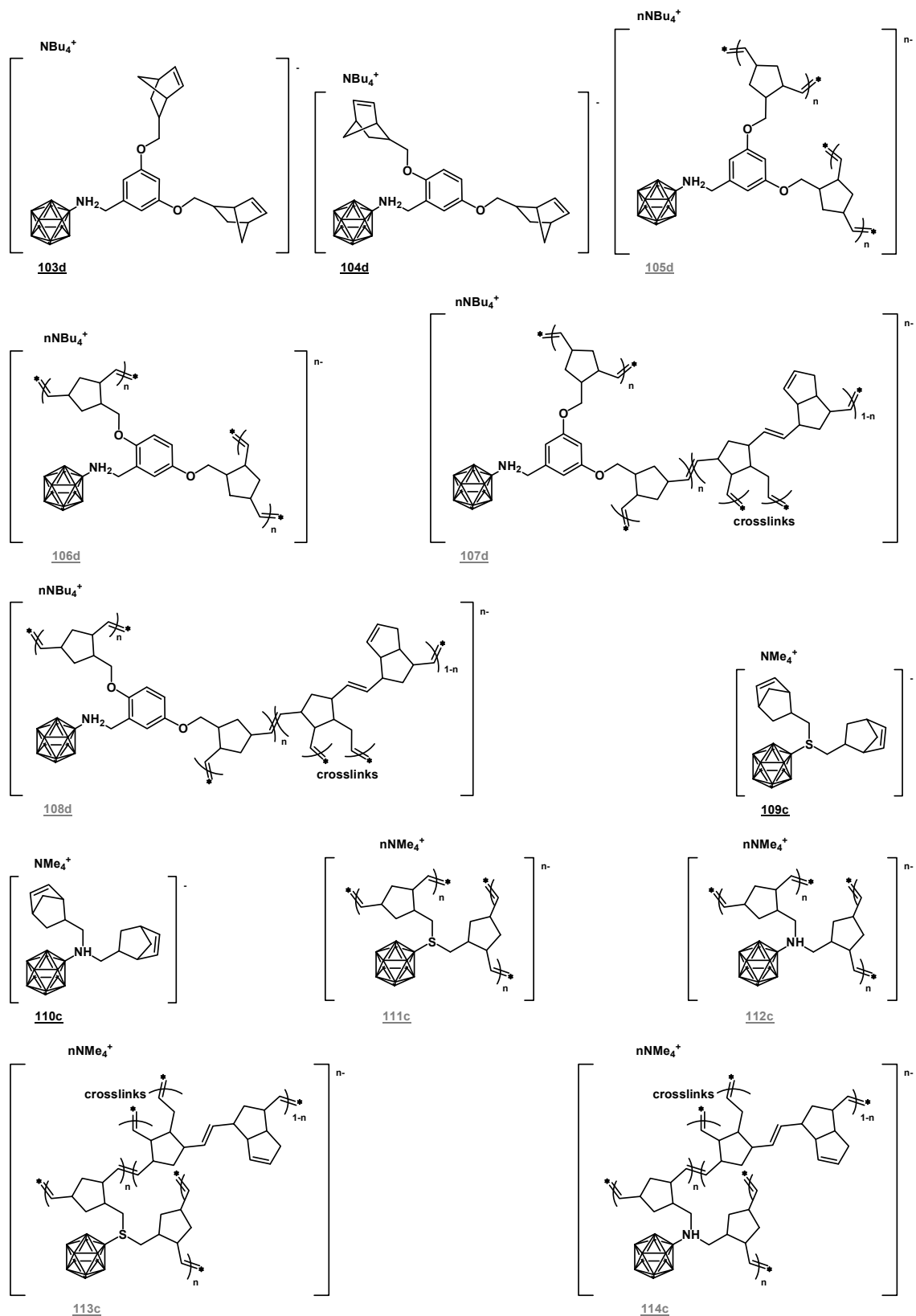
Kationen: a = Na⁺; b = Cs⁺; c = NMe₄⁺; d = NBu₄⁺;

* = literaturbekannt; schwarz = synthetisiert; grau = nicht hergestellt;



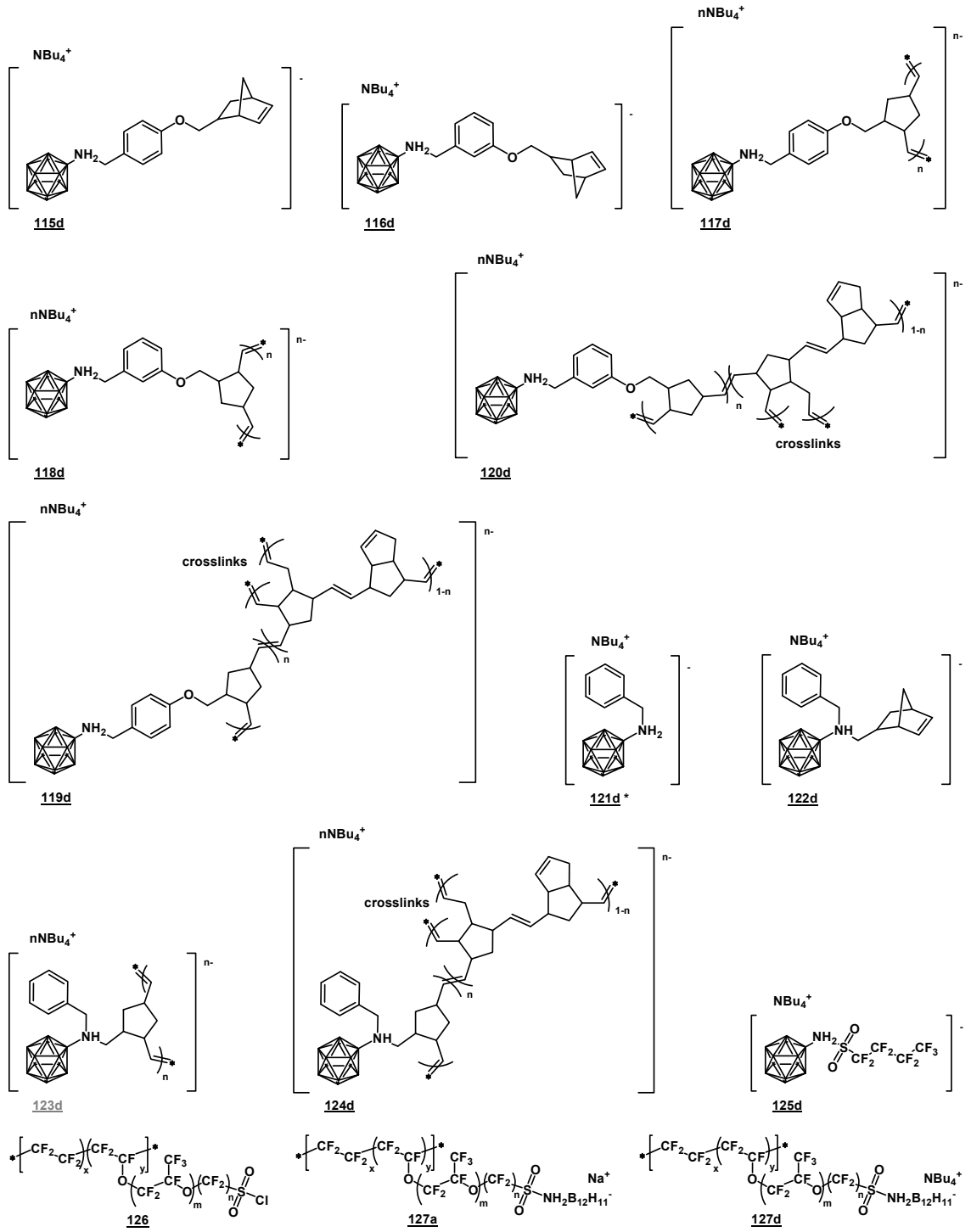
Kationen: a = Na⁺; b = Cs⁺; c = NMe₄⁺; d = NBu₄⁺;

* = literaturbekannt; schwarz = synthetisiert; grau = nicht hergestellt;



Kationen: a = Na^+ ; b = Cs^+ ; c = NMe_4^+ ; d = NBu_4^+ ;

* = literaturbekannt; schwarz = synthetisiert; grau = nicht hergestellt;



Kationen: a = Na⁺; b = Cs⁺; c = NMe₄⁺; d = NBu₄⁺;

* = literaturbekannt; schwarz = synthetisiert; grau = nicht hergestellt;

Katy Penk, geb. Baumann
Diplom-Chemikerin

Ellmersstraße 5
28217 Bremen
0162/6426737
Katy@FamiliePenk.de

Geboren am 20.05.1983
In Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz
Verheiratet, zwei Kinder
(Sohn 3 Jahre, Tochter 1 ½ Jahre)

**Beruflicher Werdegang**

- 29.08.10 – 02.09.10 **Kongress Euroboron 5, Edinburgh, UK**
- Posterpräsentation mit fünfminütigem englischen Vortrag
 - Thema: Dodecaborate Cluster-Containing Membranes for Fuel Cells
- 09/2007 – 08/2010 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Universität Bremen, Bremen**
- Betreuung von Chemiestudenten während Bachelorarbeiten und Forschungspraktika, Betreuung der Praktika „Bioorganik“ und „medizinische Chemie“ für Masterstudenten der Chemie, Betreuung des Praktikums „Chemie für Biologen“ für Studenten der Biologie, Anleiten von Laboranten in Ausbildung und Schülerpraktikanten
- 02.11.08 – 07.11.08 **Kongress ICNCT 13, Florenz, Italien**
- Präsentation eines Posters
 - Thema: Boron-containing polymers for conjugation to antibodies
- 10.10.08 – 12.10.08 **Tagung Borchemikertreffen, Blaubeuren, Deutschland**
- Zwanzigminütiger Vortrag
 - Thema: Dodecaboratclusterhaltige Membranen für Brennstoffzellen
- 21.09.08 – 25.09.08 **Kongress Imeboron 13, Platja d'Aro, Spanien**
- Posterpräsentation mit fünfminütigem englischen Vortrag
 - Thema: Dodecaboratecluster-containing Membranes for Fuel Cells
- 28.09.07 – 30.09.07 **Tagung Borchemikertreffen, Bensheim-Auerbach, Deutschland**
- Zwanzigminütiger Vortrag
 - Thema: Dodecaboratclusterhaltige Membranen für Brennstoffzellen
- 02.09.07 – 06.09.07 **Kongress Euroboron 4, Bremen, Deutschland**
- Posterpräsentation mit fünfminütigem englischen Vortrag
 - Thema: Polymers for fuel cells containing the dodecaborate cluster
- 08/2007 **Diplom-Chemikerin, Universität Bremen, Bremen**
- Betreuung des dreiwöchigen Praktikums „Chemie für Biologen“
 - Beinhaltete das Prüfen von Biologiestudenten, die Anleitung bei den Versuchen und die Auswertung der Protokolle

Ausbildung

- 09/2007 – 07/2014 **Promotion, Universität Bremen, Bremen**
(Titel: *Dr. rer. nat.*, Prädikat: cum laude)
- Thema: Dodecaboratclusterhaltige Membranen für Brennstoffzellen
 - Mehrstufige organische Synthesen, Analyse chemischer Verbindungen mittels NMR, MS, FT-IR, UV-Vis, Literaturrecherche mittels SciFinder und Beilstein

- 09/2013 – 03/2014 **Elternzeit**
- 02/2012 – 08/2013 **Columbia, Missouri, USA**
- Zur Vertiefung der Sprachkenntnisse
 - Post-Doc-Aufenthalt des Ehegatten
- 04/2011 – 11/2011 **Elternzeit**
- 09/2010 – 10/2010 **Marseille, Frankreich**
- Um Kultur und Land kennenzulernen
 - Post-Doc-Aufenthalt des Ehegatten
- 10/2002 – 07/2007 **Diplomstudiengang Chemie, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz (Titel: Diplom-Chemikerin, Abschlussnote: 2,5)**
- Schwerpunkt: Synthesechemie
 - Sechswöchiges externe Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Detlef Gabel, Fachbereich 2 Chemie/Biologie, Universität Bremen
 - Thema: Darstellung von Polymeren für Brennstoffzellen auf der Grundlage von Bor-Clustern
 - Mehrstufige organische Synthesen, Analyse chemischer Verbindungen mittels NMR, MS, FT-IR, UV-Vis, Literaturrecherche mittels SciFinder und Beilstein
- 02/2006 – 03/2006 **Schwerpunktpraktikum Organische Chemie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, Frankreich**
- Sechswöchiges Schwerpunktpraktikum Organische Chemie im Rahmen des Chemiestudiums mit Stipendium vom deutsch-französischen Jugendwerk (DFJW), betreut von Dr. Caroline Nugier-Chauvin und Gérald Lopez
 - Thema: Chemical synthesis of different glycosyl donors for the chemoenzymatic synthesis of new furanose-containing disaccharides using a thermostable α -L-arabinofuranosidase
 - Mehrstufige organische Synthesen, Reaktionskontrolle über TLC, Reinigung mittels Säulenchromatographie, Auswertung von NMR-Spektren
- 08/2001 – 06/2002 **Berufliches Schulzentrum für Technik III, Richard-Hartmann-Schule, Chemnitz (Abschluss: Fachhochschulreife, Note: 1,8)**
- Fachrichtung Technik, Facharbeit in Chemie
 - Thema: Physikalisch-chemische Analysemethoden in der Kriminaltechnik
- 09/1999 – 06/2001 **Berufliches Schulzentrum für Technik, „Julius Weisbach“, Freiberg (Titel: Staatlich geprüfte chemisch-technische Assistentin, Note: 1,3)**
- Schwerpunkt: Laboratoriumstechnik
- 06/2000 & 06/2001 **Praktikum, Südsachsen Wasser GmbH, Chemnitz**
- Jeweils zweiwöchiges Praktikum im Rahmen der Berufsausbildung zur chemisch-technischen Assistentin, betreut von Dr. Titus Vogel, Sachgebietsleiter Abwasser
 - Wasserprobennahme, Probenvorbereitung, Vorortparametermessung (pH, LF und O₂), Nasschemische Analytik (Ammonium, Nitrat, Nitrit, SAL, Farbe), Fischtoxizität, Vervollständigung von Arbeitsunterlagen im Rahmen der AQS
- 09/1989 – 07/1999 **Friedrich-Adolf-Wilhelm-Diesterweg-Grund-/Mittelschule, Chemnitz (Abschluss: Realschulabschluss, Note: 2,2)**
- Musisches Profil, Musisch-kreatives Gestalten

Besondere Kenntnisse

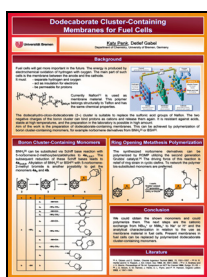
Sprachen	<u>Deutsch</u> als Muttersprache <u>Englisch</u> verhandlungssicher in Wort und Schrift
EDV-Kenntnisse	Gute bis sehr gute Kenntnisse <ul style="list-style-type: none"> - Windows XP - Microsoft Office (Word, Excel und Powerpoint) - ChemDraw und MestReC - SciFinder, Beilstein und sonstige (Online-)Recherche - Software zur Bedienung von Messgeräten (NMR, FT-IR, UV-Vis, MS)
Führerschein	Klasse B

Interessen

Reisen	<u>bereiste Kontinente:</u> Afrika, Asien, Europa, Nordamerika
Lesen	Kriminalromane und Thriller mit wissenschaftlichem Hintergrund
Handarbeit	Häkeln, Stricken, Basteln mit Papier

Veröffentlichungen

Dodecaboratclusterhaltige Membranen für Brennstoffzellen, Katy Penk, *Doktorarbeit*, Universität Bremen, **2014**.



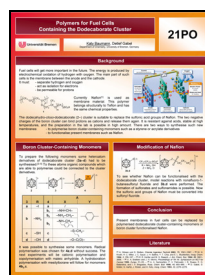
Dodecaborate Cluster-Containing Membranes for Fuel Cells. Katy Penk, Detlef Gabel **2010**. Poster bei Euroboron 5, 29.08.–02.09.10, Edinburgh (UK).



Boron-containing polymers for conjugation to antibodies. Katy Penk, Detlef Gabel **2008**. Poster bei ICNCT 13, 02.–07.11.08, Florenz (Italien).



Dodecaboratecluster-containing Membranes for Fuel Cells. Katy Penk, Detlef Gabel **2008**. Poster bei Imeboron 13, 21.–25.09.08, Platja d'Aro (Spanien).



Polymers for fuel cells containing the dodecaborate cluster. Katy Penk, Detlef Gabel **2007**. Poster bei Euroboron 4, 02.–06.09.07, Bremen (Deutschland).

Darstellung von Polymeren für Brennstoffzellen auf der Grundlage von Bor-Clustern, Katy Penk, *Diplomarbeit*, Technische Universität Chemnitz, **2007**.

Referenz

Prof. Dr. Detlef Gabel
Jacobs University Bremen gGmbH
Campus Ring 1
D-28759 Bremen
Phone +49 421 200 3585,
d.gabel@jacobs-university.de

Bremen, 16.07.2014

Katy Penk
Katy Penk