

Ein allgemeiner Zugang zu Natriumalkoholat-Aggregaten mit endohedralen hetero-Anionen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach anorganische Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie,
Geographie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Erkam Cebi

geb. in Eyüp / Istanbul

Mainz, 2025

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0). Um eine Kopie dieser Lizenz einzusehen, besuchen Sie <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

1. Gutachter: 

2. Gutachter: 

Tag der mündlichen Prüfung:

Danksagung

Zuerst möchte ich [REDACTED] für das entgegengebrachte Vertrauen, die Unterstützung meiner Promotion und die Bereitstellung des Laborplatzes danken.

Mein größter Dank gilt [REDACTED] für die offizielle Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit über die vielen Jahre, sowie für die vielen interessanten Diskussionen.

Ebenso herzlich danke ich [REDACTED] für die gute Zusammenarbeit, die unzähligen gemeinsamen Stunden im Labor und seine stetige Hilfsbereitschaft.

Dem gesamten Arbeitskreis Niemeyer sowie dem Arbeitskreis [REDACTED] danke ich für die kollegiale Aufnahme und die stets gute und angenehme Arbeitsatmosphäre.

In ehrenvollem Gedenken an [REDACTED]. Er war nicht nur ein hervorragender Professor, sondern ein Mentor, der stets ein offenes Ohr für alle hatte und sich bis zuletzt unermüdlich für das Wohl seiner Studierenden einsetzte.

Mein tiefster und herzlichster Dank gilt meiner Familie. Ganz besonders danke ich [REDACTED] für ihre unendliche Geduld und selbstlose Unterstützung. Meinen Töchtern danke ich für jedes Lächeln und all die motivierenden Worte und Blicke, die mir immer wieder Kraft gegeben haben.

Darlegung der Eigenleistung bezogen auf die gesamte Forschungsarbeit

Die folgenden zwei Publikationen, die im Rahmen dieser Promotion entstanden sind und veröffentlicht wurden, bilden die Grundlage für wesentliche Teile dieser Arbeit:

- *Endohedral Mixed Aggregates: Sodium Alkoxide Cages with Organic or Inorganic Central Anions and Variable Hull*, E. Cebi, J. Klett, Chemistry - A European Journal 2021.
- *Size- and shape-adaptable mixed-alkoxide-aggregates: encapsulation of tetrafluoroborate and butadiynediide*, E. Cebi, S. M. Streit, J. Klett, Dalton Trans 2022, 51, 15792.

Diese Veröffentlichungen wurden samt ihren *supporting information* diesem Manuskript angehängt.

Die thematische Einordnung dieser Publikationen in den übergeordneten Forschungskontext erfolgt im Rahmen der folgenden Einleitung und Einblick sowie der abschließenden Zusammenfassung dieser Dissertation. An dieser Stelle wird daher auf eine separate Einordnung verzichtet und auf die entsprechenden Kapitel verwiesen.

In Bezug auf die Eigenleistung bei der Synthese und Untersuchung der in den Veröffentlichungen vorgestellten Verbindungen ist Folgendes festzuhalten:

Die Verallgemeinerung und Optimierung der in dieser Arbeit etablierten, allgemeinen Synthesestrategie und ihren Varianten ist als zentrale Eigenleistung hervorzuheben. Darauf aufbauend wurde die praktische Synthese der Verbindungen ebenfalls nahezu ausschließlich in Eigenleistung erbracht. Eine Ausnahme bildet die Deuterierung der in Abschnitt 2.2.1.4 beschriebenen Edukten und die Synthese der entsprechenden Verbindungen, welche ausschließlich von [REDACTED] durchgeführt wurde.

Zur Charakterisierung aller Verbindungen wurden NMR-, IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren wurde mit instrumenteller Unterstützung durch [REDACTED], überwiegend in Eigenleistung durchgeführt und eigenständig ausgewertet. Die Messung der IR- und Raman-Spektren und deren Auswertung samt den Kalkulationen erfolgte in Zusammenarbeit mit [REDACTED].

Die Proben für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden gemeinsam vorbereitet und die Messung wurde von [REDACTED] durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung der Kristalldaten wurde aufgrund ihrer Komplexität ausschließlich von [REDACTED] vorgenommen.

[REDACTED], Ko-Autorin der zweiten Publikation, unterstützte die Arbeit durch die Durchführung von Optimierungssynthesen sowie durch Beiträge zur wissenschaftlichen Ideenfindung. Diese erfolgten im Zuge ihrer vom Promovierenden betreuten Masterarbeit und basierten auf dessen konzeptioneller Vorarbeit.

Die wissenschaftliche Konzeption der Veröffentlichungen sowie die Verfassung der Manuskripte für die Veröffentlichungen erfolgten durch [REDACTED] und basieren auf den gemeinsamen wissenschaftlichen Diskussionen. Der wesentliche Teil der Literaturrecherche für die Publikationen wurde ebenfalls von [REDACTED] durchgeführt. Die beiden Veröffentlichungen wurden für die vorliegende Dissertationsschrift eigenständig neu strukturiert, recherchiert und in einen umfassenderen Kontext gestellt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Alkalimetallalkoholate	1
1.1.1.	Synthese	1
1.1.2.	Stabilität.....	2
1.2.	Aggregate der Alkalimetallalkoholate	2
1.2.1.	Mischaggregate der Alkalimetalle.....	4
2.	Gang der Untersuchungen.....	7
2.1.	Einblick	7
2.2.	Synthesen und begleitende Untersuchungen.....	10
2.2.1.	CH ₃ @1	10
2.2.2.	Alkoholathülle	20
2.2.3.	Halogene als Zentralanionen.....	29
2.2.4.	Pseudohalogenide als Zentralanionen	37
2.2.5.	Weitere Anorganische Zentralanionen	42
2.2.6.	Ein Alkoholat als Zentralanion	47
2.2.7.	Acetylide als Zentralanionen	50
2.2.8.	CHNN@1 und Derivate	55
2.2.9.	BF ₄ @1	60
2.2.10.	Na ₁₃ (OtBu) ₁₁ (C ₄)	63
3.	Experimenteller Teil	67
3.1.	Allgemeine Methoden.....	67
3.2.	Synthesen	67
3.2.1.	Synthese von CH ₃ @1 [CH ₃ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]:	67
3.2.2.	Synthese von CH ₂ D@1 [CH ₂ D@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]:	68
3.2.3.	Synthese von CD ₃ @1 [CD ₃ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]:	68
3.2.4.	Synthese von NaOMeCyc [NaO(c-C ₆ H ₁₀ Me)]:.....	69
3.2.5.	Synthese von CH ₃ @[Na ₁₃ (OMeCyc) ₁₂]:	69
3.2.6.	Generelle Synthesestrategie mit Trimethylsilylverbindungen	69
3.2.7.	Generelle Synthesestrategie mit Bis-Trimethylsilylverbindungen	73

3.2.8.	Synthese von deuteriertem Mercaptotriphenylsilylan (Ph_3SiSD)	73
3.2.9.	Synthese von SH@1 und SD@1	74
3.2.10.	Synthese von $^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ @2	74
3.2.11.	Synthese von CHNN@1	74
3.2.12.	Synthese von CNN@2	75
3.2.13.	Synthese von CDNN@1	75
3.2.14.	Synthese von BF_4 @1	76
3.2.15.	Synthese von $\text{Na}_{13}(\text{OtBu})_{11}(\text{C}_4)$	76
4.	Zusammenfassung	78
4.1.	Ausblick	84
5.	Weitere unveröffentlichte Spektren	85
6.	Liste der verwendeten Abkürzungen	112
7.	Liste der nummerierten bzw. abgekürzten Verbindungen	113
8.	Zusammenstellung der aus dieser Arbeit hervorgegangenen Publikationen	114
9.	Abbildungsverzeichnis	115
10.	Tabellenverzeichnis	119
11.	Literaturverzeichnis	120

1. Einleitung

1.1. Alkalimetallalkoholate

Bereits 1837 beobachtete Liebig die ersten Reaktionen von Kalium und Natrium mit Alkoholen. Seither kommen Alkalimetallalkoholate in unterschiedlichsten Bereichen der Chemie zum Einsatz. Sie werden häufig als Reaktanten und Katalysatoren in der organischen Synthese verwendet.^{[1][2]} Ihre Rollen in der synthetischen Chemie sind vielfältig. Sie umfassen beispielsweise die Funktion als Ausgangsmaterialien für die Williamson-Ether-Synthese^[3], als Additive in Polymerisationen^[4], als milde Basen in organischen Synthesen^[5] sowie als Katalysatoren in Isomerisierungsreaktionen^[6]. In einigen Beispielen spielen Alkalimetallalkoholate eine entscheidende Rolle, wenn sie z. B. in Basen des Lochmann-Schlosser-Typs^[7] eingesetzt werden. Diese organometallischen Basen, auch Superbasen genannt, spielen aufgrund ihrer erhöhten Reaktivität eine wichtige Rolle in der Synthesechemie. Gerade die Forschung in diesem Gebiet lieferte den entscheidenden Hinweis und legte somit den Grundstein für die Fragestellung dieser Arbeit.

Alkalimetallalkoholate werden in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen beschrieben, in denen sie üblicherweise nicht in reiner Form isoliert wurden. Paradoxerweise scheinen ihre strukturellen und physikochemischen Eigenschaften trotz der weitreichenden Verwendung derzeit weniger intensiv untersucht zu sein als die Eigenschaften der Alkoholate von mehrwertigen Metallen. Eine gründliche Übersicht wurde im Jahr 1965^[8] von Turova *et al.* veröffentlicht und später in einem weiteren Buch aufgegriffen und ausgeführt.^[9]

1.1.1. Synthese

Grundsätzlich sind alle gängigen Methoden der Alkoholatherstellung^[10] für die Synthese von Alkalimetallalkoholaten geeignet. Jedoch kann gerade für die einfachen Alkohole der homologen Reihe die direkte Reaktion mit den Alkalimetallen herangezogen werden. Um mögliche Solvatisierungs- und Koordinationseffekte zu vermeiden, bietet es sich an, mit feinverteiltem Metall in stöchiometrischen Mengen oder in einem leichten Überschuss zu arbeiten und die Reaktionen in inerten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen durchzuführen.^[11] Insbesondere bei tertiären Alkoholen kann

sich im Laufe der Reaktion, abhängig von der Eduktkonzentration und Reaktionstemperatur, ein farbloser Feststoff abscheiden, der sich im weiteren Verlauf der Reaktion restlos löst. Ausgehend von isolierten Alkohol-Alkoholat-Ketten des Kalium-*tert*-butanolats^[12] kann angenommen werden, dass es sich dabei um ähnliche Alkohol-Alkoholat-Polymere handelt, die dann im Laufe der Reaktion in die unsolvatisierte Spezies übergehen. Die Produkte können anschließend durch Sublimation bzw. Vakuumdestillation aufgereinigt werden.^[9]

1.1.2. Stabilität

Alkalimetallalkoholate sind in der Regel farblose, gegenüber Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid sehr empfindliche Feststoffe. Sie neigen in Gegenwart von Sauerstoff in der Luft oder in Lösungsmitteln zur Oxidation. Dabei entstehen primär Peroxidgruppen, wie z. B. M–OOR und R–OOH, die sich über eine radikalische Zwischenstufe unter Bildung von Wasser sowie Oxo- und Carboxylgruppen zersetzen.^[13] Die Tendenz von Alkoholaten zur Oxidation nimmt innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle mit steigender Ordnungszahl zu.^[9]

Die thermische Stabilität von Alkoholaten steigt von Lithium auf Kalium an und nimmt dann bis Cäsium ab. Alle Lithiumalkoholate, beginnend mit dem Ethanolat, lassen sich praktisch ohne Zersetzung in die Gasphase überführen. Bei den Na bis Cs-Alkoholaten wird diese Flüchtigkeit nur bei *tert*-Butanolaten und den Alkoholaten fluorierter Alkohole beobachtet.^[8,9]

1.2. Aggregate der Alkalimetallalkoholate

Aggregate der Alkalimetallalkoholate zeigen eine Vielzahl möglicher Strukturtypen, darunter Zyklen, Heterokubane, Ketten und Schichten. Diese Struktur motive lassen sich auch bei Aggregaten von Carbanionen, Amiden, Halogeniden und anderen Sauerstoff-donorliganden wie Phenoxiden und Enolaten wiederfinden.^[14]

Ausschlaggebend für das resultierende Strukturmotiv ist vor allem der sterische Anspruch des Alkoholatrestes. Bei kompakteren Resten liegen eher kettenartige Strukturen vor. So bilden die nicht-solvatisierten Methanolate der Alkalimetalle [MOMe (M = Li-Cs)] und einige Isopropanolate [MO*i*Pr (M = K-Cs)] unendliche, blattartige Strukturen^[15]. Natrium-ethanolate [NaOEt], -*n*-Propanolate [NaO*n*Pr], -*n*-Butanolat

Aggregate der Alkalimetallalkoholate

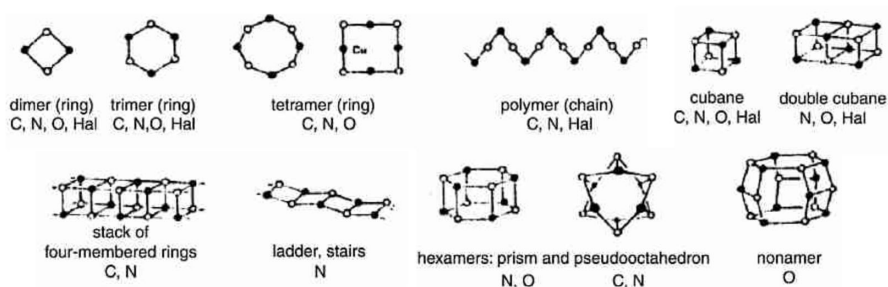


Abbildung 1: Wichtige idealisierte Koordinationstypen für Alkalimetall-Aggregate (●) mit C, N, O und Halogenidionen (○).^[17,18]

[NaOnBu] und -*n*-Pentanolate [NaOnAm] bilden Strukturen, in denen Natrium- und Sauerstoffatome quadratische Netze vom anti-PbO-Typ ausbilden, mit Alkylresten, die nach außen ragen.^[16]

Die Bildung von Schichten ist mit sterisch anspruchsvolleren Alkylresten nicht mehr möglich. Es entstehen cyclische oder prismenartige Oligomere. Dies ist bereits bei *tert*-Butanolaten der Fall. Die zuerst charakterisierten Strukturen von [(MO*t*Bu)₄] (M = K, Rb, Cs)^[17] sind Tetramere und weisen kubische Strukturen auf, die als Stapelung von zwei M₂O₂-Ringen zu einem Würfel interpretiert werden können. Die Metall- und Sauerstoffatome besetzen dabei abwechselnd die Ecken des verzerrten Würfels, wobei die Reste nach außen zeigen. Diese Oligomere sind daher in unpolaren Lösungsmitteln löslich und im Vakuum flüchtig. Die mittels kolligativer Methoden in aprotischen Lösungsmitteln bestimmten molaren Massen der Aggregate weisen überwiegend auf einen Aggregationsgrad hin, der dem im festen Zustand entspricht.^[18] Die Strukturen bleiben wahrscheinlich auch in der Gasphase erhalten, wie aus den massenspektrometrischen Untersuchungen von [(KO*t*Bu)₄] abgeleitet werden kann.^[19,20] In [D₆]Benzol und [D₈]Toluol zeigen diese Alkoholate einen einzelnen scharfen Peak für die *tert*-Butanolat-Einheiten.^[12]

Lange wurde versucht, auch die Kristallstruktur von Lithium-*tert*-butanolat [LiO*t*Bu] und Natrium-*tert*-butanolat [NaO*t*Bu] zu bestimmen, was jedoch erst Anfang der 2000er mit hinreichender Genauigkeit gelang.^[21] Hier zeigte sich eine sehr interessante Vielfalt. In der Struktur von LiO*t*Bu liegen zwei symmetrisch unabhängige hexamere Einheiten vor. Die Sauerstoffatome der *tert*-Butanolat-Einheiten bilden ein nur wenig verzerrtes Oktaeder. Über dessen acht äquivalente Dreiecksflächen sind die sechs Lithiumatome

Aggregate der Alkalimetallalkoholate

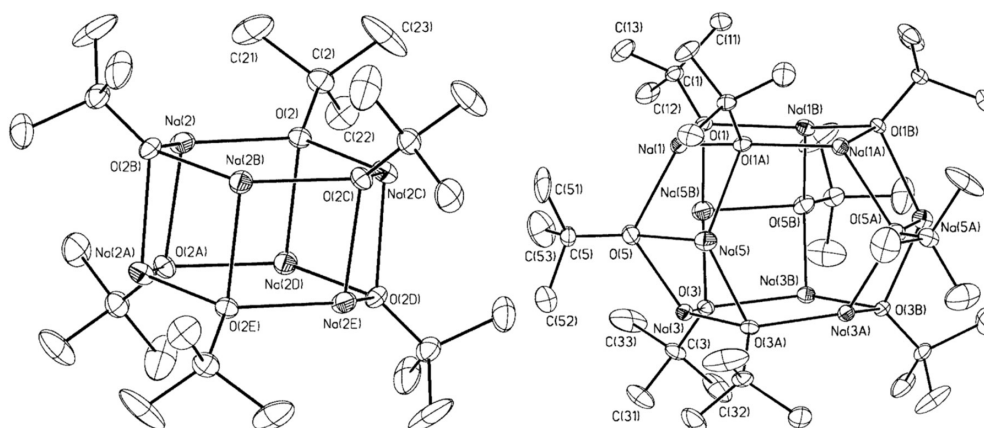


Abbildung 2: Struktur des hexameren und nonameren Natrium-*tert*-butanolats. Wasserstoffatome wurden weggelassen.^[21]

fehlgeordnet. Die starke Fehlordnung der Lithiumatome machte lange die Strukturlösung problematisch. Eine ähnliche Koordination findet sich auch in der Kupferverbindung $[\text{Li}_7(\text{OtBu})_6][\text{Cu}_2(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_3]$, bei der das hexagonale Prisma von $[(\text{LiOtBu})_6]$ einseitig mit einem $[\text{Li}^+]$ überkappt ist.^[22] LiOtBu liegt in der Gasphase und in Lösung als Hexamer vor.^[19,20]

Schon früh konnte gezeigt werden, dass in der Struktur von NaOtBu zwei unterschiedlich große Oligomere vorliegen.^[23] Im festen Zustand liegen in der Elementarzelle hexamere $[(\text{NaOtBu})_6]$ und nonamere $[(\text{NaOtBu})_9]$ Aggregate nebeneinander vor.^[21] Während die trigonale prismatische Struktur des Hexamers als Stapelung von zwei ringförmigen M_3O_3 -Einheiten oder drei M_2O_2 -Einheiten angesehen werden kann, kann das Nonamer als Fusion von drei deformierten M_3O_3 -Ringen interpretiert werden.^[24] Das Nonamer unterscheidet sich strukturell stark von anderen *tert*-Butanolat-Oligomeren und den Natriumalkoholaten weniger sperriger Alkohole. Seine ungewöhnliche Größe und Struktur werfen die Frage auf, wie sich diese Besonderheit des Natrium-*tert*-butanolats auch auf seine Reaktivität und/oder Fähigkeit zur Bildung von Mischaggregaten auswirkt.

1.2.1. Mischaggregate der Alkalimetalle

Neben der Bildung von Oligomeren besitzen die Alkalimetall-*tert*-butanolate auch die Fähigkeit, in Gegenwart anderer anionischer oder neutraler Spezies komplexere Aggregate zu bilden. Diese Mischaggregate enthalten neben den *tert*-Butanolaten als Liganden weitere Komponenten wie beispielsweise Hydrid-, Oxid-, Hydroxid- oder

Aggregate der Alkalimetallalkoholate

andere Anionen, die in das Metall-Sauerstoff-Gerüst integriert sind oder von diesem eingeschlossen werden. Daraus resultieren oft Strukturen mit hoher Vielfalt und Komplexität. Der genaue Aufbau hängt in der Regel von der eingebauten Spezies und dem Raumbedarf der *tert*-Butanolat-Einheit ab.

Ein eindrucksvolles Beispiel für die Komplexität solcher Aggregate stellt $[\text{Li}_{33}\text{H}_{17}(\text{OtBu})_{16}]$ dar.^[25] Dieses bisher größte bekannte Mischaggregat enthält neben *tert*-Butanolat- auch Hydridanionen. Seine Struktur basiert auf mehreren fusionierten Würfeln aus Lithiumhydrid. Auch hier wird die Bildung einer unendlichen Kette durch die *tert*-Butanolat-Einheiten verhindert. Diese peripheren Gruppen sind gleichzeitig für die gute Löslichkeit des Mischaggregats in unpolaren Lösungsmitteln verantwortlich.

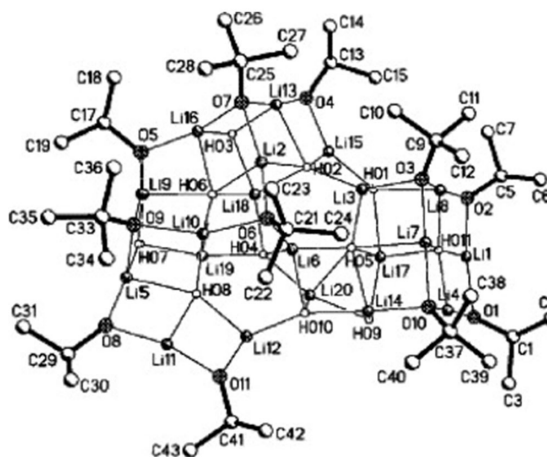
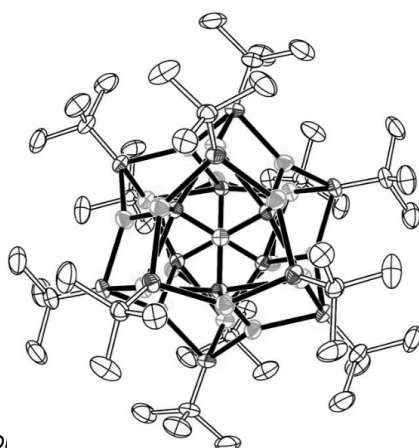
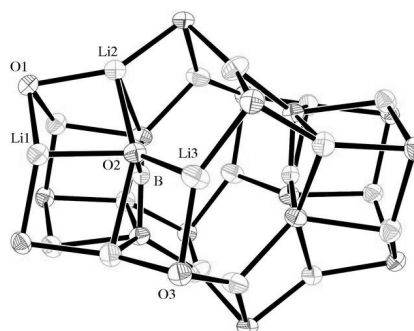


Abbildung 3: Struktur des $[\text{Li}_{33}\text{H}_{17}(\text{OtBu})_{16}]$ ^[25]

Ein weiteres Beispiel illustriert den Einschluss von Oxoanionen. Die Verbindung $[\text{Li}_{18}(\text{OtBu})_{12}(\text{BO}_3)_2]$ ^[26], die auch als $[\{(\text{tBuOLi})_3(\text{Li}_3\text{BO}_3)\}_2(\text{tBuOLi})_6]$ formuliert werden kann, besteht aus einem zentralen, kationischen $[\text{Li}_{18}(\text{OtBu})_{12}]^{6+}$ -Käfig, der zwei Boratanionen ($[\text{BO}_3]^{3-}$) umschließt. Die Struktur setzt sich aus einem zentralen



Ab.



ang der c-Achse zur Visualisierung der Symmetrie.

Rechts: Der Sauerstoff-Metall-Gerüst des Moleküls.
Atome der asymmetrischen Einheiten sind beschriftet.^[26]

Aggregate der Alkalimetallalkoholate

zwölfgliedrigen Ring und zwei äußeren sechsgliedrigen Ringen zusammen, die durch alternierende Lithiumkationen und Alkoholat-Sauerstoffatome gebildet werden. Zwischen dem zentralen und den äußeren Ringen befinden sich zwei Boratanionen, die jeweils von drei weiteren Lithiumkationen koordiniert werden. Alle Alkoholatliganden fungieren als μ_3 -Brücken. Die Lithiumkationen weisen jedoch unterschiedliche, meist stark verzerrte Koordinationsgeometrien auf.

Auch Mischaggregate, die verschiedene Alkalimetalle enthalten, sind bekannt. Einem Forschungsteam aus Glasgow gelang beispielsweise Ende der 90er Jahre die Synthese und Charakterisierung des gemischtmetallischen Oxido-*tert*-butanolat-Aggregats $[\text{Li}_8\text{K}_2(\text{O})(\text{OtBu})_8 \cdot 2 \text{TMEDA}]$.^[27]

Im Zentrum der Struktur befindet sich ein Oxidion, das von Lithiumkationen und den Sauerstoffatomen der *tert*-Butanolat-Einheiten koordiniert wird. Die beiden Kaliumatome (K(1) und K(2) in der Originalpublikation) verbürken Teile des Lithium-Oxido-Alkoholat-Gerüsts und koordinieren zusätzlich jeweils ein TMEDA-Lösungsmittelmolekül an der Peripherie des Aggregats.

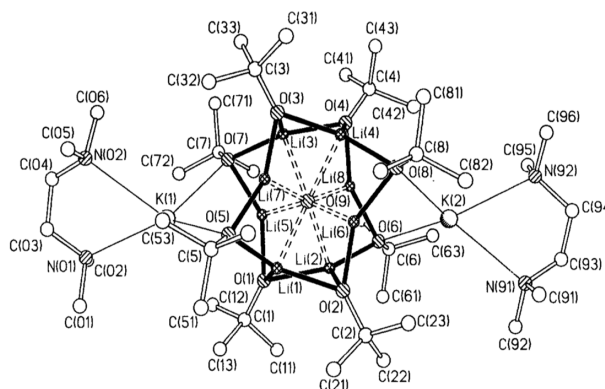


Abbildung 5: Struktur von $[\text{Li}_8\text{K}_2(\text{O})(\text{OtBu})_8 \cdot 2 \text{TMEDA}]$ ohne Wasserstoffatome^[27]

Diese Beispiele verdeutlichen die Fähigkeit von Alkalimetall-*tert*-butanolaten, durch Aggregation mit anderen Anionen hochkomplexe Strukturen zu bilden. Die resultierenden Mischaggregate zeigen oft ungewöhnliche Stöchiometrien und Bindungsverhältnisse. Auffällig ist jedoch die Dominanz von Lithium-basierten Mischaggregaten. Vergleichbare Studien zu den schwereren Alkalimetallen, insbesondere Natrium, scheinen in der Literatur seltener zu finden zu sein. Gerade Natrium-*tert*-butanolat zeigt mit der Bildung von Hexameren und Nonameren eine eigene faszinierende Aggregationstendenz. Dies wirft die Frage nach seiner Fähigkeit zur Bildung komplexer Mischaggregate auf.

2. Gang der Untersuchungen

2.1. Einblick

Tatsächlich lassen sich in der Literatur zwei Substanzen finden, die überwiegend aus NaOtBu bestehen und dessen Tendenz zur Bildung größerer Oligomere nutzen. Diese Substanzen werden im Folgenden genauer erläutert, da sie für die vorliegende Arbeit von grundlegender Bedeutung sind. Beide Substanzen wurden von Grützmaier *et al.* synthetisiert und charakterisiert.

$\text{Na}_{11}(\text{OH})(\text{OtBu})_{10}$ ist ein Natriumalkoholat/Hydroxid-Mischaggregat, das durch Lagerung eines dünnen NaOH-Films über einer konzentrierten NaOtBu-Lösung mit TMEDA synthetisiert wurde.^[28] Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$. Es wird als Fusion eines mit dem Hydroxid-Anion zentrierten [4.4.4.4]-Fenestrans und eines verzerrten Hexaprismas

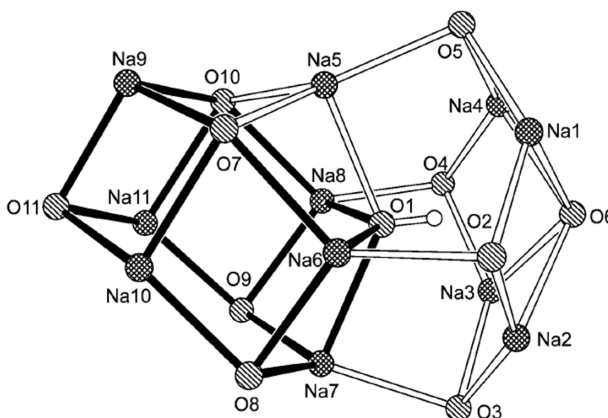


Abbildung 6: Die Substruktur von $\text{Na}_{11}(\text{OH})(\text{OtBu})_{10}$ ohne die *t*Bu-Reste; [6]Prisma in schwarz.^[28]

beschrieben. Während das Hexaprisman-Motiv stark an das Hexamer $[(\text{NaOtBu})_6]$ erinnert, kann das [4.4.4.4]-Fenestrans, das aus anderthalb M_3O_3 -Einheiten besteht, mit einem halben Nonamer $[(\text{NaOtBu})_9]$ verglichen werden. Das letzte Natriumatom verknüpft beide Teilstrukturen und sorgt für einen Ladungsausgleich. Während sich in dieser Struktur die einzelnen Oligomere des Natrium-tert-butanolats noch erkennen lassen, gehen diese in der nachfolgenden Struktur in eine einzigartige Anordnung über.

$\text{Na}_{13}(\text{PH}_2)(\text{OtBu})_{12}$ beinhaltet zwar zwölf NaOtBu-Einheiten, hat jedoch nichts mehr mit dem Hexamer oder Nonamer gemeinsam. Es ist ein Natriumalkoholat/Dihydrogenphosphid-Komplex, bestehend aus einem zentralen PH_2^- -Ion, das durch ein kationisches, sphärisches $[\text{Na}_{13}(\text{OtBu})_{12}]^+$, 1^+ Aggregat eingekapselt wird.^[29] Es wurde synthetisiert, indem Natrium und roter Phosphor in DME suspendiert und mit flüssigem

Einblick

Ammoniak verrührt wurden. Die Mischung wurde hinter einer explosions sicheren Schutzvorrichtung erwärmt. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde *tert*-Butanol zugegeben. Das erneute Erwärmen führte zu einer Suspension, die nach Filtration und Lagerung farblose Kristalle bildete.

Um die Lesbarkeit der Arbeit zu verbessern, wird durchgehend die „@“-Notation verwendet (z. B. **PH₂@1** für Na₁₃(PH₂)(*Ot*Bu)₁₂ bzw. [PH₂@Na₁₃(*Ot*Bu)₁₂]). Diese Schreibweise wurde gewählt, um die Nähe der Molekülstruktur zu den endohedralen Fullerenen [z. B. M@C₆₀] ^[30] und auch zu Silafullerenen^[31] zu betonen.

Die Verbindung kristallisiert in einer kubischen Zelle ($a = 19,3622(3)$ Å bei 30K) mit einer kubisch flächenzentrierten dichtesten Kugelpackung der sphärischen Mischaggregat. Der äußere Bereich des kugelförmigen Moleküls wird durch eine symmetrische Anordnung von zwölf *tert*-Butanolat-Einheiten gebildet. Die nach innen zeigenden Sauerstoffatome befinden sich an den Ecken eines fast regelmäßigen Ikosaeders. Im Inneren dieses Sauerstoff-Ikosaeders befinden sich 13 delokalisierte Natriumatome, verteilt auf 20 Positionen, die in

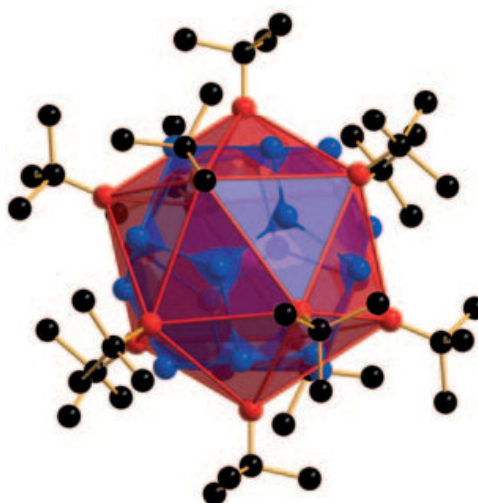


Abbildung 7: Schematische Darstellung von PH₂@1.^[29]

guter Näherung als die Ecken eines regulären Dodekaeders beschrieben werden können. Das eingekapselte Anion gleicht den Ladungsunterschied zwischen den zwölf Alkoholat-Anionen und den 13 Natriumkationen aus. Die Verbindung ist erstaunlich gut in aprotischen, unpolaren Lösungsmitteln löslich, was die Untersuchung durch hochauflösende NMR-Spektroskopie ermöglicht.

Sphärische Umkapselungen sind, auch wenn sie oft weniger homoleptisch oder symmetrisch aufgebaut sind, ein wiederkehrendes Motiv in der Chemie.^[32] Auch Strukturen mit einem Anion^[33] als zentralem umgekapseltem Teilchen und mit fehlgeordneten Alkalimetallen^[34] lassen sich in der Literatur finden. Obwohl die Publikation von Grütz-macher *et al.* durch quantenchemische Rechnungen die Stabilität und Übertragbarkeit des gefundenen Strukturmotivs diskutiert, zeigt sie keinen praktischen Weg zur

Einblick

Untersuchung dessen Übertragbarkeit. Der beschriebene Reaktionsweg ist sehr spezifisch und lässt sich vermutlich nur bedingt auf weitere Anionen übertragen.

Es bleibt also unklar, ob die Kapselung von Anionen durch NaO \dagger Bu ein allgemeines Strukturprinzip oder ein Einzelfall darstellt. Das Potenzial von NaO \dagger Bu, kleine Anionen in einer definierten, hochsymmetrischen Struktur zu stabilisieren und zu isolieren bietet jedoch einen hochinteressanten Zugang zur Untersuchung von hochsymmetrischen Hüllen mit delokalisierten Kationen und der darin eingeschlossenen Anionen. Die vorliegende Arbeit hat daher zum Ziel, durch die Entwicklung einer neuartigen *in-situ*-Synthesestrategie die Bildung und den Charakter von endohedralen Mischaggregaten systematisch zu untersuchen.

Viele der folgenden Ergebnisse wurden bereits in den Jahren 2021^[35] und 2022^[36] veröffentlicht. Darauf aufbauend wurden neue Strukturen charakterisiert und Anwendungsfelder entdeckt^[37,38], die an passender Stelle in dieser Arbeit diskutiert werden. Die entsprechenden Literaturverweise sind den Überschriften der jeweiligen Kapitel zu entnehmen.

2.2. Synthesen und begleitende Untersuchungen

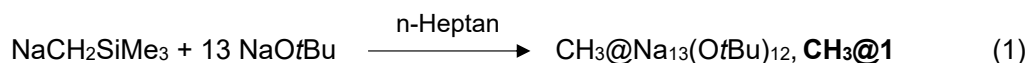
2.2.1. CH₃@1^[35]

Wie bereits oben erwähnt, kam der entscheidende Hinweis aus der Forschung zur Herstellung von Superbasen. Die Suche nach analogen Superbasen mit metallierten Siliciumverbindungen als metallorganische Komponente führte zu einem neuen Zugang zu diesen ungewöhnlichen, kugelförmigen Mischaggregaten.

Klett *et al.* konnten durch die Verwendung von Neopentyllithium [LiCH₂CMe₃]^[39] in Kombination mit KO^tBu eine Superbase isolieren und charakterisieren, die in der Lage war, Ferrocen vierfach zu metallieren.^[40] Das eingesetzte Neopentyllithium zeichnet sich zwar durch seine Reaktivität und vergleichbar gute Löslichkeit aus, es ist jedoch nicht kommerziell erhältlich und vergleichsweise teuer und aufwändig herzustellen. Aufgrund ihrer strukturellen Nähe zu Neopentyllithium bieten sich Alkalimetall-Derivate von Trimethylsilylmethylithium^[41] [LiCH₂SiMe₃, LiR] als eine günstigere und leichter zugängliche Alternative an. Überraschenderweise lieferte die Reaktion von LiCH₂SiMe₃ mit einem Überschuss an NaO^tBu große oktaedrische Kristalle. Diese Reaktion wurde später mit Trimethylsilylmethylnatrium [NaCH₂SiMe₃, NaR] wiederholt.

2.2.1.1. Synthesen^[35]

Die Verwendung einer Mischung aus NaR und NaO^tBu im Verhältnis 1:13 erwies sich als die ergiebigste Syntheseroute. Die Erwärmung der Mischung in *n*-Hexan oder *n*-Heptan ergab eine klare, gelbliche Lösung, aus der nach kurzer Zeit gelbliche, oktaedrische Kristalle der Verbindung **CH₃@1** bzw. [**CH₃@Na₁₃(O^tBu)₁₂**] auskristallisierten. Die Ausbeute lag bei 60 %, bezogen auf die verwendete Menge an NaO^tBu. Diese Kristalle ließen sich leicht isolieren und konnten ohne weitere Aufreinigung mittels Röntgendiffraktometrie sowie IR- und Raman-Spektroskopie untersucht werden.



Die Struktur des Produkts erwies sich zunächst als schwer zu entschlüsseln. Ausgehend von den Edukten wären auch andere Produkte wie beispielsweise ein reines NaO^tBu-Aggregat [NaO^tBu]₁₂ oder eine Zusammensetzung wie [Na₁₄(CH₂)(O^tBu)₁₂] denkbar gewesen. Die räumliche Anordnung dieser Komponenten, insbesondere der

Alkoholate, wurde durch die Röntgenkristallographie aufgeklärt. Das Zentralanion, insbesondere die Präsenz eines Kohlenstoffatoms und die Anzahl der daran gebundenen Wasserstoffatome, konnte durch NMR-Untersuchungen geklärt werden. Durch die Kombination dieser Messmethoden konnte das Produkt als **CH₃@1** identifiziert werden.

2.2.1.2. Kristallstrukturanalyse^[35]

CH₃@1 ist analog zu **PH₂@1**^[29] aufgebaut. Beide Substanzen teilen die von einem Ikosaeder abgeleitete Grundstruktur. Bei beiden handelt es sich um kugelförmige käfigartige Moleküle, die kleine, atomare oder molekulare Einheiten im Zentrum einschließen können und von ihrem Aufbau her inversen Mizellen ähneln.

Beide Verbindungen kristallisieren in einer kubischen Zelle mit Zellkantenlängen a zwischen 19 und 20 Å (**PH₂@1**: $a = 19,3622(3)$ Å bei 30K; **CH₃@1**: $a = 19,4734(21)$ Å bei 173K) mit einer kubisch-flächenzentrierten dichtesten Kugelpackung. In beiden Fällen wird das Zentrum durch das Anion bewohnt, das durch ein kationisches, sphärisches **[Na₁₃(*Or*Bu)₁₂]⁺**, 1⁺ Aggregat eingekapselt wird. Wie auch bei **PH₂@1** wird der äußere Bereich des kugelförmigen Moleküls durch eine symmetrische Anordnung von zwölf *tert*-Butanolat-Einheiten gebildet, deren nach innen orientierte Sauerstoffatome die Ecken eines fast regelmäßigen Ikosaeders besetzen. Im Inneren dieses Ikosaeders verteilen sich 13 delokalisierte Natriumatome über 20 Positionen, die in guter Näherung als die Ecken eines regulären Dodekaeders beschrieben werden können. Das eingekapselte Anion gleicht die Ladungsdifferenz zwischen den zwölf Alkoholat-Anionen und den 13 Natriumkationen aus, sodass ein neutrales Mischaggregat entsteht.

Das Aggregat lässt sich räumlich in die drei Bereiche unterteilen: die anionische *tert*-Butanolatsphäre, die kationische Natriumphäre und das Zentralanion. Die ersten beiden Sphären können aufgrund ihrer einkapselnden bzw. umhüllenden Funktion zusammen als die Natrium-*tert*-Butanolathülle bezeichnet werden. Für allgemeinere und prägnantere Formulierungen im weiteren Text bieten sich die Bezeichnungen **Alkoholatsphäre**, **Kationsphäre**, **Zentralanion** und **Alkoholathülle** an.

Insgesamt weist die gemeinsame Molekülstruktur Parallelen zu einer inversen Mizelle auf, bei der die unpolaren Alkylreste der *tert*-Butanolat-Einheiten nach außen und

hochpolare oder ionische Einheiten nach innen orientiert sind. Diese Anordnung erklärt die erstaunlich gute Löslichkeit dieser Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln.

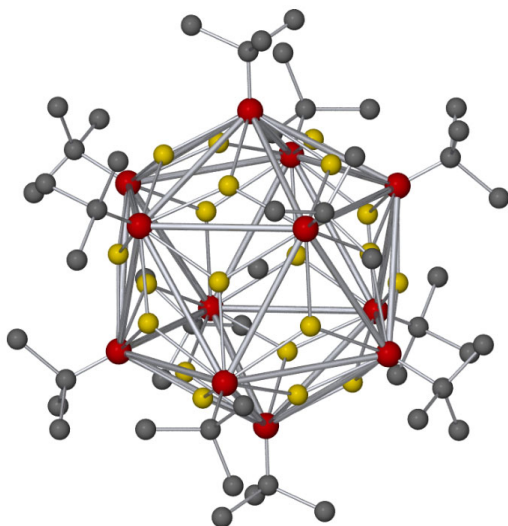


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Mischaggregats

Wasserstoffatome und ausgewählte Alkoxidreste sowie kleinere Fehlordinungen der Reste wurden weggelassen.

Die 20 Positionen, auf denen die 13 Natriumatome verteilt sind, werden durch gelbe Kugel dargestellt. Sie bilden die Ecken eines Dodekaeders (dünne Linien).

Die dicken Linien visualisieren das Icosaeder, das die Sauerstoffatome der Alkoxide (rote Kugel) aufspannen.

Die dynamische Ionenbewegung führt zu einer statistischen Verteilung der 13 Natriumatome über 20 Positionen, was sich in der Röntgenstrukturanalyse als Fehlordnung äußert. Aufgrund dieser hohen intrinsischen Fehlordnung erscheint das zentrale Anion in der Strukturanalyse als undefinierbare Elektronendichte. Darüber hinaus kann parallel zu **PH₂@1** die Position der Wasserstoffatome in **CH₃@1** nicht bestimmt werden. Die hohe Symmetrie dieser Substanzklasse ermöglicht es einerseits sehr große und reine Kristalle zu erhalten, andererseits erschwert sie die strukturelle Aufklärung dieser Kristalle, insbesondere die exakte Charakterisierung des Zentralanions. Dies macht letztendlich eine umfangreiche spektroskopische Untersuchung für eine vollständige Charakterisierung unerlässlich.

Die Zusammensetzung von **CH₃@1** qualifiziert es als echtes Alkyl/Alkoxy-Mischaggregat und somit als eine Art Superbase, obwohl die endohedrale Position der Methanid-Gruppe ihre Basizität beeinträchtigen sollte.

2.2.1.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen^[35]

Zur genauen Beschreibung des Zentralanions bietet sich eine Untersuchung anhand der NMR-Spektroskopie an, da sowohl Kohlenstoff als auch Wasserstoff NMR-aktiv sind. Jedoch befinden sich die meisten Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in der Alkoholathülle.

CH₃@1[35]

So ergab das ¹H-NMR-Spektrum dieser Kristalle bei den ersten Untersuchungen in [D₁₂]Cyclohexan scheinbar zuerst nur ein Singulett für die *tert*-Butanolat-Protonen bei 1,29 ppm. Das Signal unterschied sich in seiner Form nicht wesentlich von dem Singulett des reinen Natrium-*tert*-butanols, es war jedoch stärker tieffeldverschoben. Eine ähnliche Verschiebung konnte auch beim Lösen in [D₆]Benzol beobachtet werden. Hier wurde das Singulett bei 1,29 ppm erwartet, erschien jedoch bei 1,38 ppm. Beide Spektren sprechen nochmals gegen das Vorliegen von handelsüblichen NaOtBu im Produkt. Bei näherer Betrachtung der ¹H-NMR-Spektren konnte ein zweites schwaches Singulett mit einer Intensität von 1:40 (relativ zum Signal des Alkoholats) im weiten Hochfeld gefunden werden. Dieses lag in C₆D₁₂ bei –3,36 ppm und in C₆D₆ bei –3,23 ppm.

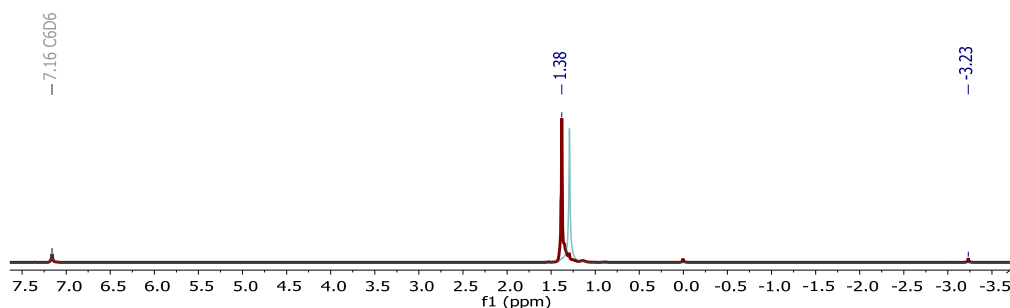


Abbildung 9: ¹H-NMR-Spektrum von CH₃@1 (rot) und NaOtBu (blau) in C₆D₆

Beim reinen NaOtBu ist dieses Signal nicht vorhanden. Ein vergleichbares, aber weniger hochfeldverschobenes Signal wurde für Lithiumalkoholat/Lithiumhydrid-Mischaggregat von Thomas *et al.* gefunden, die dann durch ²H- und ⁷Li-NMR-Spektroskopie als Li₁₀H(OtBu)₉(LiH·9LiOtBu) oder Li₁₂H(OtBu)₁₁(LiH·11LiOtBu) charakterisiert wurden.^[42] Ein ähnlich stark hochfeldverschobenes Signal, das gemeinsam mit einem tieffeldverschobenen NaOtBu-Signal auftaucht, lässt sich in der Literatur sonst nur bei PH₂@1 finden. Hier wird das hochfeldverschobene Signal anhand der ¹J_(1H,31P)-Kopplungskonstante eindeutig dem Dihydrogenphosphid-Anion zugeordnet, wobei der Grund der Hochfeldverschiebung nicht diskutiert wird.

Weitere NMR-Experimente mit langen Messzeiten enthüllten die ¹³C-Satelliten des hochfeldverschobenen Protonensignals mit einer ¹J_(1H,13C)-Kopplungskonstante von 96 Hz und einem Kreuzpeak im HSQC-Spektrum (¹H/¹³C, in C₆D₁₂: δ(¹H) = –3,36 ppm/ δ(¹³C) = –21,3 ppm; in C₆D₆: δ(¹H) = –3,23 ppm/ δ(¹³C) = –21,3 ppm). Diese wurden durch das protongekoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von CH₃@1 bestätigt.

CH₃@1[35]

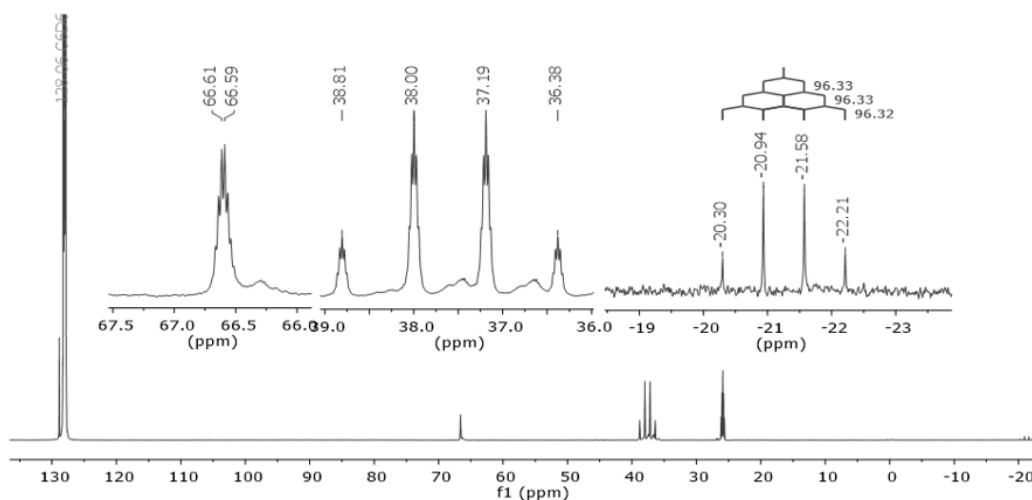


Abbildung 11: Protongekoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum von CH₃@1. Das Vorhandensein einer Methanid-Einheit wird durch ein 1:3:3:1-Quartett in einem Protongekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum angedeutet.

Die beobachtete ¹J_{(¹H,¹³C) Kopplungskonstante von 96 Hz, die mit der entsprechenden Kopplung in Methyllithium mit 98 Hz^[43] vergleichbar ist, deutet auf einen geringen Beitrag des s-Orbitals des Kohlenstoffatoms zu den C-H-Bindungen hin. Die ²J_{(¹H,¹H) Kopplung von 10 Hz (abgeleitet von der entsprechenden ²J_{(¹H,²D) Kupplung von 1,5 Hz durch Multiplikation mit dem gyromagnetischen Verhältnis (γ(H)/γ(D) ≈ 6,51) ist niedriger als der Wert für Methyllithium mit 13 Hz.^[44]}}}

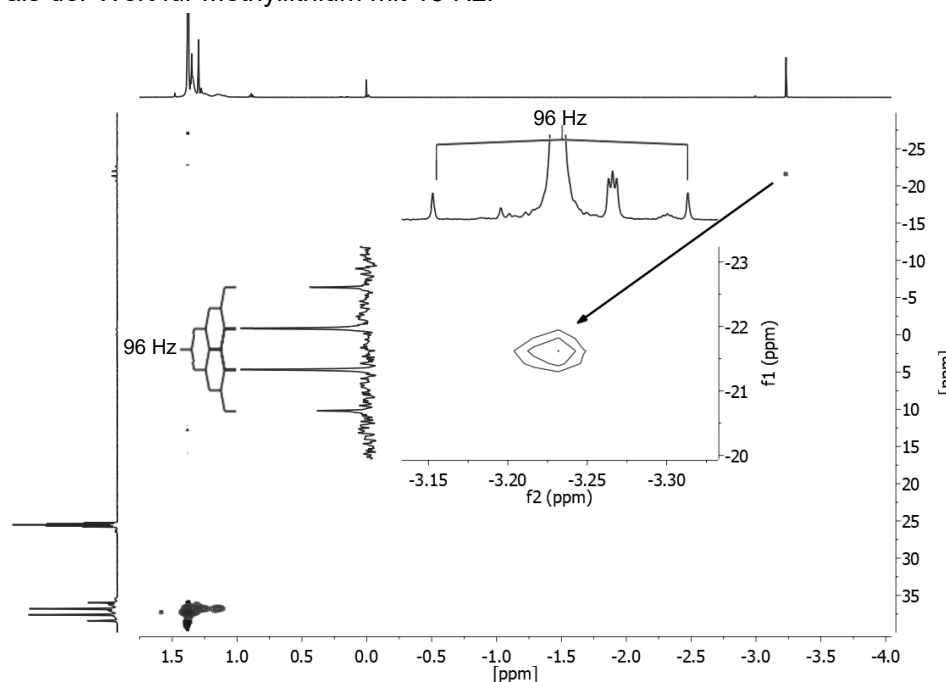


Abbildung 10: ¹H-¹³C-HSQC-NMR-Spektrum von CH₃@1 in C₆D₆.

CH₃@1[35]

Diese Deutung wurde durch ein ¹³C-DEPT-NMR-Experiment bestätigt. Mit Hilfe des DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)-Verfahrens können Kohlenstoffe mit gerader Anzahl an direkt gebundenen Protonen von Kohlenstoffen mit ungerader Anzahl an gebundenen Protonen unterschieden werden. Hierbei wird das Signal nicht aufgespalten, sondern es ändert je nach Anzahl der Protonen seine Phase. Bei einer Messung mit einer Pulssequenz optimiert für $^1J_{(1H,13C)} = 100$ Hz ergab es ein Signal in positiver Phase, was einer ungeraden Anzahl an direkt gebundenen Wasserstoffatomen entsprach. In Anbetracht der Intensitäten kann davon ausgegangen werden, dass hier ein Methanid-Anion vorliegt. Es ist bemerkenswert, dass **CH₃@1** die Möglichkeit bietet, eine Alkalimetall-Methanid-Einheit in Lösung durch hochauflösende NMR-Spektroskopie zu untersuchen.

Der Nachweis von CH₃D^[45] nach einer destruktiven Hydrolyse von **CH₃@1** mit D₂O bestärkte nochmals die Annahme bezüglich des Vorliegens eines Methanid-Anions. **CH₃@1** ist ebenfalls gut in [D₈]Toluol löslich und bleibt in der Lösung stabil. Das Lösen in, oder die Zugabe von, koordinierenden, polaren Lösungsmitteln wie [D₈]THF führt zu einer Reaktion und Zersetzung des Mischaggregats.

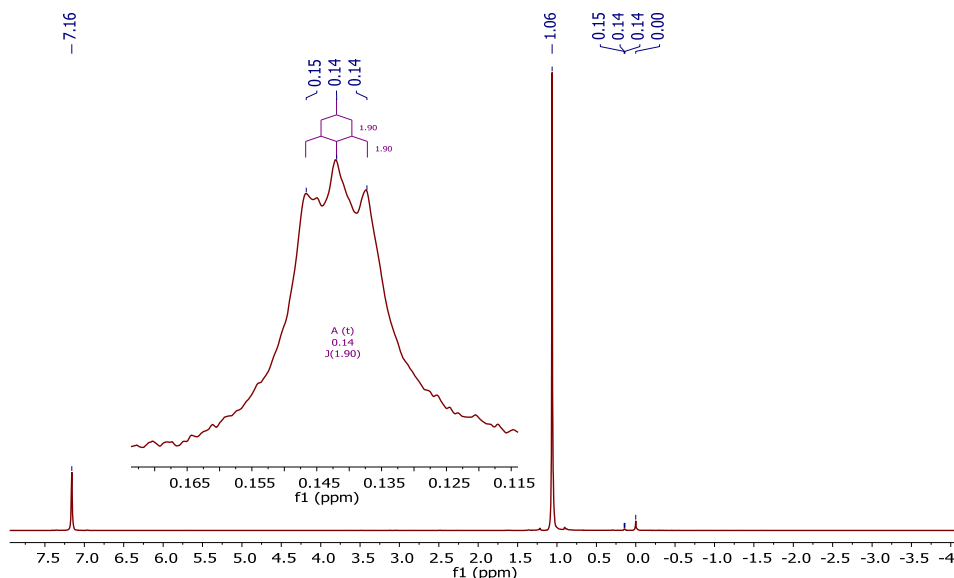


Abbildung 12: ¹H-NMR-Spektrum zum Nachweis des in-situ entstandenen CH₃D.

Die Charakterisierung des Zentralanions ermöglicht die Diskussion der unüblich starken Hochfeldverschiebung. Einerseits legt die Struktur der Alkoholathülle die dynamische Bewegung der Natriumkationen als eine Erklärung für die starke Hochfeldverschiebung nahe. Extreme Hochfeldverschiebungen sind auch für Hydride in vielen Übergangsmetallkomplexen bekannt. Diese werden oft auf die Abschirmung durch die ungepaarten d-Elektronen des Metalls zurückgeführt.^[46] Im Fall von **CH₃@1** handelt es sich zwar um ein diamagnetisches System mit Natriumkationen, jedoch bilden diese eine hochdynamische Sphäre um das Zentralanion. Es ist denkbar, dass diese Kationensphäre im externen Magnetfeld zu einem induzierten lokalen Magnetfeld beiträgt (analog zu einem Ringstromeffekt)^[47], der dem externen Feld im Zentrum des Mischaggregats entgegenwirkt und somit zu einer Hochfeldverschiebung führt.

Andererseits weisen Carbanionen generell eine erhöhte Elektronendichte am Kohlenstoffatom auf, was eine verstärkte Abschirmung der gebundenen Wasserstoffatome und somit ebenfalls eine starke Hochfeldverschiebung bedingt. Bei der Betrachtung der Protonensignale der Edukte fällt ein ähnlicher Effekt auf. Die Signale der M-CH₂-Gruppen von in [D₆]Benzol gelösten Trimethylsilylmethyl-Alkalimetallverbindungen (MCH₂SiMe₃) liegen im ¹H-NMR-Spektrum stark im Hochfeld (bei -2,03 ppm für M = Li; -2,44 ppm für M = Na und -2,60 ppm für M = K). Hier zeigt sich, dass mit steigender Elektronendichte am elektronegativeren Kohlenstoff die Hochfeldverschiebung zunimmt. Eine Substitution der Trimethylsilylgruppe durch ein Wasserstoffatom, wie es beim Zentralanion der Fall ist, könnte diesen Effekt verstärken und somit eine noch stärkere Hochfeldverschiebung hervorrufen.

2.2.1.4. Reaktionsmechanismus^[35]

Die ausreichend langsame Reaktionsgeschwindigkeit erlaubt es, den Reaktionsverlauf mit einem ¹H-Kinetikexperiment zu verfolgen. Aufgrund der hohen Reaktivität von NaR wurde die Reaktion in C₆D₁₂ durchgeführt. Vor dem Entstehen der Resonanz des Zentralanions bei -3,36 ppm tritt zunächst ein weiteres Singulett bei -3,25 ppm auf. Die Intensität dieses Signals steigt zunächst an, erreicht ein Maximum und nimmt anschließend mit dem Fortschreiten der Bildung von **CH₃@1** wieder ab. Parallel dazu nimmt die Intensität des Signals für die CH₂-Gruppe (-2,23 ppm in C₆D₁₂) von NaR^[48] stetig ab. Der zeitliche Verlauf der Intensitäten dieser beiden Signale (das Anwachsen und Abklingen des Signals bei -3,25 ppm korreliert mit der Abnahme des NaR-Signals und

CH₃@1[35]

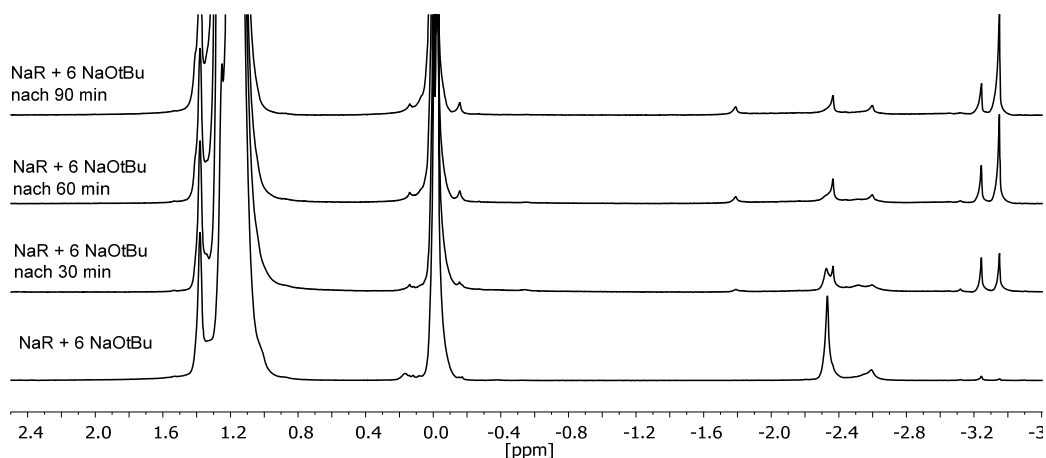


Abbildung 13 : ¹H-NMR-Spektren der Reaktion bei 50 °C.

der Zunahme des **CH₃@1**-Signals) spricht dafür, dass das Signal bei –3,25 ppm einem kurzlebigen Zwischenprodukt der Reaktion zuzuordnen ist. Die Natur dieses Zwischenprodukts bleibt vorerst unklar. Das Experiment lenkt die Aufmerksamkeit jedoch auf die CH₂-Gruppe des Trimethylsilylmethyl-Reagenzes als mögliche Quelle des Methanidanions.^[49]

Eine mögliche Zersetzung in Anwesenheit von Alkoholen würde auch den Mangel an Ergebnissen der entsprechenden Lochmann-Schlosser-Chemie erklären. Um diese Hypothese zu testen, wurde monodeuteriertes Trimethylsilylmethyl-Lithium [LiCHDSiMe₃] mit einem Deuterierungsgrad von etwa 80% synthetisiert^[35] und verwendet.

Entsprechend der oben beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift für **CH₃@1** wurde die Reaktion mit einem Überschuss an NaOtBu durchgeführt. Das eingeschlossene Monodeuteromethanid-Anion zeigte im ¹H-NMR-Spektrum ein Triplett (durch ²J_(1H,2H)-Kopplung) mit einer chemischen Verschiebung, die eine sekundäre Isotopenverschiebung^[50] von Δδ_(¹H, 2H) = –0,035 ppm (hochfeldverschoben) relativ zum Singulett des CH₃-Signals in **CH₃@1** aufwies. Jedoch wies das Produkt nur einen geringen Deuterierungsgrad von 20 % auf. Dieser Wert ist überraschend niedrig und muss kritisch bewertet werden, insbesondere da ein Signal, das einem Triplett für ein monodeuteriertes Methanid ähnelt, in sehr geringer Intensität auch bei der Reaktion mit nicht-deuteriertem LiR als Edukt beobachtet wurde.

CH₃@1[35]

nahe. Dafür würde auch das unlösliche, öartige, braune Nebenprodukt der Reaktion sprechen. Für besser zugängliche und weniger reaktive Reaktanten wäre vermutlich die nukleophile Substitution unter den basischen Bedingungen und der Anwesenheit von Alkoholaten der plausible Reaktionsweg.

2.2.1.5. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und Raman-Spektren von **CH₃@1** und **CD₃@1** wurden untersucht. Beide Substanzen zeigen feine, aber signifikante Unterschiede zu den Spektren des NaOtBu. Den charakteristischen Schwingungen der Zentralanionen konnten jedoch keine Absorptionsbanden zugeordnet werden.

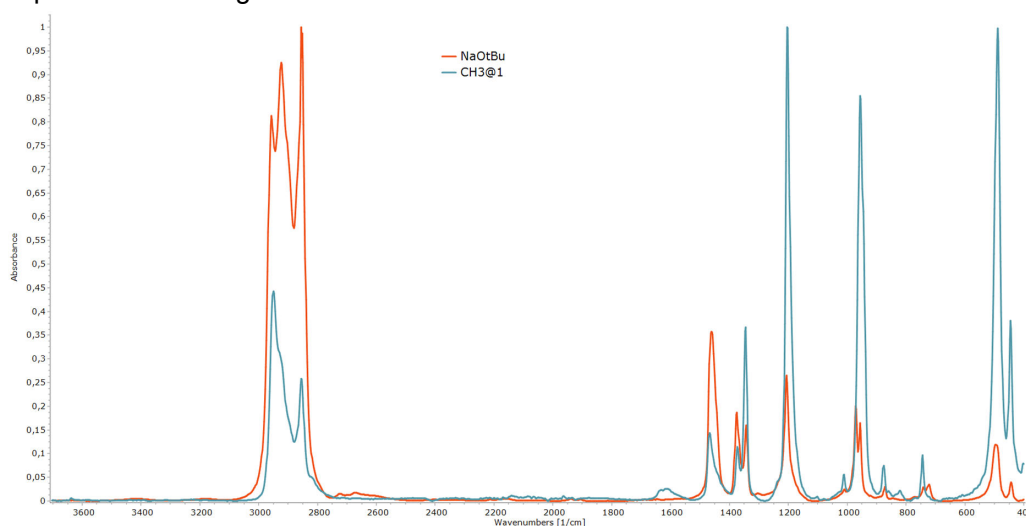


Abbildung 14: Die IR-Spektren von CH₃@1 (blau) und NaOtBu (rot).

Weder spektroskopische Daten noch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse erlauben es, stichhaltige Rückschlüsse auf die Konformation des Zentralanions zu ziehen. In Bezug auf die niedrige Inversionsbarriere^[54] des freien Anions und die hochdynamische Umgebung ist es sinnvoll anzunehmen, dass es sich hierbei um eine fluxionale Einheit ohne eine klar definierte Struktur handelt.^[55]

2.2.2. Alkoholathülle^[35]

Trotz der erfolgreichen Charakterisierung von **CH₃@1** bleibt die Frage ungeklärt, wie sich die Alkoholathülle in Lösung verhält und ob sie mit den delokalisierten Natriumkationen stabil genug ist, um einen Ligandenaustausch zu ermöglichen. Einen entscheidenden Hinweis dafür gibt das bereits im Kinetikexperiment beobachtete Zwischenprodukt. Im ¹H-NMR-Spektrum des auskristallisierten **CH₃@1** lässt sich das schwache Singulett des Zwischenprodukts (−3,25 ppm) wiederfinden. Offenbar kristallisiert das Zwischenprodukt mit aus und lässt sich unter inerter Atmosphäre lagern. Zudem sind zwei Singulett bei 0,00 ppm (SiMe₃-gruppe) und bei 2,08 ppm (CH₂-Gruppe) zu erkennen, die typisch für nicht umgesetztes NaR sind. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem Signal der CH₂-Gruppe und dem Singulett des Zwischenprodukts beträgt etwa 2:3.

Aufgrund der ungewöhnlich starken Hochfeldverschiebung ist es naheliegend, dass ebenfalls ein eingeschlossenes Methanidanion das Singulett des Zwischenprodukts verursacht, das sich jedoch in einer leicht veränderten Umgebung im Vergleich zu **CH₃@1** befindet. Daraus folgt eine 1:1-Stöchiometrie zwischen dem Zwischenprodukt und nicht umgesetztem NaR. NaR und NaOtBu besitzen einen ähnlichen Skelettaufbau und haben eine vergleichbare Größe. Daher besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass sich die beiden Produkte in ihrer Struktur nur um einen Liganden unterscheiden. Die Empfindlichkeit des Zentralanions gegenüber den Einheiten der Alkoholathülle ermöglicht es, dessen Zusammensetzung und Verhalten in Lösung detailliert mittels ¹H-NMR zu untersuchen.

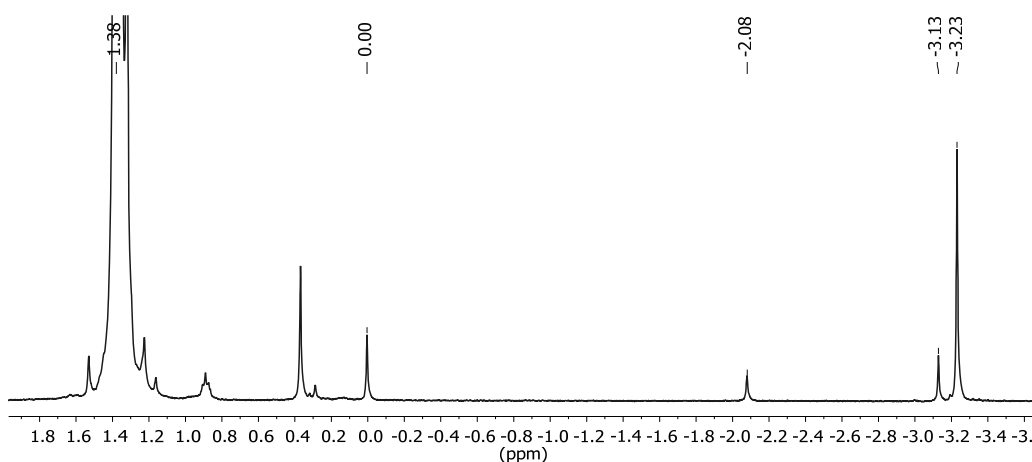


Abbildung 15: ¹H-NMR-Spektrum von **CH₃@1** in C₆D₆ mit kokristallisiertem Zwischenprodukt.

2.2.2.1. Gemischte Alkoholathüllen^[35]

Um die Möglichkeit eines Ligandenaustauschs zu testen, wurde zum gelösten **CH₃@1** ein weiteres Alkoholat, Natrium-1-Methylcyclohexanolat [NaOMeCyc]^[56], zugegeben. Dadurch wandelte sich das ursprüngliche Singulett des Zentralanions im ¹H-NMR-Spektrum scheinbar zu einem Signal mit höherer Multiplizität. Abhängig vom Signal-zu-Rausch-Verhältnis war ein Nonet oder eine höhere Multiplizität zu erkennen. Dieses neue Pseudomultiplettmuster wies eine erstaunliche Ähnlichkeit zum ²H-NMR-Signal von [Li₁₀D(OtBu)₉] und [Li₁₂D(OtBu)₁₁] auf, das durch die Kopplung des Deuterons mit den umgebenden ⁶Li verursacht wird.^[42] Es ist jedoch auffallend, dass die Abstände der einzelnen Peaks sich je nach verwendetem Lösungsmittel ändern. In C₆D₆ betragen sie 9,32 Hz, während sie in C₆D₁₂ 4,6 Hz betragen (gemessen auf einem 400-MHz Spektrometer).

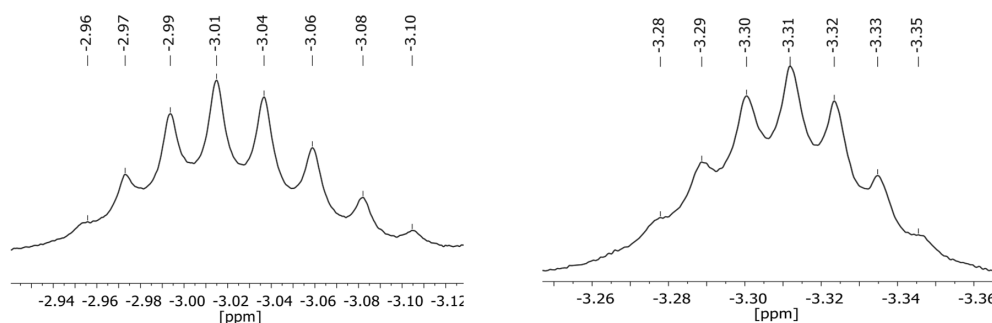
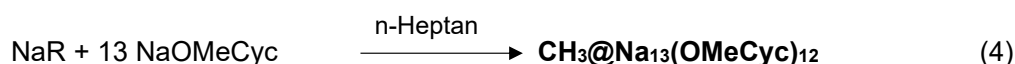


Abbildung 16: Links: Pseudomultiplettmuster in C₆D₆. Rechts: Pseudomultiplettmuster in C₆D₁₂.

Diese Beobachtung ist nicht mit einer skalarer Protonen-Proton-Kopplung vereinbar. Vielmehr deutet sie auf eine Serie von Signalen hin, die durch die proportionale Änderung der chemischen Verschiebungen der Zentralanionen entstehen. Als Ursache könnte der schrittweise Austausch von OtBu-Einheiten mit OMeCyc-Einheiten in **CH₃@1** identifiziert werden.

Der schrittweise Austausch von Alkoholaten spricht für die Existenz einer einheitlichen Alkoholathülle aus Natrium-1-Methylcyclohexanolat. **CH₃@Na₁₃(OMeCyc)₁₂** kann tatsächlich analog zu **CH₃@1** durch eine Reaktion von NaR mit einem Überschuss an NaOMeCyc synthetisiert werden.



Die Signale der Protonen der OMeCyc-Gruppe weisen ein komplexes Kopplungsmuster auf und erscheinen in einem Bereich zwischen 0,9 ppm und 1,8 ppm. Das Signal für das zentrale Methanid-Anion erscheint in C_6D_6 bei -2,95 ppm. Auch wenn die Kristalle von vergleichbarer Qualität wie die von **CH₃@1** waren, wurde aufgrund der vermuteten Fehlordnung des großen Alkoholatsphäre auf eine Strukturaufklärung verzichtet.

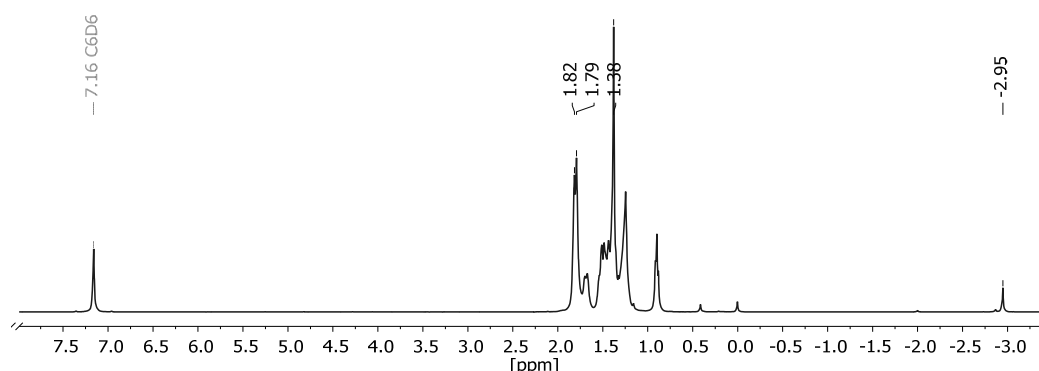


Abbildung 17: 1H -NMR-Spektrum von **CH₃@Na₁₃(OMeCyc)₁₂** in C_6D_6 .

Wenn diese Verbindung mit etwa gleicher Menge an **CH₃@1** in C_6D_6 gemischt wird, kann ein Austausch von Alkoxygruppen zwischen diesen Verbindungen im 1H -NMR-Spektrum beobachtet werden (s. Abbildung 20). Unmittelbar nach der Zugabe sind nur die Signale der beiden Methanidionen bei -2,95 ppm (für **CH₃@Na₁₃(OMeCyc)₁₂**) und bei -3,23 ppm (für **CH₃@1**) zu sehen.

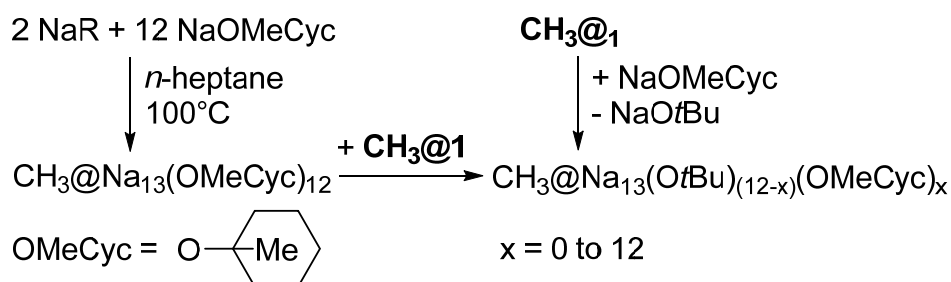
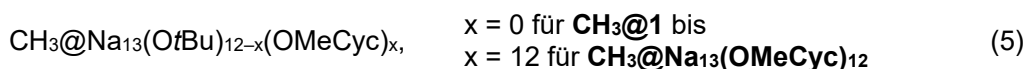


Abbildung 18: Synthese eines Na-Methylcyclohexanolat-Analogons (OMeCyc) von **CH₃@1** und alternative Einführung von Na-Methylcyclohexanolat-Einheiten in die Alkoholathülle von **CH₃@1**.

Nach wenigen Minuten bei einer Temperatur von 50 °C erscheinen bis zu elf neue Signale im Bereich zwischen den beiden ursprünglichen Signalen. Es ist möglich, diese insgesamt 13 annähernd äquidistanten Resonanzen den gemischten Alkoholathüllen nach der allgemeinen Formel



zuzuordnen. Jede einzelne Resonanz repr\u00e4sentiert ein Mischaggregat mit x NaOtBu-Einheiten bzw. $12 - x$ NaOMeCyc-Einheiten und stellt seine entsprechend zahlreichen „konformeren Isomeren“ dar. Diese Anzahl der NaOMeCyc-Einheiten gibt die chemische Verschiebung des Zentralanionsignals vor. Die Intensit\u00e4ten dieser Signale folgen n\u00e4herungsweise der gau\u00dfischen Verteilung, wobei die Position des Maximums nur vom Verh\u00e4ltnis der Ausgangsaggregate abzuh\u00e4ngen scheint. Das passt zu der zuf\u00e4lligen und statistischen Verteilung aller Alkoholat-Einheiten \u00fcber alle Mischaggregate.

Eine Auftragung der chemischen Verschiebung des Methanid-Signals gegen die Anzahl der NaOMeCyc-Einheiten der Alkoholath\u00fcille zeigt, dass die \u00c4nderung der chemischen Verschiebung nahezu linear erfolgt. Die Steigung der Regressionsgeraden in dieser Auftragung entspricht der mittleren \u00c4nderungsrate der chemischen Verschiebung und somit den durchschnittlichen Abstand zwischen zwei benachbarten Signalen in der Serie. Somit ist es m\u00f6glich, die Zusammensetzung der Alkoholath\u00fcille \u00fcber die chemische Verschiebung des Zentralanions zu bestimmen.

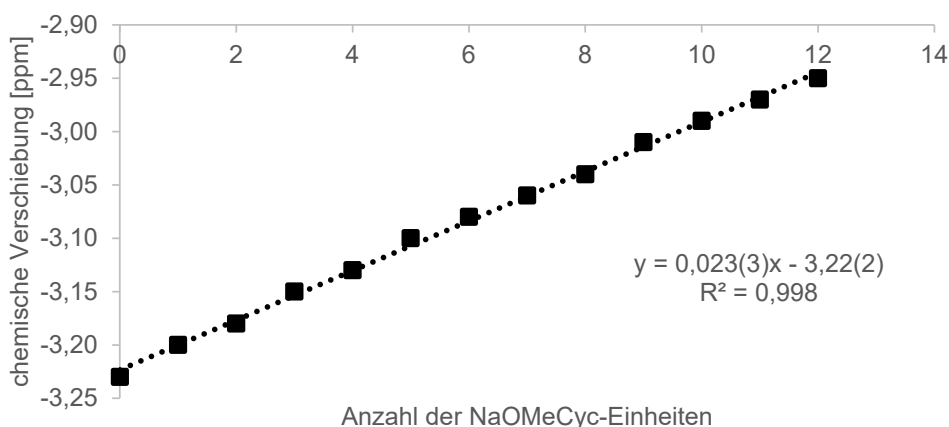


Abbildung 19: Eine Auftragung der chemischen Verschiebung des Methanid-Signals gegen die Anzahl der NaOMeCyc-Einheiten der Alkoholath\u00fcille mit einer Regressionsgerade.

Um zu testen, ob der Austausch der Alkoholate durch einen dissoziativen oder assoziativen Prozess erfolgt, wurde den frisch hergestellten Mischungen von $\mathbf{CH}_3\text{@1}$ und $\mathbf{CH}_3\text{@Na}_{13}(\mathbf{OMeCyc})_{12}$ zus\u00e4tzliches NaOtBu zugegeben. Das Alkoholat sollte die Reaktion im Falle eines assoziativen Prozesses beschleunigen. Neben einer signifikanten Verlangsamung des Alkoholataustauschs wurden auch Ver\u00e4nderungen in der Entwicklung der Signalmuster beobachtet.

Alkoholathülle[35]

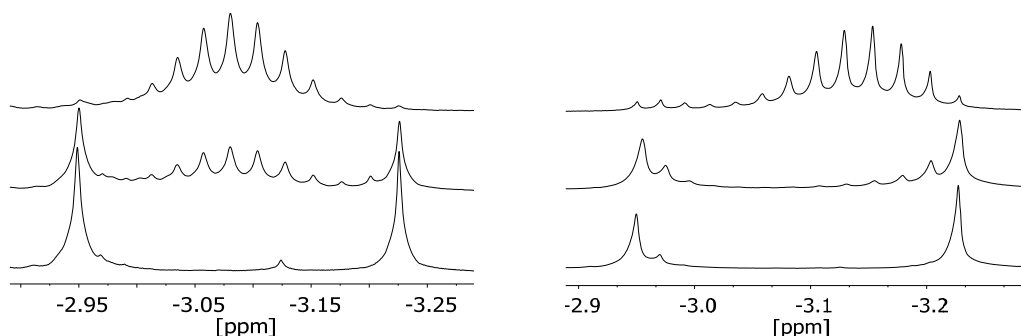


Abbildung 20: Entwicklung einer Mischung aus $\text{CH}_3@1$ und $\text{CH}_3@Na_{13}(\text{OMeCyc})_{12}$ in deuteriertem Benzol, beobachtet durch ^1H -NMR-Spektroskopie bei $50\text{ }^\circ\text{C}$. Links: ohne NaOtBu , 0 min, 39 min, 87 min; rechts: mit zusätzlichem NaOtBu , 0 min, 60 min, 450 min.

In Abwesenheit von zusätzlichem freiem Alkoholat erscheinen die neuen Signale direkt in der Mitte zwischen den ursprünglichen Signalen der beiden Ausgangsspezies. Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von zusätzlichem NaOtBu dazu, dass neue Signale vorerst in der Nähe der ursprünglichen Signale erscheinen. Im ersten Fall findet wahrscheinlich der sofortige Austausch mehrerer Alkoholat-Einheiten statt, wobei direkt zwei neue Aggregate mit einer ähnlichen Anzahl von Fremd-Alkoholaten entstehen. Als Übergangszustand hierfür könnte eine temporäre Fusion beider Mischaggregate in Betracht gezogen werden, die durch die flexiblen Bindungsverhältnisse und die dynamische Natur der Alkoholathüllen begünstigt wäre.

Die Zugabe von zusätzlichem Alkoholat hindert diesen direkten Austauschweg und begünstigt gleichzeitig einen schrittweisen Austausch einzelner Alkoholate. Dieser Austausch findet dann zwischen den Alkoholat-Oligomeren und den Mischaggregaten statt, wodurch die beiden ursprünglichen Mischaggregate nach und nach mit Fremd-Alkoholaten angereichert werden. Als Grund für die vergleichsweise geringe Geschwindigkeit dieses Austauschweges kann die relative Stabilität der NaOtBu -Oligomere in Lösung angeführt werden, deren Liganden erst aus ihrem eigenen Aggregatverband gelöst werden müssen, um an den Mischaggregaten ausgetauscht zu werden.

2.2.2.2. Verschiebung des Methanid-Signals

Auch der Einfluss von weiteren tertiären Alkoholaten auf die chemische Verschiebung des Methanid-Anions wurde untersucht. Die Alkoholate wurden durch die Reaktion des entsprechenden Alkohols mit elementarem Natrium synthetisiert und durch

Sublimation bzw. Destillation gereinigt. Zur Bestimmung der durchschnittlichen Änderung der chemischen Verschiebung bot sich folgende Methode an:

In einem NMR-Experiment wurde zu einer definierten Menge von **CH₃@1** (ca. 20 mg) etwa die fünf- bis siebenfache Stoffmenge an Alkoholat zugegeben und in C₆D₆ gelöst. Nach kurzem Erhitzen auf 50 °C konnten die Signale der ersten gemischten Aggregate mit $x = 1, 2, 3$ etc. beobachtet werden. Aufgrund des beobachteten linearen Zusammenhangs zwischen der Anzahl der ausgetauschten Liganden und der chemischen Verschiebung wurde darauf verzichtet, für jedes System das gesamte Gleichgewicht mit allen 13 Spezies abzuwarten. In einigen Fällen mit größeren Alkoholaten konnten die höher-substituierten Mischaggregate nicht beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass diese eventuell nicht stabil sind. In diesen Fällen wurde die Steigung der Verschiebung pro ausgetauschtem Liganden aus den ersten beobachteten Signalen der gemischten Aggregate bestimmt.

Eines der ersten verwendeten Alkoholate war Natrium-3-ethylpentan-3-olat, dessen Wahl durch die Ähnlichkeit mit Natrium-*tert*-butanolat nahegelegt wurde. Entgegen den Erwartungen führte es zur Zersetzung des **CH₃@1**, was sich durch das Verschwinden des Zentralanionsignals im ¹H-NMR-Spektrum zeigte. Daraus wurde die Hypothese abgeleitet, dass das Vorhandensein mindestens einer Methylgruppe am α -Kohlenstoffatom des Alkoholatliganden (wie in allen anderen getesteten Fällen) eine essenzielle Voraussetzung für die Bildung und Stabilität der sphärischen Alkoholathülle sein könnte.

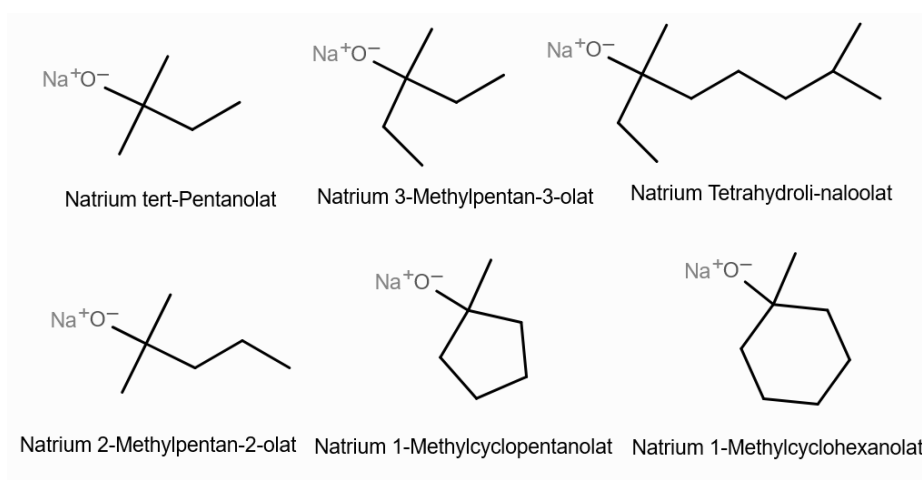


Abbildung 21: Strukturen der verwendeten Alkoholate.

Alkoholathülle[35]

Bei allen erfolgreich untersuchten Alkoholaten zeigten die chemischen Verschiebungen des Methanid-Signals ein vergleichbares lineares Verhalten in Abhängigkeit von der Anzahl x der ausgetauschten Liganden. Über die Steigung der jeweiligen Regressionsgeraden konnte somit die mittlere Änderungsrate pro ausgetauschter Alkoholat-Einheit bestimmt werden.

Tabelle 1: Daten der untersuchten Alkoholate

Name des Alkoholats	Molare Masse [g/mol]	Anzahl Datenpunkte	Mittlere Änderungsrate [ppm]
Natrium <i>tert</i> -Pentanolat [Na].OC(C)(C)CC	110.13	6	0,012(6)
Natrium 1-Methylcyclopentanolat [Na].OC1(C)CCCC1	122.15	11	0,011(4)
Natrium 3-Methylpentan-3-olat [Na].OC(C)(CC)CC	124.18	4	0,025(2)
Natrium 2-Methylpentan-2-olat [Na].OC(C)(C)CCC	124.18	3	0,014(5)
Natrium 1-Methylcyclohexanolat [Na].OC1(C)CCCC1	136.19	13	0,023(3)
Natrium Tetrahydrolinaloolat [Na].OC(C)(CC)CCCC(C)C	180.30	4	0,029(8)

Wenn die ermittelte Änderungsrate gegen die molare Masse des jeweiligen Alkoholats aufgetragen wird, ist eine positive Korrelation zwischen diesen beiden Größen zu erkennen. So lässt sich sagen, dass die chemische Verschiebung des Methanid-Signals tendenziell mit zunehmender Masse (und damit oft Größe/Sperrigkeit) des Alkoholats ebenfalls zunimmt.

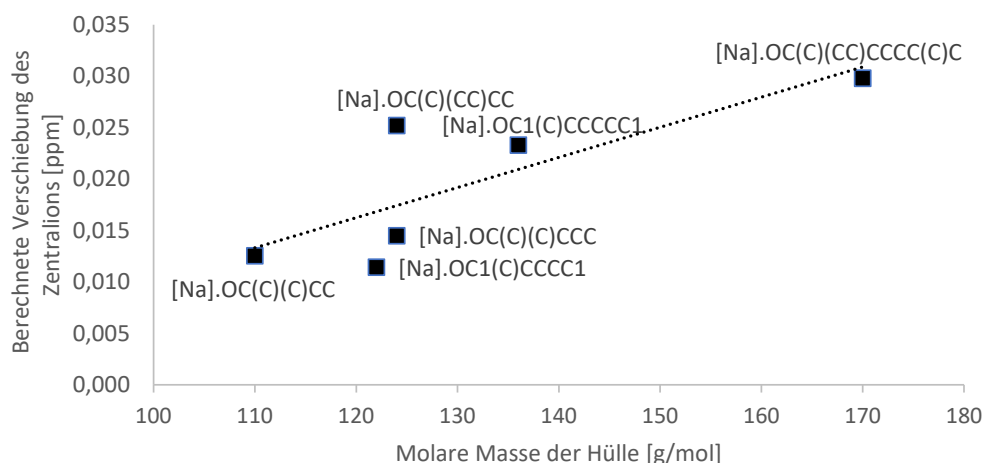


Abbildung 22: Darstellung der Tabelle 1 im Koordinatensystem.

Trotz dieser systematischen Untersuchung konnte der genaue Mechanismus, wie Veränderungen in der Alkoholat-Hülle die chemische Verschiebung des zentralen Methanid-Ions beeinflussen, nicht abschließend geklärt werden. Ein möglicher Grund für die höhere Tieffeldverschiebung kann die Störung oder Veränderung des Ringstroms sein. Eine längere Alkylkette hat einen größeren +I-Effekt auf den endständigen Sauerstoff, dessen Elektronendichte die Form und Größe der Natriumsphäre verändern könnte.

Ferner zeigt ein Vergleich von Alkoholaten ähnlicher molarer Masse, wie Natrium-3-methylpentan-3-olat (azyklisch, 0.025 ppm/Ligand) und Natrium-1-methylcyclopentanolat (zyklisch, 0.011 ppm/Ligand) einen signifikant stärkeren Effekt für das azyklische Alkoholat. Dies deutet darauf hin, dass neben der reinen Masse auch die Flexibilität des Alkylrestes und mögliche Wechselwirkungen zwischen den Alkoholaten die Struktur der Hülle und damit die chemische Verschiebung des Zentralanions signifikant beeinflussen.

2.2.2.3. Das Zwischenprodukt^[35]

Wie bereits oben diskutiert legt die strukturelle Nähe der CH_2SiMe_3 -Gruppe zu der *t*Bu-Gruppe nahe, dass ein ähnlicher Austausch ebenfalls mit NaR möglich sein sollte. Das Signal des Zwischenprodukts befindet sich in einem passenden Bereich und ist entsprechend tieffeldverschoben. Experimentell konnte diese Annahme durch eine

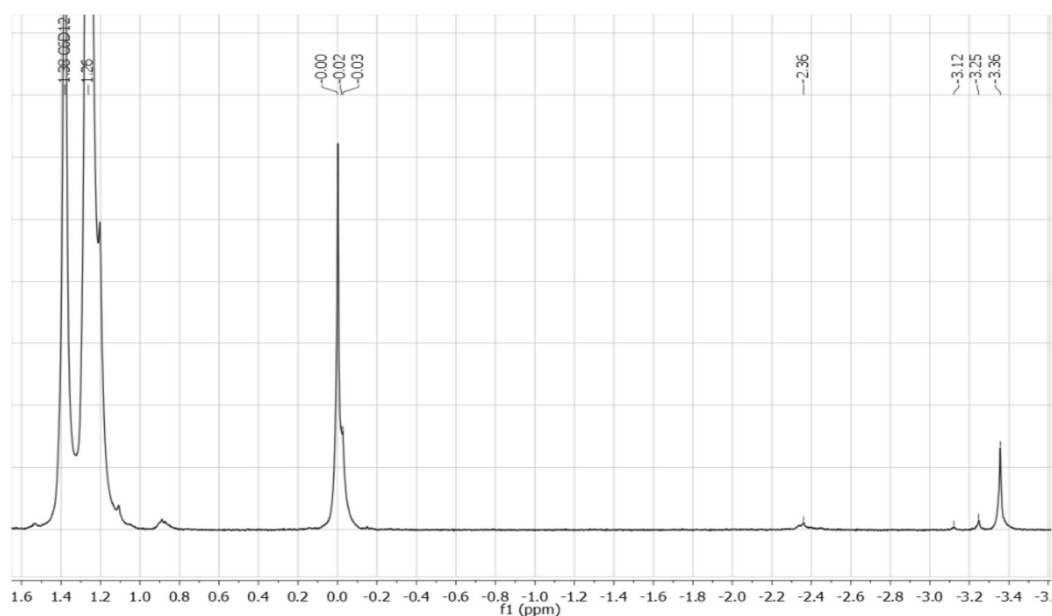


Abbildung 23: ¹H-NMR einer Mischung von $\text{CH}_3@1$ und $\text{NaCH}_2\text{SiMe}_3$ in $[D_{12}]\text{Cyclohexan}$.

Zugabe von NaR zu in $[D_6]$ Benzol gelöstem $CH_3@1$ bestätigt werden. Die Intensität des Zwischenprodukt-Singulets nahm zu. Jedoch wurde nur ein NaR-Molekül in die Hülle ausgetauscht, was wahrscheinlich durch die geringe Löslichkeit von NaR in Alkanen oder die höhere Molekülgröße bedingt wurde.

2.2.2.4. Gemischte Alkoholathülle als Indikator

Durch die Aufklärung des Zwischenprodukts wurde die mögliche Synthese eines weiteren, unbekanntes Zentralanions als Nebenprodukt ausgeschlossen. Gleichzeitig etablierte sich die gemischte Alkoholathülle durch ihr distinktives Signalmotiv im 1H -NMR als einen Indikator für protonhaltige Zentralanionen. Dies führte in einer eher versehentlichen Nutzung zu interessanten Entdeckungen.

In einem an einem Schlenk Kolben angesetzten NMR-Röhrchen wurden die beiden Substanzen $CH_3@1$ und $CH_3@Na_{13}(OMeCyc)_{12}$ in C_6D_6 gelöst. Nun sollte dieses Schlenk-NMR-Röhrchen unter etwas Unterdruck abgeschmolzen und versiegelt werden. Jedoch war das NMR-Röhrchen nicht ganz korrekt an das Ansatzstück angeschmolzen worden. Das Lösungsmittel entwich beim Versuch, das NMR-Röhrchen abzuschmelzen, und entzündete sich an der Bunsenbrennerflamme. Nach kurzer Zeit konnte das Röhrchen abgeschmolzen werden. Die erwarteten Signale der gemischten Spezies waren trotz des kleinen Unfalls deutlich zu erkennen. Überraschenderweise schienen entstandene Verbrennungsprodukte auch in die Lösung und sogar in das Mischaggregat gelangt zu sein. An einer Stelle im 1H -NMR-Spektrum wurde ein ähnliches Signalmuster beobachtet. Später gelang es, diese Substanzen zu identifizieren. Dieses unerwartete Ergebnis zeigte zum einen, dass eine gemischte Alkoholathülle als ein einfacher und direkter Indikator für ein eingeschlossenes Zentralanion dienen kann, zum anderen aber auch, dass Alkoholathüllen mit anderen, eventuell höher oxidierten Zentralanionen ebenfalls möglich sind.

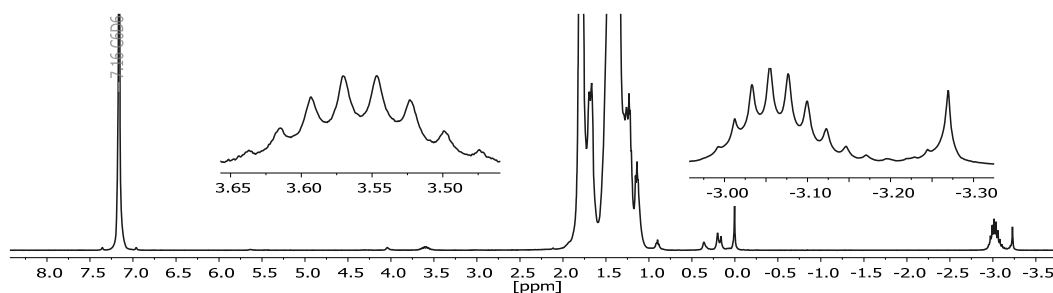


Abbildung 24: 1H -NMR-Spektrum mit dem unbekanntes Zentralanion bei etwa 3,55 ppm.

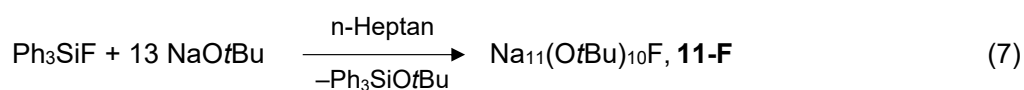
2.2.3. Halogene als Zentralanionen^[35]

Der zuvor beschriebene Erfolg mit Trimethylsilylmethylnatrium legte die Verwendung anderer trimethylsilylsubstituierter Verbindungen für die Synthese neuartiger Mischaggregate nahe. Als strukturell einfache anionische Komponenten wurden die Halogenide Chlorid, Bromid und Iodid in Betracht gezogen. Trimethylsilylhalogenide, insbesondere Trimethylsilylchlorid, werden routinemäßig eingesetzt, um Hydroxylgruppen während mehrstufiger Synthesen zu schützen. Im Laufe der Reaktion wird die Hydroxylgruppe unter basischen Bedingungen deprotoniert und das resultierende Alkoholat greift im Sinne einer nukleophilen Substitution am Siliciumatom an. Dabei entsteht ein Silylether und es wird ein Halogenidanion freigesetzt.

Genau diese Reaktion kann genutzt werden, um *in situ* Halogenidanionen in Kohlenwasserstoffen freizusetzen, die unter den gegebenen Bedingungen zur Einkapselung bereitstehen.

2.2.3.1. Synthesen^[35]

Um diesen Syntheseweg zu testen, wurden die Trimethylsilylhalogenide von Chlor, Brom und Iod mit überschüssigem NaOtBu in Heptan erhitzt. Auf die Verwendung von Trimethylsilylfluorid wurde aufgrund der schlechten Zugänglichkeit und des geringen Dampfdrucks verzichtet und stattdessen Triphenylsilylfluorid [Ph₃SiF] verwendet. Die Erwärmung führte bei allen eingesetzten Silylhalogeniden zu einer klaren Lösung. Bei Chloro-, Bromo- und Iodotrimethylsilan fielen aus der Lösung über Nacht farblose oktaedrische Kristalle der Zusammensetzung **X@1** aus, mit Ausbeuten über 50 %. Diese Kristalle, die über diese Synthesestrategie erhalten wurden, ließen sich ebenfalls leicht isolieren und konnten ohne weitere Aufreinigung mittels Röntgendiffraktometrie sowie IR- und Raman-Spektroskopie untersucht werden.



Halogene als Zentralanionen^[35]

Aus der Reaktion mit Ph_3SiF konnten nur nach einwöchiger Reaktionszeit Kristalle gewonnen werden. Eine längere Reaktionsdauer war aber aufgrund der bekanntlich hohen Bindungsstärke der Si–F-Bindung zu erwarten. Die erhaltenen Kristalle waren jedoch nicht oktaederförmig, sondern lagen als farblose, große Blöcke vor. Diese neue Substanz konnte als $\text{Na}_{11}\text{F}(\text{OtBu})_{10}$, **11-F** (Abbildung 27, Ausbeute: 0,59 g, 60 %) identifiziert werden. Erst kürzlich gelang es Zhi Li *et al.* F@1 ^[37] unter Verwendung von Fluoranil als Präkursor zu synthetisieren. Vermutlich hat das längere Erhitzen entweder die Bildung von F@1 verhindert oder dessen Zersetzung verursacht.

Diese Umsetzungen zeigen, dass auch andere anionische Einheiten in Reaktionen mit überschüssigem NaOtBu z. B. durch nukleophile Substitution freigesetzt und anschließend in einer Alkoholathülle eingeschlossen werden können. Sie sprechen somit für die Übertragbarkeit des Strukturmotivs auf weitere Zentralanionen.

2.2.3.2. Kristallstrukturanalysen^[35]

Tabelle 2: Zellparameter der kubischen Zellen der Verbindungen X@1 , $\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Verbindung	gemessene Zellparameter		Zentralanion X	
	a [Å]	Volumen [Å ³]	Radius [Å]	Volumen ^[a] [Å ³]
CH₃@1	19,4734(21)	7384,5(14)		26,7
F@1 ^[37]	19,3786(6)	7277,2(48)	1,19 ^[b]	7,06
Cl@1	19,4387(12)	7345,2(8)	1,67 ^[b]	19,5
Br@1	19,4715(15)	7382,4(10)	1,82 ^[b]	25,2
I@1	19,5296(10)	7448,7(6)	2,06 ^[b]	36,6

[a] berechnete Volumina; [b] Anionengrößen von Lit.^[57]

Die Röntgenkristallographie zeigte für die schwereren Halogenide eine ungeordnete ikosaedrische Anordnung von OtBu -Einheiten und 13 Natriumatomen auf 20 Positionen. Die Elementarzellen sind kubisch mit Zellkonstanten, die denen von **PH₂@1** und **CH₃@1** ähneln. Wenn die entsprechenden Zellvolumina gegen die berechneten Volumina der Ionen aufgetragen werden, liegen die resultierenden Punkte für **CH₃@1**, F@1 ^[37], **Cl@1**, **Br@1** und **I@1** näherungsweise auf einer Regressionsgeraden. Das zeigt, dass die Molekülgröße mit zunehmender Größe des sphärischen Zentralanions ebenfalls zunimmt.

Halogene als Zentralanionen[35]

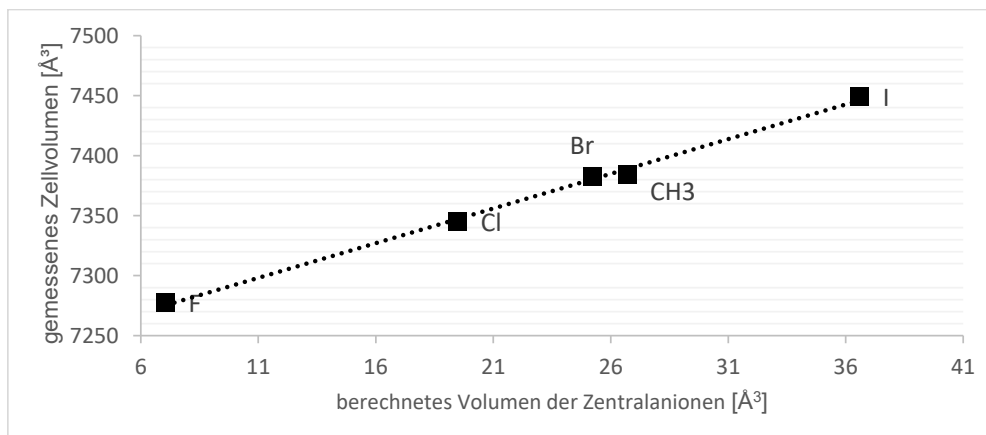


Abbildung 25: Graphische Darstellung der gemessenen Zellvolumen der Halogenmischaggregate und $\text{CH}_3@1$ und den berechneten Volumina der Zentralanionen

Die Struktur von $\text{I}@1$ wird repräsentativ als die qualitativ beste Struktur in Abbildung 26 dargestellt. Durch das große und schwere Iodid ist die Verbindung weniger von den üblichen Störungen betroffen, was zu einer vergleichsweise guten Qualität der Strukturlösung führt ($R1=0,0834$ mit $I > 2$).

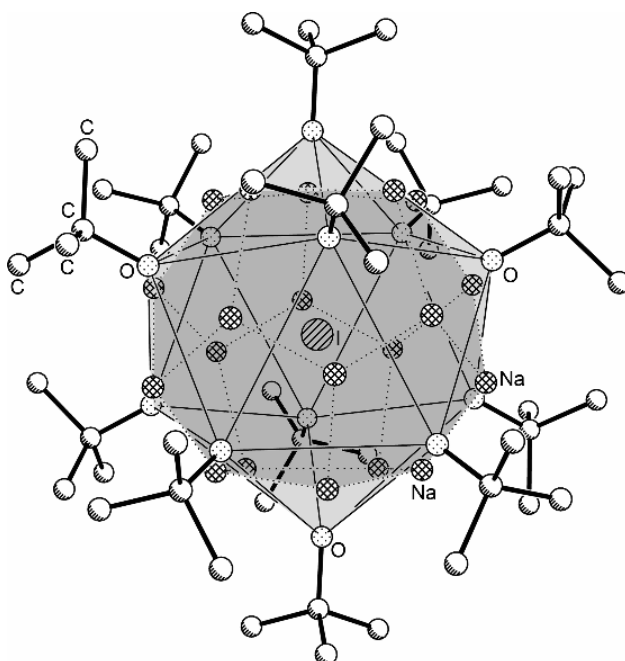


Abbildung 26: Molekulare Struktur der Verbindungen der Zusammensetzung $\text{X}@1$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Die Struktur der $\text{I}@1$ wird als repräsentative Struktur dargestellt. Wasserstoffatome und geringfügige- Fehlgeordnete Einheiten werden weggelassen und zur Klarheit werden nur repräsentative Atomnamen beschriftet. Die dunkelgrauen schattierten Bereiche betonen das fünfleckige Dodekaeder, das durch Natriumatome gebildet wird; die hellgrauen schattierten Bereiche betonen die Ecken des Icosaeders, die von OtBu-Sauerstoffatomen gebildet werden.

Halogene als Zentralanionen[35]

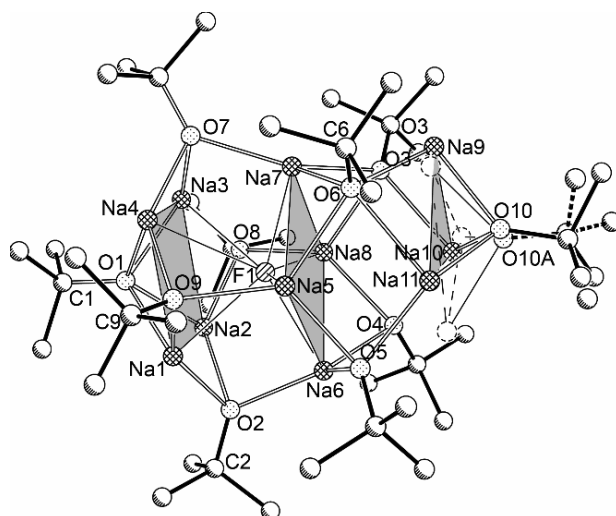


Abbildung 27: Molekulare Struktur der Verbindung **11-F**.

Ausgewählte kleinere fehlgeordnete Einheiten und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die beiden schattierten Bereiche betonen die beiden Quadrate und die beiden Dreiecke, die durch Natriumatome gebildet werden. Die Natriumatome der Natriumdreiecke sind delokalisiert. Die alternativen Positionen und das resultierende Dreieck werden durch gepunktete Kreise und gestrichelte Linien dargestellt.

Die Verbindung **11-F** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* und ist somit ein strukturelles Analogon eines Natriumalkoholat/Hydroxid-Mischaggregats, $\text{Na}_{11}(\text{OH})(\text{OtBu})_{10}$, **11-OH** (Raumgruppe *Pca2*₁), das ebenfalls von Grützmacher *et al.* veröffentlicht wurde.^[28] **11-OH** wird als Fusion eines mit dem Hydroxid-Anion zentrierten [4.4.4.4]-Fenestrans und eines verzerrten Hexaprismas beschrieben. Für Verbindung **11-F** kann eine modifizierte Beschreibung vorgeschlagen werden: **11-F** und **11-OH** weisen eine gemeinsame quadratische-antiprismatische Anordnung von acht Natriumatomen auf. Eine der quadratischen Flächen (Na1, Na2, Na3, Na4) ist μ_4 -verbündet, während vier der acht dreieckigen Flächen von jeweils einem Sauerstoffatom einer OtBu-Gruppe μ_3 -verbündet werden.

Das Fluoridanion befindet sich innerhalb des quadratischen Antiprismas in der Nähe der zentralen quadratischen Fläche (Na5, Na6, Na7, Na8; Na–F-Abstände: 2,3300(9) – 2,4399(9) Å). Dieser ist auch Teil eines virtuell verzerrten Na₈-Würfels, dessen restliche fünf Flächen von Sauerstoffatomen der OtBu-Gruppen μ_4 -überbrückt werden. Die Positionen von zwei der vier peripheren Natriumatome werden jedoch durch eine Fehlordnung des Na11 erzeugt, die sich auch auf die Positionen der beiden anderen Natriumatome (Na9 und Na10) derselben Fläche auswirkt. Tatsächlich werden zwei Na₃-Dreiecke überlagert (Besetzung ca.: 70/30%), die ein verzerrtes Na₄-Trapez bilden.

Obwohl die elf Natriumatome nicht dynamisch auf zwölf Positionen verteilt sind, vermittelt die Verbindung **11-F** einen Eindruck davon, wie die formale Zugabe von zwei zusätzlichen NaOtBu-Einheiten zur Umwandlung des OtBu-Quadrat-Antiprismas in ein

fünfeckiges Antiprisma führen könnte. Dies würde den Übergang zur sphärischen und hochdynamischen Anordnung von F@1 darstellen. Dies wirft auch die interessante Frage auf, ob die Synthese des analogen OH@1-Aggregats ebenfalls möglich ist.

2.2.3.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen^[35]

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Produkte bietet sich an, da alle vier Kerne NMR-aktiv sind. Während ¹⁹F-NMR eine Routinemethode in der organischen und anorganischen Chemie ist, werden die schwereren Kerne, ³⁵Cl, ⁷⁹Br und ¹²⁷I selten in der NMR-Spektroskopie verwendet. Dies ist in erster Linie auf die quadrupolaren Eigenschaften dieser Kerne zurückzuführen, die in sehr breiten Signalen resultieren, wenn sich die entsprechenden Ionen nicht in einer hochsymmetrischen Umgebung befinden.

Ähnlich wie die beiden zuvor diskutierten Verbindungen sind **11-F**, **Cl@1**, **Br@1** und **I@1** in C₆D₆ ausreichend löslich, um ihre Charakterisierung durch ¹H-NMR-Spektroskopie zu ermöglichen. Die ¹H-NMR-Spektren zeigten jeweils nur Singulett-Signale für die OtBu-Protonen (**11-F**: 1,34 ppm, **Cl@1**: 1,39 ppm, **Br@1**: 1,39 ppm und **I@1**: 1,38 ppm). Der geringe, aber signifikante Unterschied in der chemischen Verschiebung der OtBu-Protonen von **11-F** im Vergleich zu den anderen Aggregaten ist ein erster Hinweis darauf, dass das fluoridhaltige Produkt sich strukturell von den anderen Verbindungen unterscheidet. Die entsprechenden X-NMR-Spektren der quadrupolaren Halogenide (³⁵Cl, ⁷⁹Br, ¹²⁷I) ergaben scharfe Resonanzen mit Linienbreiten, die mit den Signalen der Referenzen in D₂O (Na³⁵Cl, Na⁷⁹Br, K¹²⁷I) vergleichbar sind. Dies deutet auf eine hochsymmetrische Umgebung dieser Halogenid-Ionen auf der NMR-Zeitskala hin, was mit einer hochdynamischen Bewegung der 13 Natriumatome über 20 mögliche Positionen konsistent ist.

Die chemische Verschiebung von **11-F** im ¹⁹F-NMR mit -223,3 ppm ist der von NaF im festen Zustand sehr ähnlich (-224,2 ppm; Referenz: CFCl₃).^[58] Im Gegensatz dazu sind die Signale der schwereren Halogenverbindungen **Cl@1**, **Br@1** und **I@1** im Vergleich zu den Festkörper-MAS-NMR-Spektren der entsprechenden Natriumsalze (Na ³⁵Cl: -41,1 ppm; Na⁷⁹Br: 1,29 ppm; Na¹²⁷I: 226,7 ppm) in den Hochfeldbereich verschoben. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die unterschiedlichen Strukturen von **11-F** einerseits und **Cl@1**, **Br@1** und **I@1** andererseits auch in Lösung bestehen bleiben.

Halogene als Zentralanionen^[35]

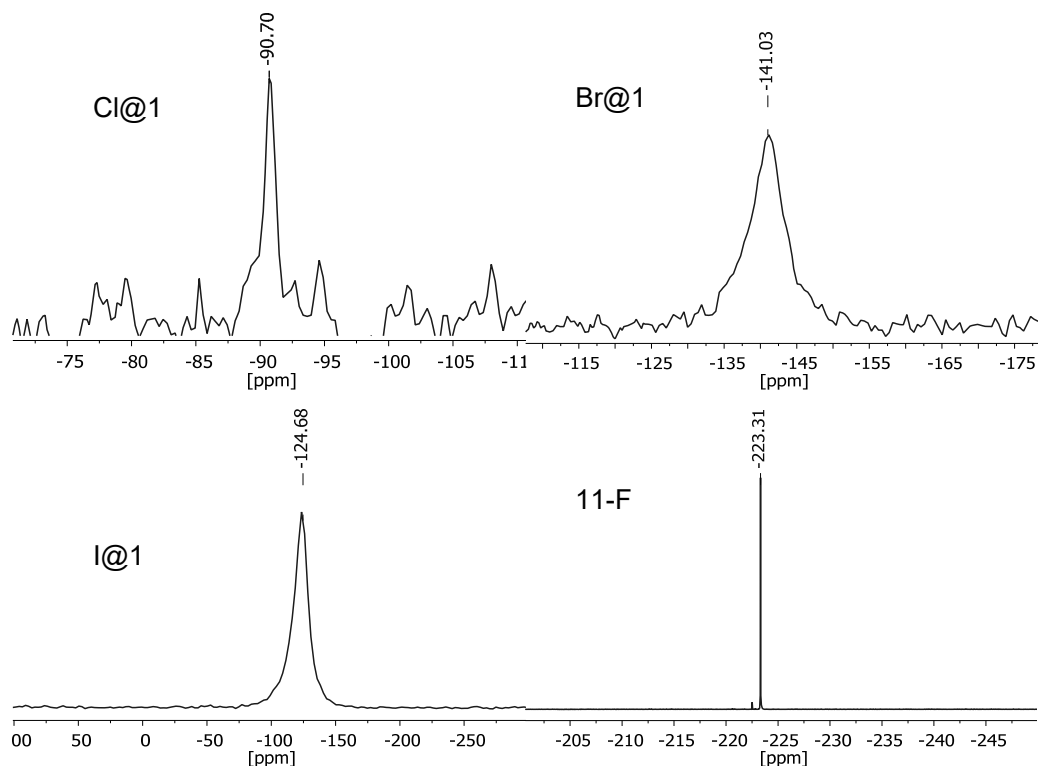


Abbildung 28: Die respektiven NMR-Spektren der angegebenen Mischaggregate und **11-F**.

Halogenid-Anionen als zentrale Anionen, die von einem verzerrten kugelförmigen Natrium-/Europium-Alkoholat-Aggregat ($X = \text{Cl}$) oder einem planaren Natriumamid (sog. "inverse crown", $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) umgeben sind, wurden zuvor als strukturell gut definierte Verbindungen beschrieben, jedoch zeigte keines dieser Beispiele eine dynamische Bewegung der Natriumatome. ^{[59][60]}

2.2.3.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen^[35]

Die atomaren Halogenidanionen erlauben aufgrund des Fehlens eigener innerer Schwingungen keine direkte Charakterisierung von **X@1** ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) durch IR- bzw. Raman-Spektroskopie. Lediglich im Bereich von 950 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} lassen sich kleine Unterschiede zwischen den Spektren erkennen. Die Schwingungen in diesem Bereich wurden von Lochmann *et al.*^[61] der C-O-Streckschwingung zugeordnet. Der Effekt ist jedoch so gering und unregelmäßig, dass daraus keine Schlussfolgerungen gezogen werden können.

2.2.3.5. Reaktionsmechanismus

Um Informationen über den Reaktionsmechanismus zu gewinnen und den Einfluss der Substituenten sowie des Lösungsmittels zu untersuchen, wurden sowohl die Substituenten am Silylchlorid als auch das Lösungsmittel gezielt variiert. Als sterisch und bindungstechnisch unterschiedliche Alternative zu den Methylgruppen wurde die Phenylgruppe ausgewählt. Sie ist sterisch anspruchsvoller und weist durch den Benzolring abweichende elektronische Eigenschaften auf (z. B. -I- und -M-Effekt). Die Umsetzung von $\text{Ph}_x(\text{CH}_3)_{(3-x)}\text{SiCl}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) mit NaOtBu erfolgte jeweils unter identischen Bedingungen in Heptan und in Toluol, wobei aufgrund der besseren Löslichkeit des Alkohols in Toluol weniger Lösungsmittel eingesetzt wurde. Alle Experimente lieferten nach vergleichbarer Zeit farblose, oktaedrische Kristalle, die als **Cl@1** identifiziert werden konnten. Die Ausbeuten können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden. Als Nebenprodukt konnte in allen Experimenten ausschließlich der entsprechende Silylether nachgewiesen werden. Dies bestätigt das Vorliegen einer nukleophilen Substitution am Siliciumatom.

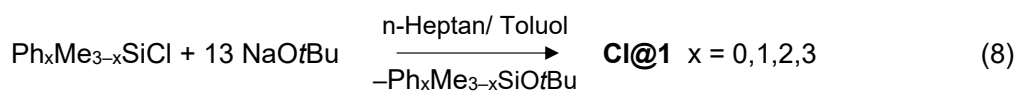


Tabelle 3: Vergleich Ausbeuten und Aussehen **Cl@1** in Heptan und Toluol sowie die Variation der Phenylgruppenanzahl.

	<i>n</i> -Heptan		Toluol	
	Aussehen	Ausbeute	Aussehen	Ausbeute
Me₃SiCl	farblose, oktaederförmige Kristalle	66%	feine, farblose Kristalle	59%
Me₂PhSiCl	farblose, oktaederförmige Kristalle	63%	farblose, oktaederförmige Kristalle	69%
MePh₂SiCl	kleinere, farblose Kristalle	68%	farblose, oktaederförmige Kristalle	81%
Ph₃SiCl	farblose, oktaederförmige Kristalle	76%	große, oktaederförmige Kristalle	85%

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1.4 diskutiert, war dies bei löslichen Edukten zu erwarten. Aufgrund der aprotischen und unpolaren Lösungsmittel ist von einem bimolekularen Mechanismus auszugehen. Erstaunlich ist jedoch, dass die zunehmende sterische Hinderung durch die Phenylsubstituenten keinen negativen Einfluss auf die Ausbeute

hat; in Toluol ist sogar eine deutliche Steigerung zu beobachten. Daraus lässt sich ableiten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht vom sterischen Anspruch des nukleophilen Angriffs eines voluminösen NaOtBu-Oligomers auf das Siliciumatom dominiert wird. Es ist daher plausibel anzunehmen, dass die Reaktion über die Koordination eines Alkoholat-Oligomers an das Chloratom des Silylchlorids über ein Natriumkation beginnt. Diese Position begünstigt einen nukleophilen Angriff des Alkoholatsauerstoffs auf das elektrophile Siliciumzentrum. Die nachfolgende nukleophile Substitution führt zur Bildung eines NaCl-Monomers in unmittelbarer Nähe des NaOtBu-Oligomers. Das Monomer wird daraufhin von den umgebenden Alkoholaten koordiniert und letztendlich in die ikosaedrische Hülle eingeschlossen.

Die erfolgreiche Synthese des **Cl@1** in verschiedenen aprotischen, unpolaren Lösungsmitteln zeigt, dass die Bildung des Mischaggregats bei einer Reaktion mit einem Alkoholatüberschuss erfolgen kann, sofern das freigesetzte Anion in den verwendeten Lösungsmitteln stabil und ausreichend löslich ist.

2.2.4. Pseudohalogenide als Zentralanionen^[35]

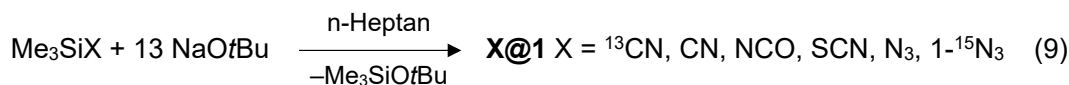
Die bisherigen Ergebnisse etablieren diese Art von endohedralen Mischaggregaten als ein allgemein übertragbares Strukturmotiv. Ihre Zentralanionen sind bisher aber entweder atomar oder besitzen lediglich Wasserstoffatome als Substituenten, die wahrscheinlich als fluxionale Einheiten vorliegen. Daher soll im nächsten Schritt untersucht werden, ob diese Struktureigenschaften für eine stabile Alkoholathülle zwingend erforderlich sind. Hierfür eignen sich die rotationssymmetrischen, aber nicht kugelförmigen Pseudohalogenide besonders gut. Aus synthetischer Sicht bieten sich ihre Trimethylsilyl-Derivate auch als optimale Vorstufen an. Diese sollten, analog zu den Halogeniden, in einer nukleophilen Substitution das entsprechende Pseudohalogenidanion freisetzen.

2.2.4.1. Synthesen^[35]

Als erstes Edukt wurde das ¹³C-angereicherte Trimethylsilylcyanid [Me₃Si¹³CN] verwendet, da dadurch der Reaktionsverlauf bequem mit ¹³C-NMR-Spektroskopie überwacht und das Produkt nachgewiesen werden kann. Zudem ist das Cyanidanion das kompakteste Pseudohalogenid und verspricht somit die höchsten Erfolgchancen. Die Umsetzung von Me₃Si¹³CN mit überschüssigem NaOtBu in n-Hexan führte zu einer klaren Lösung aus der nach kurzer Lagerung farblose oktaedrische Kristalle von ¹³CN@1 ausfielen. Dasselbe Experiment wurde auch mit NaOMeCyc durchgeführt, wobei eine deutlich geringere Ausbeute an farblosen, oktaedrischen Kristallen von ¹³CN@Na₁₃(OMeCyc)₁₂ isoliert werden konnten. Mit derselben Reaktionsvorschrift konnten auch Kristalle der natürlichen Isotopenvarianten CN@1 sowie die der anderen Pseudohalogenide OCN@1, SCN@1, N₃@1 und 1-¹⁵N₃@1 erhalten werden. Als Edukte dienten dabei Trimethylsilylisocyanat [Me₃SiNCO], Trimethylsilylithiocyanat [Me₃SiNCS], Trimethylsilylazid [Me₃SiN₃]. Das Edukt der letztgenannten Substanz, [Me₃Si(1-¹⁵N₃)], wurde durch die Reaktion von terminal mit ¹⁵N-angereichertem Natriumazid [Na1-¹⁵NNN] mit Trimethylsilylchlorid synthetisiert. Alle Reaktionen lieferten farblose oktaedrische Kristalle mit überwiegend guten Ausbeuten.

Synthesen von Mischalkoholat-Aggregaten mit Fulminat- bzw. Selenocyanationen wurden aufgrund der geringen kommerziellen Verfügbarkeit und der zum Teil kritischen Sicherheitsaspekte dieser Edukte nicht weiterverfolgt.

Pseudohalogenide als Zentralanionen[35]



2.2.4.2. Kristallstrukturanalysen^[35]

Eine Vermessung der Kristalle mittels Röntgendiffraktometrie zeigte für alle Produkte eine kubische Zelle. Alle Zellkonstanten lagen im Bereich derer der halogenidzentrierten Mischaggregate. Diese können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden. Die linearen, dreiatomigen Pseudohalogenide führen zu einer ellipsoidischen Verformung der Alkoholathülle, die sich durch Packungseffekte in der leicht geringeren Zellgröße zeigt.^[62] Auch hier kann eine positive Korrelation der Anionengröße zur Zellgröße erkannt werden, jedoch ist dies nicht so eindeutig wie bei den Halogeniden.

Tabelle 4: Zellparameter der kubischen Zellen der Verbindungen **X@1**, X= OCN, SCN, N₃, bestimmt durch Röntgenkristallographie bei 173 K.

Verbindung	gemessene Zellparameter a [Å]	Volumen [Å ³]	Zentralanion X Volumen ^[a] [Å ³]
CN@1	19,430(3)	7334,9(21)	27,3
OCN@1	19,3796(12)	7278,3(8)	33,4
SCN@1	19,4555(12)	7364,2(8)	43,7
N₃@1	19,3517(16)	7246,9(10)	32,3

[a] berechnete Volumina

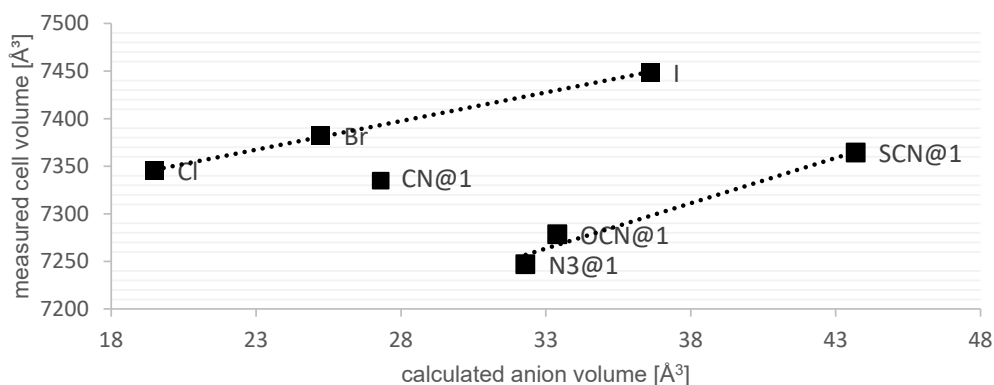


Abbildung 29: Grafische Darstellung der gemessenen Zellvolumen der Verbindungen und der berechneten Volumina der entsprechenden Anionen.

Aufgrund der intrinsischen Fehlordnung der Alkoholathülle wurde beispielhaft nur die Struktur von **CN@1** vollständig gelöst und verfeinert. Analog zu den vorherigen

Verbindungen zeigt die Struktur eine ikosaedrische Anordnung von *Ot*Bu-Einheiten und 13 Natriumatome, die dynamisch die 20 Ecken eines Dodekaeders teilen. Die starke Fehlordnung des Moleküls verhindert auch hier eine zuverlässige Zuordnung der zentralen Elektronendichte. Sie kann aber als eine zweiatomige Einheit interpretiert werden.

2.2.4.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen^[35]

Durch die Anreicherung mit NMR-aktiven Isotopen konnten die Produkte durch NMR-Spektroskopie und durch IR- und Raman-Spektroskopie untersucht werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte **¹³CN@1** in C₆D₆ ein *Ot*Bu-Singulett bei 1,39 ppm. Das entsprechende ¹³C-NMR-Spektrum lieferte neben den beiden *Ot*Bu-Signalen bei 37,7 ppm (OCMe₃) und 66,6 ppm (OCMe₃) ein Singulett bei 164,7 ppm, das dem Cyanidanion zugeordnet werden konnte. Die ¹³C-Resonanz von ¹³CN ist dem des entsprechenden Natriumsalzes in D₂O (164,8 ppm) sehr ähnlich.^[63] **¹³CN@Na₁₃(OMeCyc)₁₂** zeigte ebenfalls ein Singulett, dieses war jedoch mit 164,9 ppm etwas weiter tieffeldverschoben. Somit konnte gezeigt werden, dass ein Austausch der Alkoholate in der Hülle nicht nur die chemische Verschiebung der zentralen Protonen, sondern generell die aller eingeschlossenen Kerne beeinflusst. Dies stützt die Hypothese eines schwachen Ringstrom-Effekts der Kationsphäre.

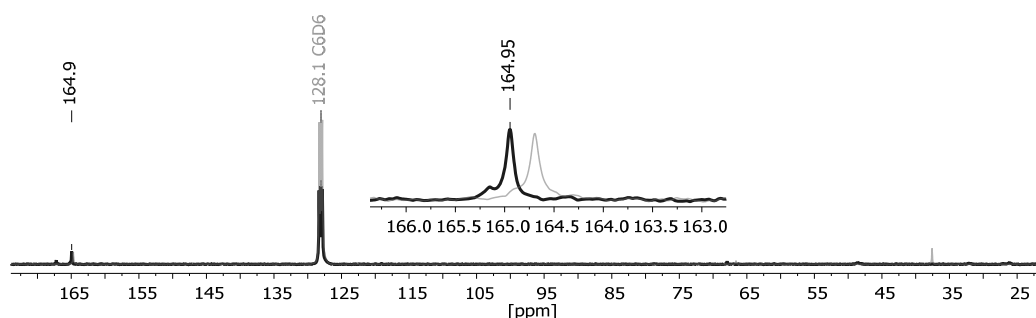


Abbildung 30: ¹³C-NMR-Spektren von **¹³CN@1** (blau) und: **¹³CN@ Na₁₃(OMeCyc)₁₂** (rot) in C₆D₆, die die Verschiebung des Signals des Zentralanions zeigen.

Alle anderen Verbindungen generierten ebenfalls Singulett-*Ot*Bu-Resonanzen in den ¹H-NMR-Spektren (**OCN@1**: 1,37 ppm; **SCN@1**: 1,35 ppm; **N₃@1**: 1,35 ppm **1-¹⁵N₃@1**: 1,37 ppm), die mit denen der vorherigen Verbindungen vergleichbar waren. Trotz langer Messzeiten ließen sich mit dem verfügbaren NMR-Messgerät die ¹³C-Verschiebungen der nicht-¹³C-angereicherten Pseudohalogenide und die chemische Verschiebung des ¹⁵N in **1-¹⁵N₃@1** nicht bestimmen. Da sich keine Protonen in

unmittelbarer Nähe der Kohlenstoffatome befinden und die benachbarten Kerne (^{14}N) quadrupolar sind, können verstärkende Mechanismen wie der Kern-Overhauser-Effekt nicht genutzt und somit auch keine 2D-NMR-Experimente zur Detektion verwendet werden.

2.2.4.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen^[35]

Die IR- und Raman-Spektren von CN^{\ominus} und $^{13}\text{CN}^{\ominus}$ sind abgesehen von den Schwingungen des Zentralanions, fast identisch mit denen der halogenidzentrierten X^{\ominus} -Aggregate. Zusätzliche Banden der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung werden jedoch für CN^{\ominus} bei 2079 cm^{-1} bzw. für $^{13}\text{CN}^{\ominus}$ bei 2036 cm^{-1} beobachtet.^[64] Diese Ergebnisse stimmen gut mit den berechneten Schwingungsfrequenzen sowie mit dem Literaturwert für festes Natriumcyanid (2091 cm^{-1}) überein.^[65]

Die drei linearen dreiatomigen Einheiten zeigten charakteristische Banden in den Schwingungsspektren. Die experimentell ermittelten Frequenzen können zusammen mit den berechneten Werten und Literaturdaten der nachfolgenden Tabelle entnommen werden. Der Vergleich der Schwingungsspektren von N_3^{\ominus} und $1\text{-}^{15}\text{N}_3^{\ominus}$ zeigt, dass die entsprechenden Banden durch den Isotopeneffekt in den längerwelligen Bereich verschoben wurden. Das bestätigt, dass sich tatsächlich ein Azidanion in der Alkoholathülle befindet.

Pseudohalogenide als Zentralanionen[35]

Tabelle 5: IR- und Raman-Daten der Zentralanionen der Pseudohalogenidmischaggregaterelevante Vergleichsdaten aus der Literatur sowie Ergebnisse von Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (B3LYP/6-311++G**-Niveau) in cm^{-1} .

	Method	CN@1 [cm^{-1}]	$^{13}\text{CN@1}$ [cm^{-1}]	OCN@1 [cm^{-1}]	SCN@1 [cm^{-1}]	$\text{N}_3@1$ [cm^{-1}]	$1\text{-}^{15}\text{N}_3@1$ [cm^{-1}]
v	IR	2079	2036				
	Raman	2080	2037				
	ref.	2089 ^a	2033 ^b				
	calc.	2122	2078				
v _{as}	IR			2197	2094	2078	2066
	Raman			2198	2095	i.a.	i.a.
	ref.			2165 ^c	2043 ^d	2043 ^e	
	calc.			2200	2132	2077	2066
v _s	IR			1303	781	i.a.	i.a.
	Raman			1304	780	1350	1330
	ref.			1302 ^c	740 ^d	1358 ^e	1340 ^f
	calc.			1250	728	1344	1328
δ	IR			627	n. b.	639	634
	Raman			629	472	i.a.	i.a.
	ref.			628 ^c	470 ^d	638 ^e	628 ^f
	calc.			630	459	647	625

i.a.: inaktiv; n. b.: nicht beobachtet; a) NaCN, Raman; b) K^{13}CN , Raman; c) NaOCN^[66]; d) KSCN^[66]; e) NaN₃^[67]; f) Na(1-¹⁵N₃)^[67]

2.2.5. Weitere Anorganische Zentralanionen

Die erfolgreichen Versuche mit den Pseudohalogeniden gaben den Anreiz, das Spektrum der eingeschlossenen Anionen auf Oxoanionen und Chalkogenide zu erweitern. Die Einkapselung des Thiocyanatanions zeigt die Flexibilität dieses Strukturmotivs, auch größere, mehratomige Spezies zu umhüllen. Jedoch ist es zu erwarten, dass diese aufgrund ihrer niedrigeren Elektronegativität nur schwer freizusetzen sind. Aus einer langen Liste an möglichen Anionen sind besonders jene mit leicht zugänglichen Trimethylsilylvorstufen interessant. Bei zweifach geladenen Anionen bietet es sich an, auf die Bis(trimethylsilyl)-Vorstufen auszuweichen. Das schränkt die Gruppe der möglichen und gewünschten Zentralanionen auf das Hydrogencarbonat-, Carbonat-, Nitrat-, Hydrogensulfid-, Sulfid- und Sulfatanion ein.

Das Nitrat anion bietet durch seine planare, vieratomare Anordnung und sein hohes Oxidationspotenzial interessante zusätzliche redoxaktive Eigenschaften. Sulfatanion stellt mit seiner fünfatomigen, tetraedrischen Geometrie das potenziell größte Zentralanion dar und erlaubt so die Erprobung des maximal möglichen Kapselungsvolumens.

Hydrogensulfid und Sulfid als Zentralanionen bieten die Möglichkeit zwei Mischaggregate mit unterschiedlich hoch geladenen, jedoch sehr ähnlich voluminösen Zentralanionen miteinander zu vergleichen. Insbesondere der Protonenaustausch zwischen HS^- und Natriumsphäre bzw. Alkoholatsphäre verspricht wertvolle Einblicke in die Wechselwirkung des Protons mit der Alkoholathülle zu ermöglichen.

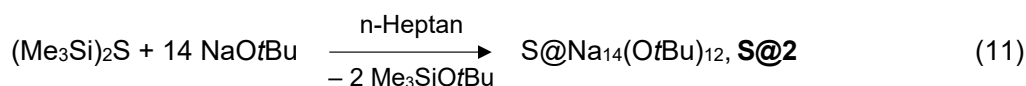
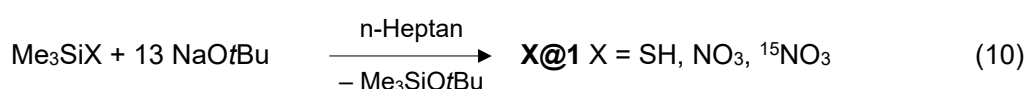
2.2.5.1. Synthesen

Von den sechs Kandidaten sind unter anderem Triphenylsilanthiol [Ph_3SiSH], Bis(trimethylsilyl)sulfid [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$], Bis(trimethylsilyl)sulfat [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_4$]^[68], Trimethylsilylperchlorat [$\text{Me}_3\text{SiClO}_4$]^[69] als mögliche Edukte kommerziell erhältlich. Deutrieretes Triphenylsilanthiol [Ph_3SiSD] kann durch Metallierung mit Butyllithium und anschließende Deuterierung mit D_2O erhalten werden. Von den restlichen Kandidaten lässt sich das Trimethylsilylnitrat^[70] [Me_3SiNO_3] durch eine Reaktion von Silbernitrat [AgNO_3] mit Trimethylsilylchlorid [Me_3SiCl] erhalten.^[71] Das entsprechende ^{15}N -angereicherte Trimethylsilylnitrat [$\text{Me}_3\text{Si}^{15}\text{NO}_3$] war durch eine Reaktion von ^{15}N -angereichertem Ammonium- ^{15}N -Nitrat mit Bis(trimethylsilyl)sulfat zugänglich.^[68,72] Das noch fehlende Edukt Trimethylsilylhydrogencarbonat lässt sich in der Literatur nur als

Weitere Anorganische Zentralanionen

korrespondierendes Alkalimetallsalz^[73] finden, woraus sich auch das Bis(trimethylsilyl)carbonat^[74] gewinnen lässt. Auf dessen Synthese wurde aber verzichtet.

Die Reaktion von Trimethylsilylnitrat, Triphenylsilanthiol und Bis(trimethylsilyl)sulfid mit überschüssigem NaOtBu lieferte farblose, oktaederförmige Kristalle mit der Zusammensetzung $\text{NO}_3@1$ ^[35] und $^{15}\text{NO}_3@1$ ^[35], $\text{SH}@1$, $\text{SD}@1$, $\text{S}@\text{[Na}_{14}(\text{OtBu})_{12}]^{2+}$. Beim letzten Produkt wurde die Alkoholathülle 1^+ um ein weiteres Natriumkation erweitert, wodurch eine zweifachpositivgeladene Alkoholathülle mit zwölf Alkoholaten und 14 Natriumkationen $[\text{Na}_{14}(\text{OtBu})_{12}]^{2+}$, 2^{2+} entstand.



Die Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)sulfat bzw. mit Trimethylsilylperchlorat als Edukt erfolgte trotz mehrerer Anläufe nicht. Als Grund dafür kann die Größe der beiden freiwerdenden Ionen herangezogen werden. Im Falle des $\text{Me}_3\text{SiClO}_4$ kann die hohe oxidative Natur des Ions die Reaktion gestört haben. Im Falle des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_4$ ist die hohe Aktivierungsenergie zur Spaltung von zwei Si–O-Bindungen ein mögliches Hindernis. Bei der Synthese von $\text{NO}_3@1$ müssen zwar auch Si–O-Bindungen gespalten werden, jedoch ist die Nitratgruppe deutlich kompakter und kann dank der freien Seite besser durch das Alkoholat-Oligomer koordiniert werden. Der nukleophile Angriff wird ebenfalls durch die höhere Elektronendichte am Sauerstoffatom des Natrium-*tert*-butanolats und durch die Nitratgruppe verstärkte positive Partialladung am Siliciumatom begünstigt.

2.2.5.2. Kristallstrukturanalysen

Einzelkristalle von $\text{NO}_3@1$ konnten bei 173 K in der kubischen Raumgruppe vermessen werden. Die Gitterkonstante $a = 19,5148(5) \text{ \AA}$ entspricht einem Zellvolumen von $7431,8(3) \text{ \AA}^3$. $\text{NO}_3@1$ hat mit einem Ionenvolumen von $40,5 \text{ \AA}^3$ eine ähnliche Volumen-Ionengrößen-Korrelation wie die vorherigen Verbindungen.

Die Kristallstrukturanalyse der anderen beiden Verbindungen $\text{SH}@1$ und $\text{S}@2$ stehen noch aus. Die NMR-spektroskopischen Daten legen nahe, dass der Mischaggregat

seine sphärische Struktur auch bei einem zweifachgeladenen Zentralanion beibehält. Bei den einfachgeladenen Zentralanionen konnte gezeigt werden, dass die Größe des Zentralanions mit der Zellgröße korreliert. Diese Erkenntnis lässt sich aber nicht ohne weiteres auf die Aggregate mit zweifachgeladenen Zentralanionen übertragen. Die Durchführung einer solchen Messung wäre zwar interessant zur Bestätigung der Hypothese, jedoch ist aufgrund der Fehlordnung nicht zu erwarten, dass sie präzise Aussagen über die Position und Natur des Protons zulassen würde. Der Größenunterschied zwischen einem Proton und einem Natriumkation ist zwar immens, jedoch bietet die Natriumsphäre (im Falle von 2^+) mit sechs offenen Positionen den nötigen Freiraum, um diesen Größenunterschied zu kompensieren. Daher wäre es nicht verwunderlich, wenn die Darstellungen der Ergebnisse der beiden Kristallstrukturanalysen fast identisch aussehen würden.

2.2.5.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die chemischen Verschiebungen in C_6D_6 können der Tabelle 13 entnommen werden. Bei allen Substanzen deutet die Verschiebung der tBu -Einheit auf das Vorliegen eines Mischaggregats hin. Das ^{15}N -Signal von $^{15}NO_3@1$ ^[35] erschien als Singulett bei $-6,8$ ppm.^[75]

Entgegen den Erwartungen war kein Unterschied zwischen den 1H -NMR-Spektren von **S@2** und **SH@1** bzw. **SD@1** festzustellen. Der Wasserstoff bzw. das Deuterium des Zentralanions ließ sich nicht in dem entsprechenden 1H - bzw. 2H -Spektren beobachten. Ausgehend von den verwendeten Edukten und den basischen Reaktionsbedingungen ist aber eine Protonierung des Sulfids nicht zu erwarten, es ist eher davon auszugehen, dass Hydrogensulfid deprotoniert wurde.

2.2.5.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- bzw. Raman-Spektren von **SH@1**, **S@2** unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Halogenide. Eine S–H-Schwingung, die nach den Berechnungen bei etwa 2600 cm^{-1} zu erwarten wäre, und eine entsprechende S–D-Schwingung ließen sich nicht beobachten, genauso wie es schon bei $CH_3@1$ und dessen deuteriertem Derivat der Fall war.

Das zentrale Nitrat anion in **NO₃@1**^[35] wird durch charakteristische Bänder in den Schwingungsspektren identifiziert. Der Ursprung dieser Bänder wurde durch IR- bzw.

Weitere Anorganische Zentralanionen

Raman-Messungen von $^{15}\text{NO}_3@1$ bestätigt.^[76,77] Isotopsubstitution führte zu bathochromischen Verschiebungen im IR-Spektrum (ν_{as} 1369 cm^{-1} ; γ 815 cm^{-1}); die im Raman-Spektrum bei 1076 cm^{-1} sichtbare symmetrische Schwingung ist hiervon nicht betroffen.

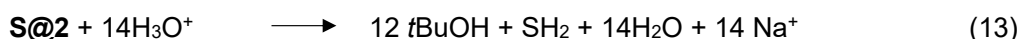
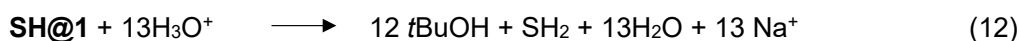
Tabelle 6: IR- und Raman-Daten von $\text{NO}_3@1$ und $^{15}\text{NO}_3@1$ relevante Vergleichsdaten aus der Literatur sowie Ergebnisse von DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311++G**-Niveau) in cm^{-1} .

		$\text{NO}_3@1$	$^{15}\text{NO}_3@1$			$\text{NO}_3@1$	$^{15}\text{NO}_3@1$
ν_{as}	IR	1404	1369	δ	IR	-	-
	Raman	-	-		Raman	730	727
	ref.	1385 ^a			ref.	724 ^a	709;721 ^b
	calc.	1377	1345		calc.	709	707
ν_{s}	IR	i. a.	i. a.	γ	IR	836	815
	Raman	1074	1074		Raman	i. a.	i. a.
	ref.	1086 ^a	1051 ^b		ref.	-	813 ^b
	calc.	1065	1065		calc.	835	813

i. a.: inaktiv; a) NaNO_3 ^[78]; b) $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$, Raman

2.2.5.5. Titration

Da die spektroskopischen Methoden keine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden Substanzen SH@1 und S@2 erlaubten, muss auf analytischere Methoden zurückgegriffen werden. Diese gehen in der Regel mit der Zersetzung des Mischaggregats einher. Doch konnte das Zentralanion des $\text{CH}_3@1$ gerade durch dessen Zersetzung mit D_2O nachgewiesen werden. Da die beiden Zentralanionen der Schwefelaggregat sich in der Anzahl verfügbarer Protonen unterscheiden, bietet sich eine Säure-Base-Titration an. Für eine Titration ist die Position des Protons irrelevant. Solange es vorhanden ist, sollte bei gleicher Einwaage beider Produkte der Äquivalenzpunkt der Titration für SH@1 mit geringerem Titriermittelverbrauch erreicht werden. (Auch wenn das Proton leichter als ein Natriumkation ist)



Die Gleichungen zeigen, dass am Äquivalenzpunkt die Stoffmenge der Natriumkationen mit der Stoffmenge der verbrauchten Oxoniumionen übereinstimmt.

Weitere Anorganische Zentralanionen

Somit kann der theoretische Verbrauch der 0,5M HCl-Maßlösung pro Gramm Probe über die Formel

$$\frac{V_{\text{verbraucht}}}{m(\mathbf{SH@1})} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{n(\text{Na}^+)}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{13 \cdot \frac{m(\mathbf{SH@1})}{M(\mathbf{SH@1})}}{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 21,5 \frac{\text{mL}}{\text{g}} \quad (14)$$

berechnet werden. Analog ergibt sich für **S@2** $22,7 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$.

Für die Umsetzung der Titration wurde eine 0,5M HCl-Lösung verwendet, da diese mit $\text{pH} = 0,32$ einen pH-Wert der deutlich unter den PKs-Werten der Zentralanionen ($\text{pK}_s(\text{H}_2\text{S}) = 6,99$ und $\text{pK}_s(\text{HS}^-) = 12,89$)^[79] liegt. Die bestimmten Äquivalenzpunkte und typische, eindeutige Geruchsentwicklung bei der Titration bestätigten die Darstellung von Schwefelwasserstoff als Reaktionsprodukt.

Tabelle 7: Vergleich des idealen Verbrauchs mit dem realen Verbrauch.

Verbindung	ideal			real	
	M [g/mol]	V/m [ml/g]	V [ml]	m [g]	V/m [ml/g]
SH@1	1209,26	21,5	26,4(5)	1,23(0)	21,4(6)
S@2	1231,24	22,7	27,6(5)	1,21(5)	22,7(4)

Der Vergleich mit den Messwerten zeigt, dass sich bei den beiden Substanzen um zwei unterschiedliche Verbindungen handelt. Der systematische Überschuss ist auf die Protonierung residualer *OtBu*-Anteile zurückzuführen; die klare Differenz von $\sim 1,3 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$ belegt jedoch die unterschiedliche Natriumkationenzahl und bestätigt die Summenformeln **SH@1** und **S@2**.

Die beobachtete Auslöschung bzw. starke Verbreiterung des ^1H -NMR-Signals lässt sich durch die deutlich höhere Basizität der Alkoholatsphäre im Vergleich zum Hydrogensulfid erklären. Diese Basizität zieht das Proton in Richtung der Kationsphäre. Auch die Größe des Schwefels begünstigt eine Näherung des Protons zu den Alkoholaten. Beide Effekte sorgen dafür, dass das Proton zu den Natriumionen gedrückt wird und wahrscheinlich ein Teil der delokalisierten Natriumsphäre wird. Dies würde, ähnlich wie bei einer Wasserstoffbrückenbindung, zu einer Verbreiterung des Signals führen. Aufgrund der ohnehin geringen Intensität des Signals würde diese Verbreiterung die Messbarkeit des Signals stark einschränken oder gar ganz unmöglich machen und auch erklären, warum keine S–H-Schwingung beobachtet werden kann.

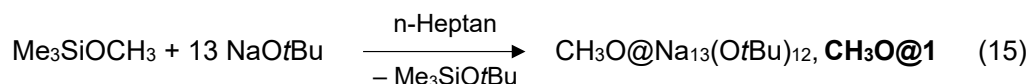
2.2.6. Ein Alkoholat als Zentralanion

Der Einschluss zahlreicher anorganischer Ionen wirft die Frage auf, ob neben dem Methanidanion auch weitere organische Ionen eingeschlossen werden könnten. Das Carbonatanion wurde bereits oben diskutiert. Auf die Untersuchung des Formiatanions wurde ebenfalls aufgrund der schlechten Zugänglichkeit des Präkursors Trimethylsilylformaldehyd verzichtet. Acetyltrimethylsilan ist zwar leicht zugänglich, führte jedoch zu keiner Reaktion. Es wurden auch einige Trimethylsilylalkylether als mögliche Präkursoren probiert. Erfolgreiche Synthesen waren jedoch nur mit Trimethylsilylmethylether möglich.

2.2.6.1. Synthese

Die lange Laufzeit, wie bei der Synthese von **11-F**, war aufgrund der vergleichbaren Stärke von Si–F- und Si–O-Bindung zu erwarten. Um die sterische Abschirmung des Siliciumatoms zu minimieren, wurde mit Trimethylsilylmethylether gearbeitet.

Aus der Reaktion von Trimethylsilylmethylether mit überschüssigem NaOtBu konnte nach einer Reaktionslaufzeit von einer Woche das **CHO₃@1** erhalten werden.



Die Ausbeute fiel vergleichsweise gering aus. Dafür kann es mehrere Gründe geben. Das *tert*-Butanolat ist trotz des +I-Effekts des Alkylrestes nicht ein wesentlich besseres Nukleophil als das Methanolat. Hinzu kommt, dass die Bildung einer neuen, energetisch günstigeren Si–O-Bindung durch eine nukleophile Substitution ausbleibt, was die Triebkraft der Reaktion abschwächt. Eine Rückreaktion ist jedoch aufgrund der abschirmenden Wirkung der Alkoholathülle weniger zu erwarten. Eine längere Laufzeit würde wahrscheinlich die Ausbeute erhöhen.

Die Reaktion mit Trimethylsilylethylether führte trotz langer Reaktionszeit zu keinem Erfolg. Als Grund dafür können die Molekülgröße des Ethanolats und die fehlende Möglichkeit zur Delokalisierung der negativen Ladung herangezogen werden. Es ist davon auszugehen, dass die Bildung von Mischaggregaten mit größeren Alkoholaten als Zentralanionen aus analogen Gründen nicht möglich ist.

2.2.6.2. Kristallstrukturanalyse

Die Messung der Kristallstruktur steht noch aus. Durch die besondere Molekülstruktur und die polare Bindung lassen sich Wechselwirkungen erwarten, die sich in der Zellgröße widerspiegeln könnten. Es ist denkbar, dass sich durch das vergleichsweise große Dipolmoment der C–O-Bindung die Zentralanionen von mehreren Mischaggregaten wie Magnete im Raum anordnen. Jedoch müsste hier, wie auch im Falle von **CN@1**, auf fortschrittlichere Analysemethoden zurückgegriffen werden, um kräftigere Aussagen über die Struktur treffen zu können.

Das Produkt ist im Grunde ein Alkoholat, das in einem Gitter aus einem anderen Alkoholat gefangen ist. Aus dieser Sicht stellt es einen Homo-metallic hetero-ligand Alkoholat-Cluster dar, welcher durch das Alkoholat als zentrales Teilchen auch als gemischtes Natriumalkoholataggregat angesehen werden kann. Hier zeigt sich nochmals, wie vielfältig und überraschend chemische Strukturen von scheinbar einfachen Verbindungen wie Alkoholaten sein können.

2.2.6.3. NMR-spektroskopische Untersuchung

Das Methanolat lässt sich als Zentralanion eindeutig über NMR-Spektroskopie charakterisieren. Eine Anreicherung mit ^{13}C ist hierfür nicht notwendig. Das Singulett des *tert*-Butylrestes erscheint im ^1H -NMR-Spektrum im gewohnten Bereich. Das beobachtete Singulett des Zentralanions liegt im ^1H -NMR-Spektrum bei 3,35 ppm und im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 50 ppm und somit in einem Bereich, der für Signale der Methylgruppe von Methanolderivaten üblich ist. Die chemischen Verschiebungen sind mit den Verschiebungen des Methanols in D_2O (3,34 ppm und 49,5 ppm)^[80] nahezu identisch. Die $^1\text{J}_{(1\text{H},13\text{C})}$ -Kopplungskonstante beträgt genau wie beim Methanmolekül 125 Hz und zeigt somit eindeutig, dass eine sp^3 -Hybridisierung vorliegt.

Die Hochfeldverschiebung, wie sie bei **CH₃@1** und **PH₂@1** beobachtet wurde, bleibt bei **CH₃O@1** aus. Im Methanolatanion ist die negative Ladung am Sauerstoff lokalisiert und liegt somit nicht in direkter Nachbarschaft des Protons, wie bei den anderen beiden Zentralanionen. Das bestärkt nochmals die Hypothese, dass die erhöhte Elektrodichte am Kohlenstoff- bzw. Phosphoratom für die Hochfeldverschiebung verantwortlich ist. Es bestätigt zudem auch, dass die Einkapselung durch die Alkoholathülle

Ein Alkoholat als Zentralanion

höchstens einen geringen Einfluss, z. B. durch einen Ringstrom, auf die Hochfeldverschiebung der Kerne im Zentrum hat.

Durch die Zugabe von NaOMeCyc zu **CH₃O@1** konnte gezeigt werden, dass diese Substanz mit der im Abschnitt 2.2.2.4 entdeckten Substanz sehr wahrscheinlich identisch ist.

2.2.6.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung von **CH₃O@1** bestätigt nochmals das Methanolat als Zentralanion. Wie bei **CH₃@1** lassen sich auch hier die C–H-Schwingungen nicht beobachten. Im IR-Spektrum zeigt sich die asymmetrische Streckerschwingung der C–O-Bindung. Sie erscheint, entgegen den Berechnungen (1154 cm⁻¹), bei 1084 cm⁻¹, und stimmt somit mit dem entsprechenden Signal des Natriummethanolats^[81] bei 1074 cm⁻¹ überein. Im Raman-Spektrum ist kein Unterschied zum Spektrum des **Br@1** erkennbar.

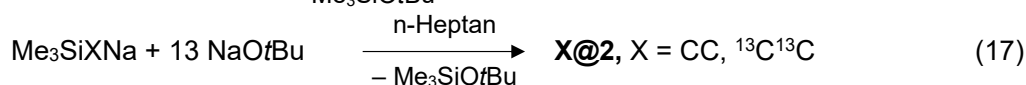
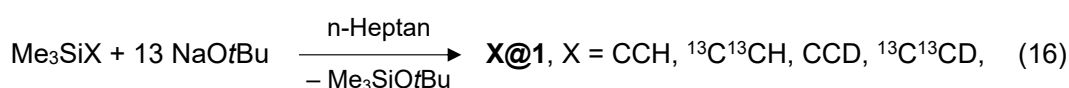
2.2.7. Acetylide als Zentralanionen

Das Ethin vereint als kleines vieratomiges Molekül ein geringes Volumen mit einer für Kohlenwasserstoffe hohen Acidität. Dies wird durch die sp-Hybridisierung und den hohen s-Anteil bedingt, die die entstehende negative Ladung stabilisieren können. Das entstehende Acetylidanion ist besonders interessant, da viele mögliche Positionen für den verbleibenden Wasserstoff denkbar sind. Insbesondere die Struktur des Natriumacetylids wurde sowohl über Pulverdiffraktometrie^[82] als auch mit Pulver-Neutronenbeugung^[83] bestimmt. Später gelang es auch die Struktur des lösemittel-freien monomeren NaCCH zu bestimmen.^[84] Alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Proton an nur einem Kohlenstoff gebunden ist. Ab-initio Berechnungen der Struktur in der Gasphase stimmten mit diesen Befunden überein.

Ein Mischaggregat mit Acetylid als Zentralanion verspricht einen interessanten Vergleich. Das entsprechend der Synthesestrategie naheliegende Edukt, das Trimethylsilylacetylen [Me₃SiCCH], ist eine kommerziell verfügbare und farblose Flüssigkeit. Auch das ¹³C angereicherte Me₃Si¹³C¹³CH lässt sich kommerziell erwerben. Beide Edukte lassen sich unter einfachen Bedingungen metallieren und gezielt deuterieren, um eine tiefgehende Analyse zu ermöglichen.

2.2.7.1. Synthesen

Um die Bildungsverhältnisse ausgiebig untersuchen zu können, wurden die metallierten und die deuterierten Varianten beider Edukte synthetisiert. Die Metallierung erfolgte mit Butylnatrium und die anschließende Deuterierung mit D₂O. Die Produkte wurden hierbei nicht isoliert, sondern *in situ* weiter genutzt. Die Umsetzung der somit gewonnenen sechs Edukte Me₃SiCCH, Me₃SiCCNa, Me₃SiCCD, Me₃Si¹³C¹³CH, Me₃Si¹³C¹³CNa und Me₃Si¹³C¹³CD mit überschüssigem NaOtBu in Heptan lieferte die gewohnten oktaedrischen Kristalle, mit Ausbeuten über 50 %. Die geringere Ausbeute bei den angereicherten Spezies ist auf die Verunreinigungen im Edukt und die *in-situ*-Vorgehensweise zurückzuführen.



CC@2 kann auch alternativ und analog zu **S@2** über Bis(trimethylsilyl)acetylen synthetisiert werden. Dieser Syntheseweg weist aber einen höheren Anteil an dem Nebenprodukt **CCH@1** auf. Diese Nebenreaktion kann durch die Zugabe von geringen Mengen an Butylnatrium zur Reaktion fast komplett unterbunden werden.

2.2.7.2. Kristallstrukturanalysen

Auch hier steht die Kristallstrukturanalyse noch aus. Ausgehend von den bereits im vorherigen Kapitel erwähnten Gründen und den NMR-spektroskopischen Daten ist es stark anzunehmen, dass die Messungen keine Ergebnisse liefern werden, die eindeutige Rückschlüsse auf die Position bzw. Natur des Protons zulassen würden.

2.2.7.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die chemischen Verschiebungen der Signale der ^1H - und ^{13}C -Spektren der synthetisierten Verbindungen können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Tabelle 8: Relevante chemischen Verschiebungen (in ppm) der **CCH@1**-analogen Verbindungen.

Verbindung	OfBu	^1H	^2H	^{13}C
CCH@1	1,38	3,06	-	n. b.
CCD@1	1,38	-	3,02	n. b.
$^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$	1,38	3,05 (t, 108,5 Hz)	-	165,30
$^{13}\text{C}^{13}\text{CD@1}$	1,38	-	3,01 (t, 16,5Hz)	165,29
CC@2	1,36	-	-	n. b.
$^{13}\text{C}^{13}\text{C@2}$	1,36	-	-	165,29

n. b.: nicht beobachtet

Die ^1H -Signale der jeweiligen Alkoholathüllen erscheinen im erwarteten Bereich. Auch die Signale der Protonen am Zentralanion liegen in einem für Acetylen-Derivate üblichen Bereich^[85]. Die negative Ladung am deprotonierten Kohlenstoff führt dabei nicht zu einer unerwarteten Hochfeldverschiebung.

Sowohl beim protonierten als auch beim deuterierten Zentralanion koppelt das Proton bzw. Deuterium mit beiden Kohlenstoffen gleichermaßen und ergibt ein Duplett von einem Duplett, das praktisch wie ein Tripletts erscheint, mit einer ^1J -Kopplungskonstante von 108,5 Hz (H) bzw. 16,5 Hz (D). Das Verhältnis der beiden

Acetylide als Zentralanionen

Kopplungskonstanten $^1J_{(^{13}\text{C},^1\text{H})}/^1J_{(^{13}\text{C},^2\text{H})}$ beträgt 6,57 und stimmt mit dem Literaturwert von 6,51^[85] überein.

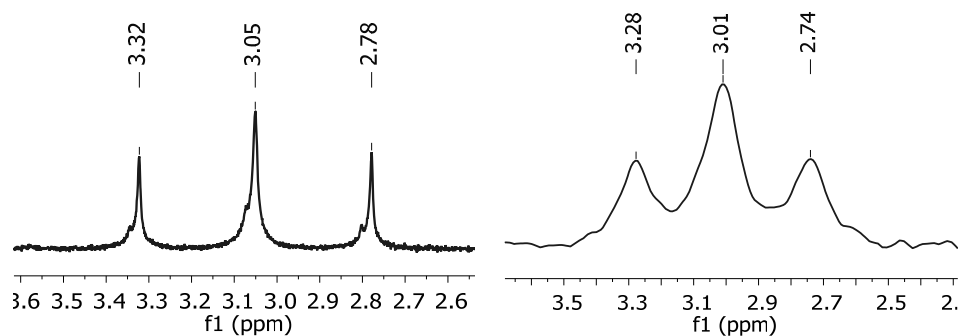


Abbildung 31: Das ^1H -NMR-Signal des $[^{13}\text{C}^{13}\text{CH}]^-$ (links) und ^2H -NMR-Signal des $[^{13}\text{C}^{13}\text{CD}]^-$ (rechts).

Das ^{13}C Signal des Zentralanions wird nur beim angereicherten Acetylen beobachtet. Es koppelt auch bei nichtentkoppelten Messungen weder mit dem Wasserstoff noch mit dem Deuterium und erscheint stets als ein Singulett. Es kann weder in einem HSQC noch in einem HMBC beobachtet werden.

Das Kopplungsverhalten kann mit dem auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch des Protons bzw. des Deuterons erklärt werden. Die hochmobile Natriumsphäre und die Anziehung durch die Alkoholathülle begünstigen dieses Verhalten. Sie ermöglichen eine gleichwahrscheinliche Wechselwirkung mit beiden Kohlenstoffen, die im Einklang mit dem triplett-ähnlichem Duplett von einem Duplett steht. Gleichzeitig bedingen sie eine lose Bindung, die dafür sorgt, dass die Magnetisierung vom ^1H bzw. ^2H nicht effektiv auf ^{13}C übertragen werden kann und eventuell durch die Wechselwirkung mit den quadrupolaren ^{23}Na -Kernen schneller relaxieren kann.^[86] Dieser Effekt wäre gerade für ^2H als ein Quadrupol stärker zu erwarten. Damit scheint das Zentralanion im Mischaggregat sich in Bezug auf die Mobilität des Wasserstoffs deutlich vom gleichen Ion im NaCCH zu unterscheiden. Auch wenn die NMR-Spektroskopie einen Zugang zur Untersuchung dieser außergewöhnlichen Bindung bietet, scheint diese Aufgabe einer ausschließlich NMR-basierten Analyse ohne überproportionalen Zeitaufwand nicht zugänglich zu sein.

Im Dianion in **CC@2** bzw. $^{13}\text{C}^{13}\text{C}@2$ fehlt erwartungsgemäß die H/D-induzierte Aufspaltung. Bemerkenswerterweise ist die Verschiebung des ^{13}C -Signals des angereicherten Zentraldianions ebenfalls bei 165 ppm. Das spricht ebenfalls für die

Acetylide als Zentralanionen

Delokalisierung bzw. magnetische Entkopplung des Protons. Ähnlich wie beim **SH@1-S@2** Paar scheint es weder für das Zentralanion noch für das restliche Aggregat einen Unterschied zu machen, ob sich ein Proton oder ein Natriumkation in der Kationsphäre befindet, selbst wenn das Proton selbst zeitweise mit dem Zentralanion wechselwirkt.

2.2.7.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Sowie bei den anderen Zentralanionen können auch bei den Acetylenanionen die C–H- bzw. die C–D-Schwingungen nicht im IR oder Raman beobachtet werden. Die symmetrische C–C-Schwingung wird für alle Zentralanionen im Raman beobachtet und zeigt die erwartete Isotopenverschiebung. Die Werte liegen in unmittelbarer Nähe der berechneten Werte.

Für die erwartete asymmetrische C–C-Schwingung mussten die Substanzen zwischen KBr-Platten mit dicker Auftragung gemessen werden. Nur so ließen sich die asymmetrischen C–C-Schwingungen der deuterierten Verbindungen im IR-Spektrum beobachten. Diese unterscheiden sich jedoch ungewöhnlich stark von den berechneten Werten. Die entsprechenden Schwingungen der protonierten Verbindungen blieben weiterhin verborgen.

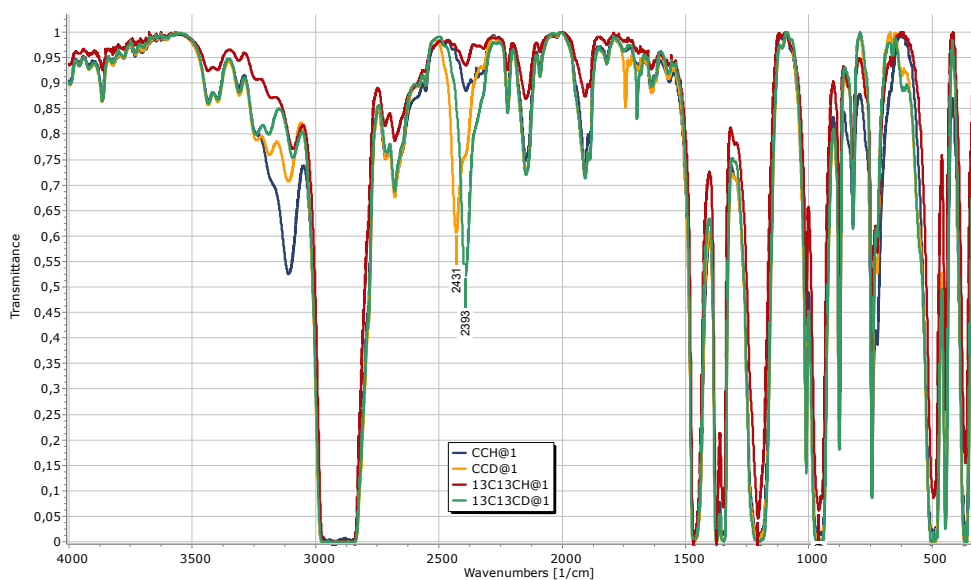


Abbildung 32: IR-Spektren der entsprechenden Verbindungen gemessen zwischen KBr-Platten.

Acetylide als Zentralanionen

*Tabelle 9: Die beobachteten bzw. berechneten Schwingungen der angegebenen Zentralanionen relevante Vergleichsdaten aus der Literatur sowie Ergebnisse von DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311++G**-Niveau) in cm^{-1} .*

		CCH@1	$^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$	CCD@1	$^{13}\text{C}^{13}\text{CD@1}$	CC@2	$^{13}\text{C}^{13}\text{C@2}$
V _{as}	IR	n. b.	n. b.	2431	2393		
	Raman	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.		
	ref.						
	calc.	3380	3363	2589	2551		
V _s	IR	n. b.	n. b.	1747	1699	n. b.	n. b.
	Raman	1862	1796	1747	1699	1845	1775
	ref.					1845 ^{b)}	
	calc.	1882	1814	1775	1724	1775	1705

n. b.: nicht beobachtet; b) Li_2C_2 ^[67]

Diese schwache bzw. fehlende asymmetrische Schwingung beim CCH und $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}$ deutet auf eine stark symmetrische Umgebung hin, was für eine Delokalisierung des Protons spricht. Dieser Effekt scheint bei CCD und $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}$ schwächer zu sein. Das kann mit dem kinetischen Isotopeneffekt begründet werden, der zu einer stärkeren C–D-Bindung führt. Unglücklicherweise scheint diese stärkere Bindung der quadrupolaren Relaxation der ^{13}C – ^2H -Kopplung nicht entgegenzuwirken.

Die Dianionen können nur eine symmetrische Schwingung ausführen, die im Raman beobachtet wird. Hier fällt auf, dass die Werte den Werten der protonierten Verbindung näher liegen als den berechneten Werten. Das bestärkt nochmal die Annahme, dass das Proton delokalisiert vorliegt.

2.2.8. CHNN@1 und Derivate

Nach der erfolgreichen Einkapselung verschiedener anorganischer und einfacher organischer Anionen stellt sich die Frage, ob die hier entwickelte Synthesestrategie auch auf komplexere oder reaktivere organische Spezies angewendet werden kann. Ein hochinteressanter Kandidat ist das Diazomethanidanion. Der entsprechende Präkursor dafür, das Trimethylsilyldiazomethan $[\text{Me}_3\text{SiCHNN}]$, kann als 10 %-ige Lösung kommerziell erworben werden. Es ist sehr giftig, wird aber dennoch immer öfter als Methylierungsmittel verwendet,^[88] da es eine bessere Alternative zu Diazomethan darstellt,^[89] das als sehr instabil gilt und sich explosionsartig unter Bildung von Stickstoff zersetzen kann.^[90]

Trotz seines Nutzens wurde das Diazomethanidanion in der Literatur überwiegend theoretisch untersucht, wobei der Fokus dieser Untersuchungen überwiegend auf der Möglichkeit einer Umlagerung zu dessen Isomeren lag.^[91,92] Jedoch war ein praktischer Zugang wegen der Instabilität des Anions nicht möglich. Die hier etablierte Strategie der *in-situ*-Erzeugung und anschließenden Einkapselung in der Alkoholathülle verspricht neue Zugänge. Durch die kationische Natriumsphäre kann die negative Ladung, die nach der Spaltung formal auf dem Kohlenstoff liegt, stabilisiert werden. Besonders interessant ist dabei die Frage, inwieweit die hochsymmetrische und dynamische Umgebung der Alkoholathülle die Struktur des Zentralanions und mögliche Umlagerungsreaktionen beeinflusst.

Die Untersuchung des deprotonierten Diazomethanidanions $[\text{CNN}]^{2-}$ und dessen geläufigeren Isomers, des Cyanamidianions $[\text{NCN}]^{2-}$, ist ebenfalls aus dieser Hinsicht interessant. Das Cyanamidianion ist durch die Platzierung der negativen Ladungen auf den elektronegativeren Stickstoffatomen und die Ausbildung zweier energetisch günstiger C=N-Bindungen stabiler, was unter normalen Bedingungen eine Umlagerung bedingt. Die Einkapselung könnte aber genau dies verhindern.

2.2.8.1. Synthesen

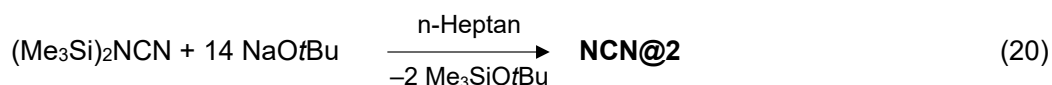
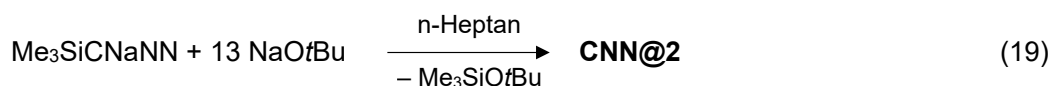
Trimethylsilyldiazomethan wurde in der kommerziell erhältlichen Form verwendet. Aufgrund der erwähnten Eigenschaften der CHNN-Gruppe wurden die Reaktionen bei 60 - 70 °C durchgeführt. Die Reaktion mit überschüssigem NaOtBu ergab auch hier die gewohnten, oktaederförmigen, farblosen Kristalle.

CHNN@1 und Derivate



Die Metallierung und anschließende Deuterierung erfolgten mit Butyllithium und D₂O. Um das Unfallrisiko zu minimieren, wurden die Produkte der Metallierung bzw. der anschließenden Deuterierung nicht isoliert, sondern *in situ* mit NaOtBu zum Mischaggregat weiterverarbeitet, was die Ausbeute verschlechterte. Jedoch könnte so das gewünschte Produkt sicher und in ausreichender Menge erhalten werden.

Die Verwendung des metallierten Edukts ermöglichte ebenfalls die Durchführung der Reaktion, wodurch oktaedrische Kristalle des vermeintlichen **CNN@2** erhalten werden. Als Vergleichssubstanz wurde **NCN@2** analog zu **CC@2** durch die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit überschüssigem NaOtBu im Heptan erhalten. Alle erhaltenen Mischaggregate sind unter inerten Bedingungen bei Raumtemperatur stabil.



Eine Deprotonierung von **CHNN@1** (vermeintlich zum **CNN@2**) konnte auch durch die Metallierung mit NaR in Lösung erreicht werden, was sich an dem fehlenden Protonensignal im ¹H-NMR-Spektrum zeigte. Ein Alkoholat-NaR Austausch mit anschließender Metallierung des eingeschlossenen Anions durch NaR in Lösung zum Dianion erscheint hierfür als der plausibelste Reaktionsweg. Diese Beobachtung legt nahe, dass das eingeschlossene Anion trotz der sterischen Abschirmung für bestimmte Reagenzien zugänglich bleibt. Die Tatsache, dass die Alkoholathülle sich nach der Reaktion regeneriert, spricht für die Stabilität dieser Mischaggregate.

2.2.8.2. Kristallstrukturanalyse

Aus den bereits im vorherigen Kapitel genannten Gründen wurde auch bei dieser Verbindung eine Kristallstrukturanalyse nicht priorisiert.

2.2.8.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Tabelle 10: Relevante chemischen Verschiebungen (in ppm) von CHNN@1 und Derivaten.

Verbindung	OtBu	¹ H	² H	¹³ C
CHNN@1	1,35	6,84	-	n. b.
CDNN@1	1,35	-	6,79	n. b.
CNN@2^v	1,35 und 1,39	-	-	n. b.
NCN@2	1,35	-	-	n. b.

n. b.: nicht beobachtet; v: vermeintlich

Das Singulett des Diazomethanid-Anions im ¹H-NMR-Spektrum ist verbreitert und es sind keine Satelliten-Signale erkennbar. Das ²H-NMR-Spektrum von **CDNN@1** zeigt ein entsprechendes breites, jedoch relativ schwaches Signal bei 6,79 ppm. Die beobachtete Isotopenverschiebung ($\Delta\delta = \delta(^1\text{H}) - \delta(^2\text{H}) \approx +0,05$ ppm) ist typisch für sekundäre Isotopeneffekte und vergleichbar mit der bei **CCH@1/CCD@1** beobachteten Verschiebung (Abschnitt 2.2.7.2). Im Gegensatz zu **CCH@1** besitzt das Diazomethanid-Anion zwei unterschiedliche Isomere **CHNN⁻** und **CNNH⁻**, wobei auch ringförmige Isomere aus der theoretischen Literatur^[91,92] denkbar wären. Solche intramolekularen Protonenwanderungen zwischen Isomeren führen oft zu Verbreiterung von Signalen. Die Probe konnte zwar bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden, jedoch ist dieses Fenster in Benzol eng. Eine Untersuchung in deuteriertem Toluol ist ungünstig, weil das schwache Signal des Zentralanions bei den Lösungsmittelsignalen liegt.

Die Zugehörigkeit dieses Singuletts zum Zentralanion konnte durch die Zugabe von NaOMeCyc zu der Lösung bestätigt werden. Aufgrund der Signalbreite erzeugte es keinen markanten Pseudomultiplettmuster, sondern führte zu einer Verbreiterung des Signals ins Tieffeld.

Ebenfalls vergleichbar mit **CCH@1** ließ sich das ¹³C-Signal des Zentralanions nicht ohne Anreicherung messen. Eine Anreicherung des Diazomethans mit ¹³C entsprechend der Literatur^[93] wäre durchaus interessant gewesen, da sie die Bestimmung der Kopplungskonstante oder der ¹³C-Verschiebung des Zentralanions ermöglicht hätte. Darauf wurde jedoch verzichtet, da diese sehr aufwändig und kostspielig gewesen wäre und das breite Protonensignal ohne Satellitensignale in Anbetracht der Erfahrungen mit **¹³C¹³CH@1** nicht vielversprechend erschien. Eine Delokalisierung des Protons würde zudem auch hier einen Kreuzpeak verhindern.

CHNN@1 und Derivate

Das vermeintliche **CNN@2** und **NCN@2** haben fast identische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Beide Spektren zeigen kein weiteres Protonensignal, das dem Zentralanion zugeordnet werden könnte. Das zweite *t*Bu-Signal von **CNN@2** bei 1,39 ppm lässt vermuten, dass eine weitere Spezies vorliegt, die nicht genauer identifiziert werden konnte. Die Verschiebung stimmt mit dem *t*Bu-Signal des **Cl@1**, **Br@1** und **CN@1** überein.

2.2.8.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Schwingungsspektren liefern weitere Hinweise auf die Struktur des eingekapselten Diazomethanidanions.

Tabelle 11: Die beobachteten und berechneten (DFT, B3LYP/6-311++G**) Schwingungsfrequenzen für die angegebenen (z. T. theoretischen) Zentralanionen in cm^{-1} .

		CHNN@1	„ CNNH@1 “	CDNN@1	„ CNND@1 “
V_{as}	IR	2001	2074	1989	2073
	Raman	1994	2074	1987	2061
	ref.	-	-	-	-
	calc.	1994	2069	1980	2064

Die starken E–H- oder E–D-Schwingungen lassen sich, ähnlich wie bei allen anderen Mischaggregaten, nicht beobachten. Hingegen kann im Raman- und IR-Spektrum die asymmetrische Valenzschwingung der beiden Isomere des Zentralanions ($[\text{CHNN}]^-$ und $[\text{CNNH}]^-$) beobachtet werden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das Zentralanion als Gemisch zweier Isomere vorliegt, die auf der Zeitskala der Schwingungsspektroskopie noch unterscheidbar sind. Das im $^1\text{H-NMR}$ beobachtete breite Singulett ist hingegen ein Indiz für einen schnellen dynamischen Austauschprozess zwischen diesen Isomeren auf der NMR-Zeitskala, der zu einer Mittelung der chemischen Verschiebung führt.

Die bathochrome Verschiebung der Banden durch die Deuterierung fällt wie erwartet aus. Bei näherer Betrachtung der Spektren ist zu erkennen, dass die Deuterierung nicht nur zu einer Änderung der Wellenzahl, sondern auch zu einer Änderung der Signalintensität führt. Dies könnte auf einen kinetischen Isotopeneffekt zurückzuführen sein, der durch die unterschiedlichen Bindungsstärken das Gleichgewicht oder die relative Population der Zustände beeinflusst.

Die Schwingungsspektroskopie kann ebenfalls zur Charakterisierung von **NCN@2** und des vermeintlichen **CNN@2** genutzt werden. Für das Cyanamid-Aggregat wird, wie

CHNN@1 und Derivate

erwartet, eine starke Bande für die asymmetrische N=C=N-Valenzschwingung bei 2000 cm^{-1} im IR-Spektrum und für die symmetrische N=C=N-Valenzschwingung eine starke Bande bei 1251 cm^{-1} im Ramanspektrum beobachtet. Die beiden Deformationsschwingungen sind durch andere Signale des Mischaggregats bei ca. 488 cm^{-1} im IR-Spektrum überdeckt.

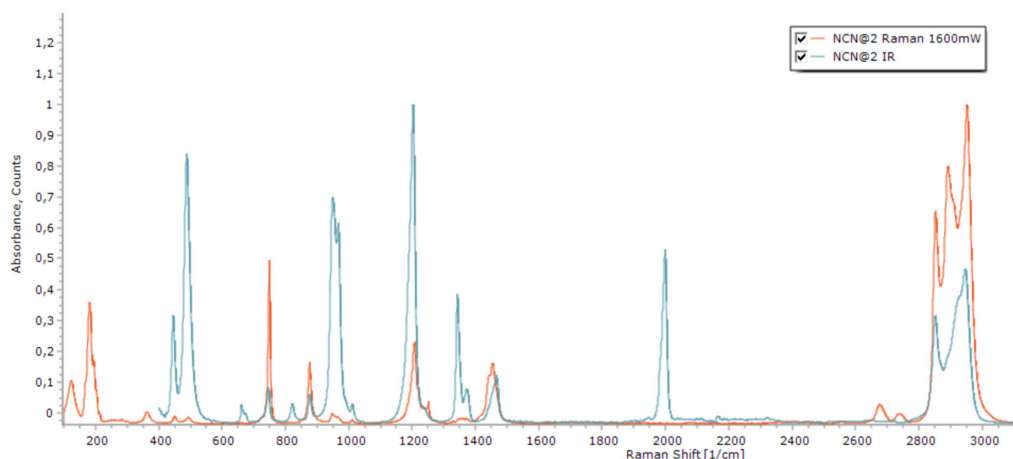


Abbildung 33: IR- und Raman-Spektrum **NCN@2**.

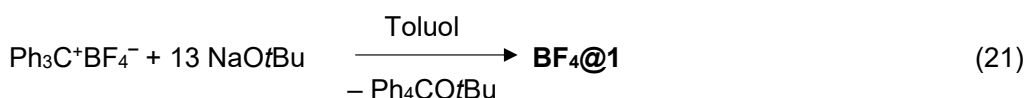
Diese Signale tauchen nicht nur ebenfalls bei **CNN@2** auf, sondern die beiden Spektren stimmen in fast allen Peaks überein. Lediglich im IR-Spektrum des **CNN@2** findet sich ein Signal bei 609 cm^{-1} , welches bei **NCN@2** nicht vorhanden ist. Ausgehend von den spektroskopischen Daten lässt sich vermuten, dass sich **CNN²⁻** während der Reaktion zu einem erheblichen Teil in das Cyanamid umlagert. Die Synthese der ^{13}C -angereicherten Varianten der beiden Mischaggregate könnte es ermöglichen, über die NMR-Spektroskopie die beiden Substanzen auseinanderzuhalten und die Frage bezüglich der Umlagerung zu klären.

2.2.9. BF₄@1^[36]

Neben den linearen Anionen der Pseudohalogenide und dem planaren Nitratianion stellt das Tetrafluoroboratanion ein vergleichbar großes tetraedrisches Anion dar. Es ist insbesondere durch seine NMR-spektroskopische Aktivität (¹¹B und ¹⁹F) attraktiv. Die entsprechende Trimethyl- bzw. Triphenylsilylverbindung ist aber nicht als Anionquelle kommerziell verfügbar. Jedoch kann das kohlenstoffanaloge der Triphenylsilylgruppe in Betracht gezogen werden. Das Trityliumtetrafluoroborat [Ph₃C⁺BF₄⁻] ist eine ionische, aber in unpolaren Lösungsmitteln lösliche Verbindung, die durch die konjugierten Phenylreste das Potenzial besitzt, ein Tetrafluoroboratanion freizusetzen.

2.2.9.1. Synthese^[36]

Die Reaktion mit überschüssigem NaOtBu wurde in Toluol bei 100 °C durchgeführt, um eine ausreichende Löslichkeit aller beteiligten Reagenzien zu erreichen. Hierbei kommt es zu einer nukleophilen Substitution zwischen NaOtBu und [Ph₃C⁺BF₄⁻], wobei sich Ph₃COtBu^[94] und NaBF₄ bilden. Letzteres wird durch überschüssiges NaOtBu eingekapselt. Die Lösung färbt sich im Laufe der Reaktion rötlich. Nach dem Abkühlen fallen große, farblose, oktaedrische Kristalle von BF₄@1 aus, mit Ausbeuten über 50 %.



Die von diesem Ergebnis motivierte Reaktion mit Trityliumhexafluorophosphat [Ph₃C⁺PF₆⁻] als Edukt war leider nicht erfolgreich. Der Grund dafür kann die Größe des Hexafluorophosphatanions angenommen werden.

2.2.9.2. Kristallstrukturanalysen^[36]

Die Strukturbestimmung zeigte, dass BF₄@1, so wie alle anderen Verbindungen der Form X@1, in einer kubischen Zelle kristallisiert. Die erhaltene Struktur hat starke Fehlorderungen, die auf die OtBu-Einheiten, die Natriumkationen und auf das Zentralanion zurückzuführen sind. Die vier Fluoratome des Tetrafluoroboratanions verteilen sich auf zwölf Positionen in den Ecken eines verzerrten Ikosaeders, was zu

BF₄@1[36]

einer großen Fehlordnung führt und eine Diskussion der interatomaren Entfernungen erübrigt. Die räumliche Ausrichtung dieses Ikosaeders ist identisch mit der des Ikosaders, welcher durch die Sauerstoffatome in der Alkoholatsphäre gebildet wird. Zwischen diesen beiden Ikosaedern befindet sich der Dodekaeder, auf dessen Ecken die Natriumkationen der Natriumsphäre sich verteilen.

Die Zelle des **BF₄@1** ($a = 19,472(2) \text{ \AA}$, $V = 7382(2) \text{ \AA}^3$) ist vergleichbar groß wie die der Verbindungen **CH₃@1** und **Br@1**, obwohl diese Zentralanionen wesentlich kleiner sind. Ausgehend von dem Ionenradius von Tetrafluoroboratanion (218 pm)^[95] und dem linearen Zusammenhang im Abschnitt 2.2.3.2 wäre eine ähnliche Zellgröße wie bei **I@1** zu erwarten gewesen.

In Bezug auf das Verhältnis zwischen Ionengröße und Zellvolumen ähnelt **BF₄@1** eher den dreiatomigen Pseudohalogeniden, wofür auch die Verzerrung des Fluor-Ikosaeders spricht. Der Grund für dieses Verhalten könnte an der Fehlordnung und an der Lokalisation der negativen Ladung auf den Fluoratomen liegen. Dodekaeder und Ikosaeder sind duale platonische Körper. D. h. wenn sie ineinander gelegt werden, liegen die Ecken des inneren Körpers auf den Flächenmitten des äußeren Körpers. Dadurch lassen sie sich sehr kompakt ineinander verschachteln. Die erhöhte Lokalisierung der negativen Ladung auf den Fluoratomen kann nahebedingt zu einer Erhöhung der Anziehungskraft zu den umgebenden Natriumkationen führen und so die Symmetrie des Mischaggregats stören.

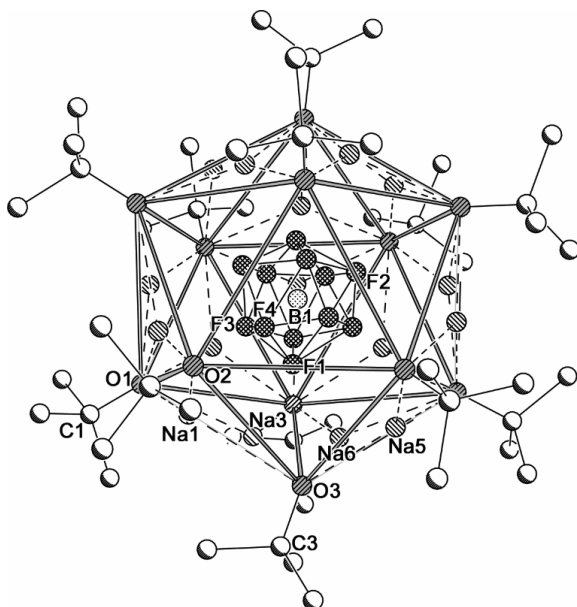


Abbildung 34: Molekulare Struktur der Verbindung **BF₄@1**.

B, F, Na, C Atome wurden selektiv markiert. Fehlgeordnete Einheiten mit geringer Belegung, Wasserstoffatome, ausgewählte Kohlenstoff- und Natriumatome wurden aus Gründen der Sichtbarkeit weggelassen. Die von den Sauerstoffatomen der tert-Butanolat-Einheiten und den eingekapselten Fluoratomen der zentralen BF₄-Einheit gebildeten Ikosaeder werden durch volle Linien betont. Der Dodekaeder der Natriumsphäre wird durch die gestrichelten Linien dargestellt.

BF₄@1[36]

2.2.9.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen^[36]

Die hohe NMR-spektroskopische Aktivität des **BF₄@1** ermöglicht die Charakterisierung anhand ¹H-, ¹¹B- und ¹⁹F-Spektren ohne eine Anreicherung. Auf die Aufnahme eines ebenfalls möglichen ¹³C Spektrums wurde verzichtet. Als Lösemittel wurde wieder [D₆]Benzol verwendet. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das Singulett der Alkoholatsphäre wie üblich bei 1,36 ppm. Die Resonanz des Zentralanions erscheint im ¹¹B-Spektrum als 1:3:5:3:1-Quintett bei -2,6 ppm. Im ¹⁹F-Spektrum ist ein 1:1:1:1-Quartett bei -154,6 ppm zu erkennen. In Übereinstimmung mit der multinuklearen NMR-Spektroskopie anderer Verbindungen, wie z. B. **Cl@1**, **Br@1** und **I@1**, stimmen diese Resonanzen mit der MAS-NMR-Verschiebung von NaBF₄ (¹¹B: -1,7 ppm; ¹⁹F: -159,2 ppm) weitgehend überein.^[96] In beiden Spektren

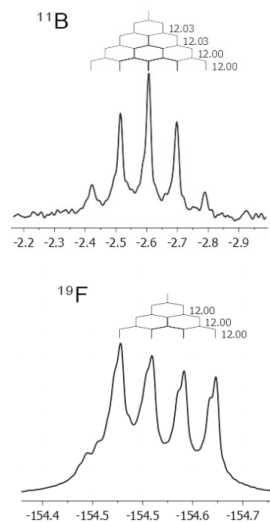


Abbildung 35: ¹¹B- und ¹⁹F-Spektrum von **BF₄@1**.

von **BF₄@1** kann die ¹¹B-¹⁹F-Spin-Spin-Kopplungskonstante von 12 Hz beobachtet werden. In wässrigen Lösungen von NaBF₄ ist die Konstante^[97] wesentlich kleiner (2 - 5 Hz) und abhängig von der Konzentration.^[98]

2.2.9.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen^[36]

Die IR-Spektroskopie von **BF₄@1** zeigt zwei Absorptionsbanden bei 1092 cm⁻¹ (ν_{as} , sehr stark) und 542 cm⁻¹ (δ , schwach), beide Ergebnisse stimmen mit den entsprechenden Schwingungen in festem NaBF₄ überein.^[99,77]

Auch die symmetrische Schwingung ν_s im Raman-Spektrum bei 799 cm⁻¹ lässt sich in Messungen mit kristallinem^[100] und flüssigem^[101] NaBF₄ (785 cm⁻¹) wiederfinden. Zusätzliche erwartete Banden im Bereich 530 cm⁻¹ und 350 cm⁻¹ sind durch *tert*-Butanolat-Banden in der gleichen Region verdeckt.

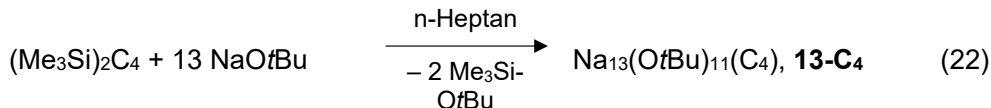
2.2.10. Na₁₃(OtBu)₁₁(C₄) [36]

Die erfolgreiche Verwendung des Bis(trimethylsilyl)acetylen zeigt, dass diese Art von Reaktion einen direkten Zugang zu zweifach negativ geladenen endohedralen Mischaggregaten ermöglicht. Bis(trimethylsilyl)butadiin [(Me₃Si)₂C₄] ist eine, dem Bis(trimethylsilyl)acetylen ähnliche, Verbindung, die kommerziell leicht zugänglich ist.

Das erwartete Butadiindianion [$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ oder C₄²⁻] ist wesentlich größer als alle anderen bisher untersuchten gekapselten linearen Anionen. Dreiatomige Pseudohalogenide führten zu einer ellipsoidischen Verformung der Alkoholathülle, die sich durch Packungseffekte in der geringen Zellgröße zeigte.^[62] Die Grenzen dieser Verformbarkeit können durch das Butadiindianion getestet werden.

2.2.10.1. Synthese^[36]

Die Reaktion von 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin mit überschüssigem NaOtBu in *n*-Heptan bei 100 °C führte zu einer dunklen Reaktionslösung und ergab große, farblose Blöcke der Zusammensetzung [Na₁₃(OtBu)₁₁(C₄)], **13-C₄** mit einer Ausbeute von 70 %.



2.2.10.2. Kristallstrukturanalyse^[36]

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung ergab eine orthorhombische Elementarzelle. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca*. Im Gegensatz zu den meisten bisherigen Verbindungen wird in **13-C₄** keine Fehlordnung beobachtet. Die Positionen aller Atome können genau bestimmt werden (*R*₁ = 0,0321). Somit handelt es sich bei der Verbindung um ein Mischaggregat, bestehend aus elf NaOtBu-Einheiten und Dinatriumbutadiinid. Die Elementarzelle (*a*=19,48 Å, *b*=19,06 Å, *c*=38,55 Å, *V* = 14321 Å³) ist fast genau doppelt so groß wie die Zelle von **N₃@1** (*a* = 19,35 Å, *V* = 7246 Å³) und enthält neben acht Einheiten von **13-C₄** sowie vier *n*-Heptanmoleküle.

Na₁₃(OtBu)₁₁(C₄) [36]

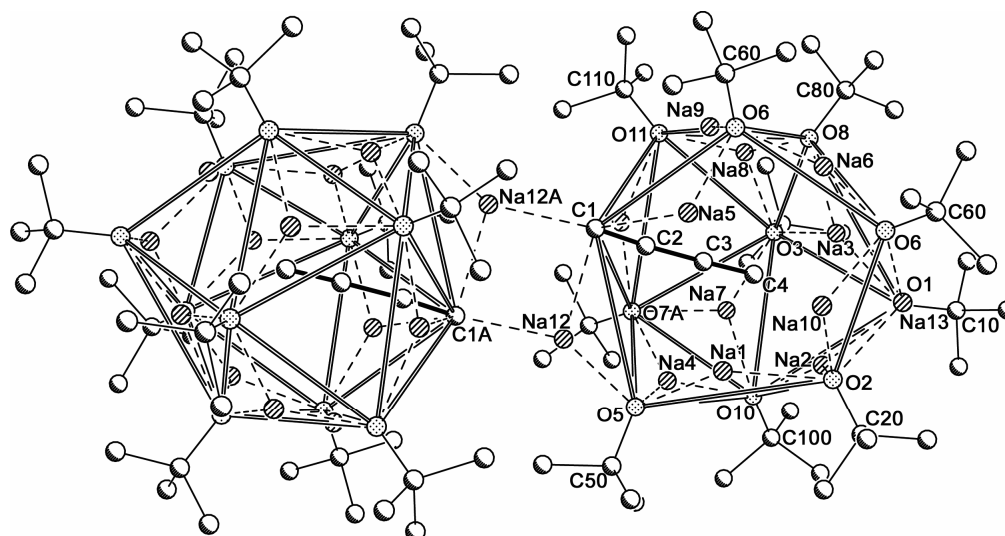


Abbildung 36: Molekulare Struktur der Verbindung **13-C₄**.

Wasserstoffatome und kokristallisiertes *n*-Heptan wurden aus Gründen der Klarheit weggelassen. Die dimere Einheit wird durch ein Inversionszentrum erzeugt (Symmetrieoperator $A: -x+1, -y+1, -z$). In der rechten Einheit wurde aus Gründen der Klarheit die *tert*-Butanolat-Einheit mit O4 vor dem Butadiindianion weggelassen. Es wurden Verbindungslinien zwischen den Sauerstoffatomen der *tert*-Butanolat-Gruppen und den terminalen C-Atomen des Butadiindianions gezeichnet, um die verzerrte ikosaedrische Anordnung zu betonen.

Im Monomer **13-C₄** besetzen die Sauerstoffatome der elf *tert*-Butanolat-Einheiten elf der zwölf Ecken eines stark verzerrten Ikosaeders. Die letzte Ecke wird von einem der terminalen Kohlenstoffatome (C1) der C₄²⁻-Einheit eingenommen, während die anderen Kohlenstoffatome (C2, C3 und C4) in das Innere des Ikosaeders ragen. Zwölf der 13 Natriumatome verteilen sich unregelmäßig oberhalb oder unterhalb der Dreiecksflächen des verzerrten Ikosaeders. Das übrige Natriumatom Na12 befindet sich oberhalb der gedachten Verbindungslinie zwischen dem nach außen weisenden Kohlenstoffatom des C₄²⁻-Anions und dem Sauerstoff (O5) einer OtBu-Gruppe (Na12–C1: 2,5549(12) Å; O5–Na12–C1: 115,58(4), C2–C1–Na12: 89,57(7)°). Die exponierte Position des C1-Atoms und des Natriumatoms Na12 ermöglichen die Dimerisierung von **13-C₄**, wobei die resultierende dimere Einheit inversionssymmetrisch ist. Der Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen der C₄²⁻-Kette und dem Natriumatom des anderen Monomers ist fast linear (174°–176°), der Abstand zum terminalen C-Atom beträgt 2,4982(13) Å. Das zweite terminale Kohlenstoffatom C4 befindet sich ziemlich nahe am Zentrum der ikosaedrischen Anordnung.

Im Gegensatz zu den Pseudohalogeniden sind die beiden negativen Ladungen im Butadiindianion stark an den terminalen Kohlenstoffatomen lokalisiert.^[102] Somit ist keine effiziente Delokalisierung der Ladung über das gesamte Anion möglich. Es ist wahrscheinlich, dass gerade die durch die Konjugation ermöglichte Verteilung der negativen Ladung bei den Pseudohalogeniden die Verformung der Alkoholathülle bedingt. Das Fehlen dieser Ladungsverteilung im Falle von **13-C₄** führt dazu, dass der Schwerpunkt der positiven Ladung der Alkoholathülle zwangsläufig auf einem Ende liegt. Das wiederum zwingt aufgrund der Moleküllänge das andere Ende der C₄²⁻-Einheit außerhalb der Alkoholathülle zu liegen und diese zu durchbrechen. Damit ist eine gleichmäßige bzw. symmetrische Verteilung der Natriumkationen nicht mehr möglich. Die Struktur von **13-C₄** beinhaltet somit nur noch stark lokalisierte Natriumkationen und hochionische Wechselwirkungen. Interessanterweise steht dies im Gegensatz zu einer großen Anzahl strukturell charakterisierter Butadiinyl-Übergangsmetallkomplexe,^[103] die meist kovalente Kohlenstoff-Metall-Wechselwirkungen mit π -Rückbindungsgehalt beinhalten.

Die asymmetrische Umgebung der C₄²⁻-Einheit in **13-C₄** beeinflusst ihre internen strukturellen Eigenschaften kaum. Die terminalen Dreifachbindungen sind ähnlich lang (C1–C2: 1,2341(16) Å, C3–C4: 1,2344(16) Å), die zentrale Bindung ist länger (C2–C3: 1,3964(15) Å), und die beteiligten Winkel liegen nahe an der Linearität (C1–C2–C3: 176,52(10)°, C2–C3–C4: 178,73(12)°). Diese Werte von **13-C₄** stimmen gut mit denen in Ag₂C₄ (1,216 Å und 1,384 Å) überein. Diese Silberverbindung, die ebenfalls C₄²⁻-Einheiten^[104] enthält, wurde durch eine Reaktion von Silbernitrat mit der entsprechenden Butadiin-Lithiumverbindung,^[105] erhalten.

2.2.10.3. NMR-spektroskopische Untersuchung^[36]

Sowohl die Form der Kristalle als auch die NMR-Spektroskopie zeigen, dass es sich bei dieser Substanz nicht um ein typisches Mischaggregat handelt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei schwache, aber breite Resonanzen bei 1,41 ppm und bei 1,36 ppm, die den OtBu-Einheiten zugeordnet werden können und wahrscheinlich weitere kleinere Signale überlagern. Diese Signale sind im Vergleich zum Lösungsmittelsignal sehr schwach, was für eine schlechte Löslichkeit der Verbindung in C₆D₆ spricht. Trotz der hohen Anzahl an Kohlenstoffatomen im Zentralanion verhindert die schlechte Löslichkeit von **13-C₄** eine detaillierte NMR-spektroskopische Analyse.

2.2.10.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchung^[36]

Die IR- und Raman-Spektren der Verbindung sind denen der bisherigen Verbindungen der Form **X@1** sehr ähnlich, sodass die Banden, die ausschließlich durch Vibrationen der C_4^{2-} -Einheit verursacht werden, einfach identifiziert werden konnten. Von den im IR-Spektrum erwarteten Banden konnte nur die durch eine Skelettbiegung (Γ_u) verursachte Bande im Fern-IR-Bereich (bei 291 cm^{-1}) identifiziert werden. Hierfür wurde die Verbindung in Nujol zwischen CsI-Platten gemessen. Der beobachtete Wert entspricht den Werten, die im IR-Spektrum von Mononatriumbutadiin [NaC_4H]^[106] (262 cm^{-1}) beobachtet wurden. Die anderen beiden erwarteten Banden (Σ_u und Σ_g : $C\equiv C$) wurden nicht beobachtet oder waren von OtBu-Banden verdeckt.

Im Raman-Spektrum sind die beiden symmetrischen Schwingungen bei 2037 cm^{-1} (Σ_g : $C\equiv C$) und 505 cm^{-1} (Γ_g) sichtbar. Die Intensität der sehr starken Raman-Bande bei 2037 cm^{-1} ist empfindlich gegenüber der Orientierung des verwendeten Einkristalls, was mit der gerichteten Orientierung der C_4 -Kette übereinstimmt, die fast parallel zur kristallographischen c-Achse verläuft.^[107]

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Methoden

Alle Synthesen wurden unter einer inerten Argon-Atmosphäre mittels Standard-Schlenk-Technik oder in einem Handschuhkasten (Glovebox) durchgeführt. *n*-Heptan, *n*-Hexan und Toluol wurden über Kalium getrocknet und frisch destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden ebenfalls über Kalium getrocknet und vor Gebrauch destilliert. NaOtBu wurde vor der Verwendung sublimiert (160 °C, 10⁻² mbar).

NMR-Spektroskopie: ¹H-, ¹¹B-, ¹⁹F-, ²H- und ¹⁵N-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AV 400 Spektrometer aufgenommen. ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance III 600 Spektrometer gemessen. Alle Spektren wurden auf die Restprotonensignale des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels oder auf externe Standards referenziert (z. B. TMS für ¹H/¹³C, BF₃·OEt₂ für ¹¹B, CFC_l₃ für ¹⁹F).

Schwingungsspektroskopie: IR-Spektren wurden an einem Nicolet 5700 FT-IR-Spektrometer mit einer ATR-Einheit (Diamantkristall) aufgenommen. Raman-Spektren wurden an einem Nicolet 5700 FT-IR-Spektrometer in Kombination mit einem NXR 9650 FT-Raman-Modul (1064 nm Laser) an Einkristallen in Glaskapillaren gemessen.

Titration: Die Säure-Base-Titrationen wurden mit einer 0,5 M HCl-Maßlösung durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse: Die Einkristall-Röntgenbeugungsdaten wurden an einem STOE STADIVARI Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt.

3.2. Synthesen

3.2.1. Synthese von CH₃@1 [CH₃@Na₁₃(OtBu)₁₂] [35]:

In *n*-Hexan: Frisch hergestelltes Trimethylsilylmethylnatrium^[48] [NaR], (0,110 g, 1,0 mmol) und frisch sublimiertes Natrium-*tert*-butanolat [NaOtBu] (1,250 g, 13,0 mmol) wurden in *n*-Hexan (4 mL) suspendiert. Die Suspension wurde vorsichtig auf 60 °C erhitzt, worauf sich eine klare Lösung bildete; das Rühren wurde daraufhin eingestellt. Nach wenigen Minuten bei 60 °C wurde die Heizquelle ausgeschaltet.

Experimenteller Teil

Lagerung der Lösung für mehr als 24 h bei Raumtemperatur ergab große gelbliche oktaedrische Kristalle der Verbindung **CH₃@1** (Ausbeute: 0,148 g, 39 %). [CH₃@Na₁₃(OtBu)₁₂], **CH₃@1**: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₁₂]Cyclohexan, TMS): δ = 1,26 (s, 108H; OtBu), -3,36 ppm (s, 3H, CH₃); ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 1,38 (s, 108H; OtBu), -3,23 ppm (s, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (101 MHz, 298 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 66,6 (OCMe₃), 37,6 (OCMe₃), -21,6 ppm (CH₃).

In *n*-Heptan: Frisch hergestelltes Trimethylsilylmethyllithium^[48] [NaR] (0,220 g, 2,0 mmol) und frisch sublimiertes Natrium-*tert*-butanolat [NaOtBu] (1,250 g, 13,0 mmol) wurden in *n*-Heptan (4 mL) suspendiert. Die Temperatur wurde vorsichtig auf 100 °C erhöht, worauf sich eine klare Lösung bildete; das Rühren wurde daraufhin eingestellt. Die Lösung wurde 10 h bei 100 °C gehalten. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Lösung langsam im Ölbad abgekühlt. Lagerung der Lösung für mehr als 24 h bei Raumtemperatur ergab große gelbliche oktaedrische Kristalle der Verbindung **CH₃@1** (Ausbeute: 0,70 g, 60 %).

3.2.2. Synthese von CH₂D@1 [CH₂D@Na₁₃(OtBu)₁₂]^[35]:

Frisch hergestelltes, partiell α-deutertes Trimethylsilylmethylithium, LiCHDSiMe₃^[35], (0,055 g, 0,5 mmol,) und frisch sublimiertes NaOtBu (0,625 g, 6,5 mmol) wurden in *n*-Heptan (2 mL) suspendiert, indem die Temperatur vorsichtig auf 100 °C erhöht wurde. Die Lösung wurde klar. Die Temperatur der Lösung wurde 10 h bei 100 °C gehalten und anschließend langsam auf die Raumtemperatur abgekühlt. Lagerung der Lösung für mehr als 24 h bei Raumtemperatur ergab große gelbliche oktaedrische Kristalle von **CH₂D@1** (Ausbeute: 0,268 g, 46 %). [CH₂D@Na₁₃(OtBu)₁₂], **CH₂D@1**: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₁₂]Cyclohexan, TMS): δ = 1,26 (s, 108H; OtBu), -3,36 (s, 2H, CH₂D).

3.2.3. Synthese von CD₃@1 [CD₃@Na₁₃(OtBu)₁₂]^[35]:

NaOtBu (0,38 g, 4,0 mmol), und vollständig deutertes Trimethylsilylmethylithium, LiCD₂Si(CD₃)₃^[35], (0,053 g, 0,5 mmol), wurden in *n*-Heptan suspendiert, gerührt und auf 100 °C erhitzt. Die Lösung wurde klar. Die Temperatur der Lösung wurde 10 h bei 100 °C gehalten und anschließend langsam auf die Raumtemperatur abgekühlt. Lagerung der Lösung für mehr als 24 h bei Raumtemperatur ergab große gelbliche oktaedrische Kristalle von **CD₃@1** (0,144 g, 0,12 mmol, 24% bezogen auf LiCD₂Si(CD₃)₃).

[CD₃@Na₁₃(OtBu)₁₂], CD₃@1: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₁₂]Cyclohexan, TMS): δ = 1,38 (s, 108H; OtBu).

3.2.4. Synthese von NaOMeCyc [NaO(c-C₆H₁₀Me)]^[35]:

Zu einer Dispersion von Natriummetall (3,0 g, 131,4 mmol) in wasserfreiem *n*-Heptan (250 mL) wurde 1-Methylcyclohexanol (10,0 g, 87,6 mmol) gegeben. Die resultierende Suspension wurde für sieben Tage unter Rückfluss erhitzt, bis sich die anfänglich gebildeten Kristalle vollständig aufgelöst hatten. Die klare Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und überschüssiges Natriummetall mechanisch entfernt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Der verbleibende Feststoff wurde durch Sublimation (240 °C, 10⁻³ mbar) gereinigt, wobei NaOMeCyc als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wurde (10,8 g, 79,3 mmol, 91 %). ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS), δ = 1,68 – 1,36 (m, 10H, C₆H₁₀), 1,16 ppm (s, 3H, Me). ¹³C-NMR (101 MHz, 298 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 66,81 (OCC₅H₁₀Me), 47,05 (β-CH₂), 33,78 (Me), 27,20 (δ-CH₂), 25,39 ppm (γ-CH₂).

3.2.5. Synthese von CH₃@[Na₁₃(OMeCyc)₁₂]^[35]:

Trimethylsilylmethylnatrium^[48] [NaR] (0,055 g, 0,5 mmol) und frisch sublimiertes Natrium-1-methylcyclohexanolat [NaOMeCyc] (0,883 g, 6,5 mmol) wurden in *n*-Heptan (4 mL) suspendiert. Die Temperatur wurde vorsichtig auf 100 °C erhöht, worauf sich eine klare Lösung bildete; das Rühren wurde daraufhin eingestellt. Die Lösung wurde 10 h bei 100 °C gehalten. Lagerung für mehr als 24 h ergab große gelbliche kubische Kristalle von CH₃@[Na₁₃(OMeCyc)₁₂] (Ausbeute: 0,292 g, 35 %). [CH₃@Na₁₃(OMeCyc)₁₂]: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₁₂]Cyclohexan, TMS): δ = 1,65 - 1,15 (m, 156H; MeC₆H₁₀), -3,21 (s, 3H, CH₃). [CH₃@Na₁₃(OMeCyc)₁₂]: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 1,78 – 1,21 (m, 156H; MeC₆H₁₀), -2,99 (s, 3H, CH₃).

3.2.6. Generelle Synthesestrategie mit Trimethylsilylverbindungen

Gemäß der folgenden Tabelle wurde gemörsertes, kommerzielles NaOtBu in *n*-Heptan suspendiert und die kommerzielle Trimethylsilylverbindung (Me₃Si-X) langsam zugegeben. Die Suspension wurde auf 100 °C erhitzt, worauf sich eine klare Lösung bildete; das Rühren wurde daraufhin eingestellt. Diese Lösung wurde über Nacht bei 100 °C gehalten. Lediglich im Fall von Trimethylsilylmethylether wurde die

Experimenteller Teil

Reaktionsmischung über eine Woche zum Sieden erhitzt. Nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließender Lagerung für mehr als 24 h ergaben sich große, farblose, oktaedrische Kristalle.

Tabelle 12: Verwendete und erhaltene Mengen der Substanzen.

Verbindung	NaOtBu	Me ₃ SiX	<i>n</i> -Heptan	Ausbeute
CN@1	1.25 g, 13.0 mmol	0.14 mL, 1.0 mmol	10 mL	0.81 g, 0.67 mmol, 67 %
¹³CN@1	0.65 g, 6.5 mmol	0.07 mL, 0.5 mmol	5 mL	0.34 g, 0.28 mmol, 56 %
Cl@1	1.25 g, 13.0 mmol	0.13 mL, 1.0 mmol	10 mL	0.87 g, 0.72 mmol, 72 %
Br@1	1.25 g, 13.0 mmol	0.13 mL, 1.0 mmol	10 mL	0.72 g, 0.58 mmol, 58 %
I@1	1.26 g, 13.1 mmol	0.14 mL, 1.0 mmol	10 mL	0.73 g, 0.56 mmol, 56 %
OCN@1	1.25 g, 13.0 mmol	0.14 mL, 1.0 mmol	10 mL	0.84 g, 0.70 mmol, 69 %
SCN@1	1.25 g, 13.0 mmol	0.14 mL, 1.0 mmol	10 mL	0.58 g, 0.47 mmol, 47 %
N₃@1	1.26 g, 13.1 mmol	0.15 mL, 1.0 mmol	10 mL	0.86 g, 0.71 mmol, 71 %
1-¹⁵N₃@1	0.65 g, 6.5 mmol	0.7 mL, 0.5 mmol	5 mL	0.43 g, 0.35 mmol, 70 %
NO₃@1	1.25 g, 13.0 mmol	0.12 mL, 0.9 mmol	10 mL	0.32 g, 0.25 mmol, 28 %
¹⁵NO₃@1	0.39 g, 3,9 mmol	0.04 mL, 0.3 mmol	7 mL	0.04 g, 0.03 mmol, 10 %
CCH@1	1,25 g; 13,0 mmol	0,14 mL; 1,0 mmol	10 mL	0,81 g; 0,67 mmol; 67 %
¹³C¹³CH@1	1,25 g; 13,0 mmol	0,70 mL; 0,5 mmol	5 mL	0,35 g; 0,29 mmol; 58 %
CCD@1	1,26 g; 13,1 mmol	0,14 mL; 1,0 mmol	10 mL	0,87 g; 0,72 mmol; 72 %
¹³C¹³CD@1	1,25 g; 13,0 mmol	0,70 mL; 0,5 mmol	5 mL	0,24 g; 0,20 mmol; 40 %
CH₃O@1	1,26 g; 13,1 mmol	0,15 mL; 1,0 mmol	10 mL	0,67 g; 0,56 mmol; 56 %

Experimenteller Teil

Tabelle 13: Chemische Verschiebungen (in ppm) der Produkte in $[D_6]Benzol$.

Verbindung	1H		^{13}C		Zentral- anion	^{19}F	^{35}Cl	^{79}Br	^{127}I	^{15}N
	OtBu	CH ₃	OtBu CMe ₃	CMe ₃						
CH₃@1	1,38	3,23	66,6	37,6	-21,3					
CN@1	1,39									
$^{13}CN@1$	1,39		66,6	37,7	164,7					
11-F	1,33					-223,3				
Cl@1	1,39						-90,7			
Br@1	1,39							-141,0		
I@1	1,38								-124,7	
OCN@1	1,37									
SCN@1	1,35		66,6	37,2	132,9					
N₃@1	1,37									
1-$^{15}N_3@1$	1,37									
NO₃@1	1,36									
$^{15}NO_3@1$	1,37									-6,7
CH₃O@1	1,37	3,41			54,2					

Experimenteller Teil

Tabelle 14: Chemische Verschiebung (in ppm) der **CCH@1**-Analoge in $[D_6]$ Benzol.

Verbindung	^1H		^{13}C			^2H
	OtBu	CH	CMe ₃	CMe ₃	CH	
CCH@1	1,38	3,06	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
CCD@1 ^[108]	1,38		n. b.	n. b.	n. b.	3,02
$^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$	1,38	3,05 (dd, 108,5 Hz)	66,6	37,6	165,3	n. b.
$^{13}\text{C}^{13}\text{CD@1}$	1,38		66,6	37,6	165,3	3,01 (dd, 16,5Hz)

n. b.: nicht beobachtet

Tabelle 15: Kristallographische Daten für die Verbindungen **X@1** (X = CH₃, CN, Cl, Br, I)

Verbindung	CH₃@1	CN@1	Cl@1	Br@1	I@1
Mr [g mol ⁻¹]	1191.27	1202.25	1211.68	1256.13	1303.14
Kristallgröße [mm ³]	0.6x0.5x0.2		1.4x1.1x0.7	0.8x0.6x0.4	1.8x1.2x0.7
a [Å]	19.4734(21)	19.430(3)	19.4387(12)	19.4715(15)	19.5296(10)
V [Å ³]	7384.5(14)	7334.9(21)	7345.2(8)	7382.4(10)	7448.7(6)
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.03	0.03	0.02	0.15	0.550
T [K]	173	173	173	173	173
2 θ_{max} [°]	22.11	19.04	24.13	20.38	30.59
Gemessene Refl.	2056	2404	8007	6054	20793

Tabelle 16: Kristallographische Daten für die Verbindungen **X@1** (X = OCN, SCN, NO₃).

Verbindung	OCN@1	SCN@1	N3@1	NO3@1
Mr [g mol ⁻¹]	1218.25	1233.63	1218.25	1238.24
Kristallgröße [mm ³]				0.6x0.5x0.3
a [Å]	19.3796(12)	19.4555(12)	19.3517(16)	19.5148(5)
V [Å ³]	7278.3(8)	7364.2(8)	7246.9(10)	7431.8(3)
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.26	0.00	0.04	0.04
T [K]	173	173	173	173
2 θ_{max} [°]	20.23	21.87	19.03	28.46
Gemessene Refl.	6596	7776	4637	24663

3.2.7. Generelle Synthesestrategie mit Bis-Trimethylsilylverbindungen

Gemäß der folgenden Tabelle wurde gemörseretes, sublimiertes NaOtBu in *n*-Heptan suspendiert. Unter Rühren wurde die entsprechende Bis(trimethylsilyl)-Verbindung ((Me₃Si)₂X) im Argongegenstrom langsam zugetropft. Die Suspension wurde unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Es bildete sich eine klare Lösung und das Rühren wurde daraufhin eingestellt. Diese Lösung wurde über mehrere Tage bei 100 °C gehalten. Nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur und Lagerung für mehr als 24 h ergaben sich große farblose oktaedrische Kristalle. **S@2**: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 1,36 (s, OtBu). **NCN@2**: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 1,35 (s, OtBu). **CC@2**: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 1,36 (s, OtBu).

Tabelle 17: Verwendete und erhaltene Mengen der Substanzen.

Verbindung	NaOtBu	(Me ₃ Si) ₂ X	<i>n</i> -Heptan	Ausbeute
S@2	1,35 g; 14,0 mmol	0,21 mL; 1,0 mmol	10 mL	0,61 g; 0,50 mmol; 50 %
CC@2	1,34 g; 13,9 mmol	0,22 mL; 1,0 mmol	10 mL	0,69 g; 0,56 mmol; 56 %
NCN@2	1,35 g; 14,0 mmol	0,23 mL; 1,0 mmol	10 mL	0,91 g; 0,73 mmol; 73 %

3.2.8. Synthese von deuteriertem Mercaptotriphenylsilylan (Ph₃SiSD)

Es wurden 1,236 g (4,23 mmol) Triphenylsilanethiol unter Schutzgasatmosphäre in 60 mL Heptan gelöst. Die Lösung wurde auf –78 °C gekühlt und eine 2,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1,7 mL, 4,23 mmol) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter Vakuum entfernt. Das entstandene Feststoff wurde in 30 mL trockenem Diethylether gelöst und langsam mit 0,09 mL 37%iger Deuteriumchlorid-Lösung versetzt. Die Mischung wurde eine Stunde gerührt, und anschließend filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Vakuum der organischen Phase entzogen. So wurde Ph₃SiSD als farbloser Feststoff erhalten. (0,895 g, 3,05 mmol, 72 %)

3.2.9. Synthese von SH@1 und SD@1

Gemäß der folgenden Tabelle wurden NaOtBu und Triphenylsilanethiol bzw. deuteriertes Triphenylsilanethiol in einem Schlenkkolben vorgelegt und unter inerten Bedingungen in trockenem *n*-Heptan suspendiert. Die Suspension wurde unter Rühren auf 100 °C erhitzt, worauf sich eine klare Lösung bildete. Die Lösung wurde über mehrere Tage bei ca. 100 °C ohne Rühren gehalten. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde sie einige Tage gelagert. Es bildeten sich farblose, oktaederförmige Kristalle. **SH@1**: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 1,36 (s, OtBu). **SD@1**: ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 1,36 (s, OtBu).

Tabelle 18: Verwendete und erhaltene Mengen der Substanzen.

Verbindung	NaOtBu	Ph ₃ Si-X	<i>n</i> -Heptan	Ausbeute
SH@1	1,26 g; 13,1 mmol	0,29 mg; 1,0 mmol	10 mL	1,02 g; 0,85 mmol; 85 %
SD@1	1,25 g; 13,0 mmol	0,29 mg; 1,0 mmol	10 mL	0,59 g; 0,48 mmol; 48 %

3.2.10. Synthese von ¹³C¹³C@2

0,04 g (0,5 mmol) des mit Butylnatriums^[109] [BuNa] metallierten Trimethylsilylacetyls [Me₃Si¹³C¹³CNa] wurde mit NaOtBu (0,65 g; 6,8 mmol) in 5 mL Heptan suspendiert. Die Suspension wurde unter Rühren auf 100 °C erhitzt, worauf sich eine klare Lösung bildete; das Rühren wurde daraufhin eingestellt. Diese Lösung wurde über Nacht bei 100 °C gehalten. Nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur und Lagerung für mehr als 24 h ergaben sich farblose oktaedrische Kristalle. Ausbeute betrug 0,26 g (0,21 mmol, 42%). Verglichen mit der generellen Synthesestrategie lieferte diese Methode ein reineres Produkt, weil das entsprechende Protonensignal des Zentralanions im ¹H-NMR-Spektroskopie deutlich schwächer ausfiel. ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 1,36 (s, OtBu). ¹³C-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 165,29 (¹³C¹³C).

3.2.11. Synthese von CHNN@1

Zunächst wurden 1,25 g (13 mmol) NaOtBu in einem Schlenkkolben vorgelegt. Anschließend wurde dieses unter inerten Bedingungen in 13 mL trockenem Hexan gelöst. Vorsichtig wurden langsam 1,6 mL Trimethylsilyldiazomethan-Lösung (etwa. 10% in Hexan, 0,9 mmol) hinzuge tropft. Die Suspension wurde eine Stunde bei 60 °C erhitzt,

Experimenteller Teil

anschließend wurde die Temperatur für mehrere Stunden auf 50 °C reduziert. Hierbei wurde der Rührfisch mithilfe eines kleinen Magneten an der Glaswand fixiert. Nachdem die Lösung mehrere Tage auskristallisierte, konnten feine, kleine oktaederförmige Kristalle beobachtet werden. Es ergab sich eine Ausbeute von 38 % (0,23g, 0,19 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): δ = 1,35 (s, NaOtBu), 6,84 (s, breit, CHNN).

3.2.12. Synthese von CNN@2

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 0,08 g Butyllithium (BuLi), [Quelle], in 8 mL trockenem Hexan suspendiert. Zu dieser Suspension wurden bei 0 °C langsam 1,8 mL einer kommerziellen Trimethylsilyldiazomethan-Lösung (ca. 10 % in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden unter einem starken Argongegenstrom 1,25 g (13,0 mmol) fein pulverisiertes NaOtBu zugegeben. Die Suspension wurde eine Stunde bei 60 °C erhitzt. Es bildete sich eine klare Lösung und das Rühren wurde daraufhin eingestellt. Anschließend wurde die Temperatur für mehrere Stunden auf 50 °C reduziert. Hierbei wurde der Rührfisch mithilfe eines kleinen Magneten an der Glaswand fixiert. Nachdem die Lösung mehrere Tage auskristallisierte, konnten feine, kleine oktaederförmige Kristalle beobachtet werden. 0,48 g; 0,39 mmol; 39 %. ¹H-NMR (400 MHz, 294 K, [D₆]Benzol, TMS): Zeigt zwei Signale für die tBu-Gruppen bei δ = 1,35 und 1,39 ppm.

3.2.13. Synthese von CDNN@1

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 0,08 g Butyllithium^[109] [BuLi] in 8 mL n-Hexan suspendiert. Zu dieser Suspension wurden bei 0 °C langsam 2,0 mL einer kommerziellen Trimethylsilyldiazomethan-Lösung (ca. 10 % in Hexan, 1,1 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mittels einer Mikropipette vorsichtig 1 mmol Deuteriumoxid zugegeben, was zu einer Klärung der Suspension führte. Nach kurzem Rühren wurden unter einem starken Argongegenstrom 1,25 g (13,0 mmol) fein pulverisiertes NaOtBu zugegeben. Die resultierende Suspension wurde unter Rühren auf 70 °C erhitzt, woraufhin sich erneut eine klare Lösung bildete und das Rühren eingestellt wurde. Anschließend wurde die Temperatur für mehrere Stunden auf 50 °C reduziert. Hierbei wurde der Rührfisch mithilfe eines kleinen Magneten an der Glaswand fixiert. Nach dem

langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur und einer anschließenden Lagerung von über 24 Stunden, konnten farblose, oktaedrische Kristalle isoliert werden. Die Ausbeute betrug 0,10 g (0,08 mmol; 7 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 294 K, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = 1,35$ (s, NaOtBu). $^2\text{H-NMR}$ (400 MHz, 294 K, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 6,79$ (breit, CDNN).

3.2.14. Synthese von $\text{BF}_4@1$ ^[36]

Feines gemörseretes NaOtBu (1,25 g, 13,0 mmol) wurde in 7 mL Toluol suspendiert und 0,33 g (1,0 mmol) kommerzielles Triphenylmethyltetrafluoroborat $[\text{Ph}_3\text{C}(\text{BF}_4)]$ wurde unter Argongegenstrom langsam zugegeben. Die Temperatur der grünlichen Suspension wurde auf 100 °C erhöht und das Rühren wurde fortgesetzt, bis die Lösung klar und rot-orange wurde. Es wurde ohne Rühren 10 h lang bei 100 °C gehalten. Nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur und Lagerung für mehr als 24 h ergaben sich große farblose oktaedrische Kristalle mit einer Ausbeute von 0,88 g (0,70 mmol, 70%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 294 K, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = 1,36$ (s, Alkoholsphäre). $^{11}\text{B-NMR}$ (400 MHz, 294 K, $[\text{D}_6]$ Benzol, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): $\delta = -2,6$ (Quintett, $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}) = 12$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, 294 K, $[\text{D}_6]$ Benzol, CFCl_3): $\delta = -154,6$ (Quartett, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 12$ Hz).

3.2.15. Synthese von $\text{Na}_{13}(\text{OtBu})_{11}(\text{C}_4)$ ^[36]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas NaOtBu (1,344 g, 14 mmol) und 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin (0,194 g, 1 mmol) vorgelegt und unter Rühren in trockenem Heptan (10 mL) aufgelöst. Die Lösung wurde auf 100 °C erhitzt und mehrere Tage lang ohne Rühren kochen gelassen. Anschließend wurde sie langsam abgekühlt und mehrere Tage zum Auskristallisieren stehen gelassen. Um eine bessere Reinheit zu erhalten, wurde zu den schwerlöslichen Kristallen 5 mL Heptan mit einer Spritze zugegeben und nach kurzem Schwenken wieder abgezogen. Die dadurch gewonnenen Kristalle entsprachen einer Ausbeute von 0,87g (0,71 mmol; 71 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 294 K, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = 1,41$ (breit, OtBu), 1,36 (breit, OtBu).

Experimenteller Teil

Tabelle 19: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{13}(\text{OtBu})_{11}(\text{C}_4)$

Compound	$\text{Na}_{13}(\text{OtBu})_{11}(\text{C}_4)$
Formula	$\text{C}_{51.5}\text{H}_{107}\text{Na}_{13}\text{O}_{11}$
M_r [g mol ⁻¹]	1201.23
Crystal size [mm ³]	0.65x0.59x0.55
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	19.484(4)
<i>b</i> [Å]	19.062(4)
<i>c</i> [Å]	38.558(8)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	14321(5)
<i>Z</i>	8
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.114
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.141
<i>T</i> [K]	120(2)
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	29.21
measured refl.	155515
independent refl.	18586
R(int)	0.0299
refined parameters	782
<i>R</i> 1 (<i>R</i> 1 all data)	0.0312 (0.0844)
<i>wR</i> 2 (<i>wR</i> 2 all data)	0.0439 (0.0875)
max, min peaks [eÅ ⁻³]	0.319, -0.271
CCDC Number ^[2]	2161730

4. Zusammenfassung

Alkalimetallalkoholate sind bedeutende und vielseitige Reagenzien in der chemischen Synthese. Insbesondere die *tert*-Butanolate der Alkalimetalle sind in der Lage, eine Vielzahl von homo- oder heterometallischen Mischaggregaten zu bilden, die teilweise sehr einzigartige Strukturen aufweisen. Sie vereinen eine polare Metall-Sauerstoff-Bindung mit einem stark polar gebundenen, aber dennoch unpolaren organischen Rest auf kompaktem Raum. Dieser amphiphile Charakter befähigt sie dazu, ähnlich wie Lipide, zwischen hochpolaren oder ionischen Einheiten und einer deutlich weniger polaren Umgebung wie z. B. unpolaren Lösungsmitteln zu vermitteln.

Ein sehr ungewöhnliches Mischaggregat, in dem Natrium-*tert*-butanolat [NaOtBu] eine tensidähnliche Funktion erfüllt, wurde von Grützmacher *et al.*^[29] über einen sehr außergewöhnlichen und arbeitsintensiven Syntheseweg erhalten. Innerhalb einer ikosaedrischen Anordnung von zwölf Sauerstoffatomen der *tert*-Butanolat-Einheiten findet sich eine Sphäre aus 13 Natriumkationen, die dynamisch über 20 energetisch äquivalente Positionen an den Ecken eines Dodekaeders verteilt sind. In der Mitte dieser Alkoholathülle [Na₁₃(OtBu)₁₂]⁺ befindet sich zum Ausgleich der Ladung ein zentrales Dihydrogenphosphid-Anion, wodurch sich die Gesamtformel [Na₁₃(OtBu)₁₂(PH₂)] ergibt. Die Struktur erinnert an eine inverse Mizelle, wobei das Zentralanion ähnlich wie bei den endohedralen Fullerenen in einem Käfig gefangen ist. Daher ist es naheliegend, für diese Mischaggregate die „@“-Notation zu übernehmen und diese Verbindung als PH₂@1 zu bezeichnen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Struktur dieses ungewöhnlichen Mischaggregats kein Einzelfall darstellt. Es ist vielmehr ein allgemeines Strukturmotiv, vergleichbar mit inversen Mizellen oder den Fullerenen, das sich in Mischaggregaten sowohl mit anderen Zentralanionen als auch mit anderen tertiären Alkoholaten als Liganden wiederfindet. Um diese Verbindungsklasse hinsichtlich ihrer grundlegenden chemischen Eigenschaften und der intrinsischen Interaktionen zwischen den Bausteinen zu untersuchen, wurde eine Synthesestrategie entwickelt, mit der sich viele Vertreter kostengünstig *in situ* darstellen lassen.

Die Synthese von **CH₃@1** mittels Trimethylsilylmethylnatrium [NaR] und NaOtBu lieferte den entscheidenden Hinweis. Die Struktur von NaR führte zu den ähnlichen

Zusammenfassung

Trimethylsilylverbindungen und später zu den Triphenylsilylverbindungen, die sich als leicht zugängliche Präkursoren für die Zentralanionen eignen. Diese Verbindungen werden mit einem Überschuss an Natrium-*tert*-butanolat im Verhältnis 1:13 in *n*-Hexan oder *n*-Heptan suspendiert und erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das entsprechende Mischaggregat in Form von farblosen, oktaedrischen Kristallen aus. Das Alkoholat dient dabei sowohl als Reaktionspartner für die nukleophile Substitution als auch als Ligand, der das freigesetzte Anion einkapselt. Diese Synthesestrategie ermöglicht die Synthese von endohedralen Mischaggregaten mit unterschiedlichsten Zentralanionen. Es ist ebenfalls möglich, durch die Verwendung von anderen tertiären Alkoholaten mit mindestens einer Methylgruppe am α -Kohlenstoffatom Mischaggregate zu synthetisieren, die eine andere oder gemischte Alkoholathülle besitzen. Solche gemischten Verbindungen können über die Verwendung eines Alkoholat-Gemisches als Edukt und auch durch die nachträgliche Zugabe eines Fremd-Alkoholats zu einem bestehenden Mischaggregat erzeugt werden. In beiden Fällen werden Mischungen von bis zu 13 verschiedenen Mischaggregaten mit unterschiedlich zusammengesetzten Alkoholathüllen erzeugt. Erstaunlicherweise beeinflusst die Zusammensetzung die chemische Verschiebung der zentralen Kerne und erzeugt ein charakteristisches Pseudomultiplettmuster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Das Ausmaß dieses Einflusses ließ sich mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden jedoch nicht ohne Weiteres bestimmen. Es zeigte sich aber, dass dieser Effekt genutzt werden kann, um die Mischaggregate mit gemischten Alkoholathüllen als Indikatoren für kleine freigesetzte Zentralanionen zu verwenden.

Mithilfe dieser Synthesestrategie gelang die Darstellung von Mischaggregaten der Form $\mathbf{X@1}$ mit Halogeniden ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), Pseudohalogeniden ($X = \text{CN}, \text{OCN}, \text{SCN}, \text{N}_3$), dem Nitrat-Anion ($X = \text{NO}_3$) und Hydrogensulfid ($X = \text{HS}$) sowie mit organischen Ionen ($X = \text{CH}_3, \text{CCH}, \text{CHNN}, \text{CH}_3\text{O}$) als Zentralanionen. Zusätzlich konnten durch eine analoge Synthesestrategie unter Verwendung von Bis(trimethylsilyl)verbindungen Mischaggregate mit zweifach negativ geladenen Zentralanionen $\mathbf{X@2}$ ($X = \text{S}^{2-}, \text{CC}^{2-}, \text{NCN}^{2-}$) und einer zweifach positiv geladenen Alkoholathülle $[\text{Na}_{14}(\text{OtBu})_{12}]^{2+}$, 2^{2+} synthetisiert werden. Alternativ können auch Tritylium-Salze (z. B. für $\mathbf{BF}_4@1$) als Präkursoren verwendet werden. Diese Beispiele zeigen, dass eine Reihe kleinerer und größerer, linearer, planarer, aber auch tetraedrischer anionischer Einheiten in einer kationischen $[\text{Na}_{13}(\text{OtBu})_{12}]^+$ -Hülle untergebracht werden können.

Zusammenfassung

Nicht alle Experimente mit Trimethylsilylverbindungen oder Triphenylsilylverbindungen führten zum Erfolg. Mischaggregats mit Sulfat- oder Perchlorat-Anionen konnten nach dieser Methode nicht synthetisiert werden. Ebenso verliefen Experimente mit Vinyl-Präkursoren und größeren Silylethern vergeblich. Die initiale Verbindung **CH₃@1** ließ sich ebenfalls nicht ausgehend von Triphenylsilylverbindungen darstellen. Dies und der ursprüngliche Syntheseweg von Grützmacher *et al.* zeigen, dass die Bildung des Mischaggregats nicht an einen spezifischen Syntheseweg gebunden ist. Vielmehr scheint sich das Mischaggregat immer dann bilden zu können, wenn die günstigen Bedingungen vorliegen: ein Überschuss an einem tertiären Alkoholat (mit einer Methylgruppe in der α -Position) in unpolaren Lösungsmitteln in Kombination mit einer Reaktion, die passende Anionen *in situ* freisetzt.

Ein Faktor, der die Bildung eines endohedralen Mischaggregats maßgeblich beeinflusst, ist die Größe des Zentralanions. Die untere Grenze für die Größe der Zentralanionen in dieser molekularen Konstruktion wird durch die Verbindungen von **Na₁₁(OtBu)₁₀X**, (X = OH oder F) markiert. Diese bevorzugen Anordnungen, die um zwei NaOtBu-Einheiten reduziert sind. Somit liegt hier auch keine hochsymmetrische Umgebung mehr vor. Die obere Grenze scheint durch **BF₄@1** gegeben zu sein. Es ist plausibel anzunehmen, dass ab einer bestimmten Größe die Wechselwirkungen zwischen den zwölf Alkoholaten nicht stark genug sind, um die Alkoholathülle zusammenzuhalten. Auch der Formfaktor des Zentralanions kann hier eine sphärische Anordnung der Alkoholathülle benachteiligen. Als Beispiel dafür kann **Na₁₃(OtBu)₁₁(C₄)** herangeführt werden. Hier nimmt das Butadiinid-Dianion [C₄]²⁻ eine ähnliche Alkoholat-Anordnung wie X@1 an, unterliegt aber einer Dimerisierung, da es zu groß ist und die negativen Ladungen nicht delokalisiert sind.

Die Struktur dieser „gebrochenen“ Mischaggregats lässt sich durch die Kristallographie ausreichend genau bestimmen, was die Ermittlung präziser interatomarer Abstände erlaubt. Dies gilt leider für die „intakten“ Mischaggregats nicht. Die dynamische Natriumsphäre und die hochflexiblen Alkoholate führen zu Störungen in der kristallographischen Erfassung der Struktur. Daher lässt sich die exakte Position und Konformation der meisten mehratomigen Zentralanionen allein durch diese Methode nicht eindeutig bestimmen. Die Kristallographie erlaubt wahrscheinlich auch bei den sehr interessanten Verbindungen **CCH@1** und **CHNN@1** keine Aussagen über die Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Atomen.

Zusammenfassung

Alle Verbindungen haben aber vergleichbare Zellgrößen, sodass dennoch eine Aussage über die Flexibilität der Alkoholathülle getroffen werden kann. Die Beobachtungen zeigen, dass die Hülle flexibel ist und sich bis zu einem gewissen Grad der Form des Zentralanions anpassen kann. Diese Verformung erklärt auch, warum die Einführung größerer linearer Anionen nur geringe Auswirkungen auf die entsprechenden Zellparameter der Verbindungen hat. Bei den hochsymmetrischen Halogenidverbindungen **Cl@1**, **Br@1** und **I@1** deuten die aufgetragenen Daten der gemessenen Zellvolumina und der berechneten Anionenvolumina auf eine lineare Abhängigkeit hin. Auch bei nicht kugelsymmetrischen Zentralanionen scheint die Alkoholathülle sich zu verformen und entsprechend dem Zentralanion anzupassen, was ebenfalls die Zellgröße verringert.

Die Unbestimmtheit und der Mangel an genauen kristallographischen Daten dieser Verbindungen werden durch mehrere einzigartige Eigenschaften, die in dieser Kombination selten zu beobachten sind, reichlich kompensiert. Aufgrund der Alkoholathülle sind die endohedralen Mischaggregate in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln löslich. Diese Löslichkeit schafft die seltene Möglichkeit, die eingekapselten Anionen durch multinukleare, hochauflösende NMR unbeeinflusst von Lösungsmittelleffekten zu beobachten.

Bemerkenswerterweise lassen sich die Halogenide als Zentralanion durch NMR-Spektroskopie nachweisen. Die scharfen Singulett-Resonanzen dieser quadrupolaren Kerne im ^{35}Cl -, ^{79}Br - bzw. ^{127}I -NMR-Spektrum deuten darauf hin, dass die Umgebung der Halogenidanionen auf der NMR-Zeitskala sehr symmetrisch ist. Ebenfalls bemerkenswert ist die starke Hochfeldverschiebung der zentralen Protonen bei **CH₃@1** und **PH₂@1** im ^1H -NMR-Spektrum, die bei den Protonen von **CH₃O@1**, **CHNN@1** und **CCH@1** nicht beobachtet wird. Die ^1H -NMR-Signale der letzteren Verbindungen tauchen ungefähr an den erwarteten Positionen auf, was darauf hindeutet, dass die starke Hochfeldverschiebung durch die negative Ladung verursacht wird, die direkt am Nachbaratom der Wasserstoffe lokalisiert ist. Dennoch scheint die Alkoholathülle aktiv die Eigenschaften sowie die chemische Verschiebung aller betreffenden Komponenten zu beeinflussen. So erscheint das Singulett des $\text{NaO}t\text{Bu}$ aus der Alkoholathülle immer stärker tieffeldverschoben als das des reinen $\text{NaO}t\text{Bu}$. Auch das Zentralanion wird beeinflusst, was sich im Pseudomultiplettmuster niederschlägt. Dieser Effekt scheint jedoch deutlich komplexer zu sein.

Zusammenfassung

Bei $^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$ koppelt das Proton mit den Kohlenstoffen, jedoch koppeln die Kohlenstoffe nicht mit dem Proton. CHNN@1 liefert ein breites Protonensignal. Einerseits deuten die beiden Verbindungen auf einen auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch des Protons und dessen Delokalisierung hin. Andererseits scheint die Natriumsphäre mit ihren energetisch äquivalenten 20 möglichen Positionen und den geringen Aktivierungsbarrieren zwischen ihnen eine wesentliche Rolle zu spielen. Die Auswirkung auf die chemischen Verschiebungen durch ihre permanente Bewegung (vergleichbar mit sphärischen Ringströmen) oder durch die quadrupole Natur der Natriumkerne, kann trotz vieler Datenpunkte sowohl für die Alkoholathülle als auch für das Zentralanion nicht genau beschrieben werden. Erschwert wird dies durch den Mangel an entsprechenden Daten in der Literatur, wie z. B. Festkörper-NMR-Spektren von Natriumsalzen von Pseudohalogeniden^[110] oder der fehlenden Charakterisierung vergleichbarer Verbindungen mit hochmobilen Metallkationen. Daher bleibt es unklar, aber auch spannend, inwiefern die Alkoholathülle die Bindungsverhältnisse und Anordnung der zentralen Atome beeinflusst und eventuell sogar außergewöhnliche Zustände ermöglicht, die einen Zugang zu den fundamentalsten Grundlagen eröffnen.

Durch IR- und Raman-Spektroskopie lässt sich ein direkter Zugang zu den Zentralanionen erhalten, da die IR- und Raman-Spektren der Halogenide als Referenz dienen können, um alle Schwingungen zu isolieren, die nicht zur Alkoholathülle gehören. Durch den Einsatz von Isotopiemarkierung können dann diese Banden den entsprechenden Zentralanionen zugeordnet und damit die Struktur indirekt bestätigt werden. Die Schwingungen der zentralen Anionen, die durch IR- oder Raman-Spektroskopie beobachtet werden, ähneln jedoch denen von Natriumsalzen, Lösungen oder gasphasentheoretischen Berechnungen der entsprechenden Anionen. Dennoch übt die hochdynamische Umgebung auch hier einen Einfluss aus. Während die Schwingungen schwererer Atome in viel kleinerem Maßstab beeinflusst werden, verhindert die dynamische Natriumsphäre den Nachweis von E–H-Bindungen durch IR/Raman-Spektroskopie, indem sie möglicherweise eine massive Verbreiterung der entsprechenden E–H-Schwingungsbanden bewirkt. Gerade die fast identischen Wellenzahlen für die symmetrische Schwingung der Zentralanionen von CCD@1 / $^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$ und CC@2 / $^{13}\text{C}^{13}\text{C@2}$ sprechen für die Delokalisierung des Protons. Trotzdem zeigt die Beobachtung der, wenn auch nur schwachen, asymmetrischen Schwingungen in den Zentralanionen von CCD@1 und $^{13}\text{C}^{13}\text{CD@1}$, dass tiefere Einblicke in die Natur der Zentralanionen in dieser hochdynamischen Umgebung möglich sind. So liefert sie den

Zusammenfassung

Nachweis eines schnellen Tautomerie-Gleichgewichts zwischen den Isomeren CHNN^- und CNNH^- auf der Zeitskala der Schwingungsspektroskopie.

Die in dieser Arbeit entwickelte Synthesestrategie mit ihren vielen Alternativwegen zeigt, dass Mischaggregate vom Typ **X@1** und **X@2** möglicherweise in kleinen Mengen in vielen literaturbekannten Synthesen mit tertiären Natriumalkoholaten mit Methylgruppen in der α -Position vorhanden sind, ohne nachgewiesen oder erkannt zu werden. Dies kann die Verwendung von Natriumalkoholaten zur Synthese von Alkyl- oder Silylethern, die Bildung von Metallalkoholaten aus den entsprechenden Halogeniden oder die Bildung der Natriumalkylverbindungen ausgehend von Alkylolithiumverbindungen und Natriumalkoholaten umfassen. In vielen dieser Synthesen wird durch einen nukleophilen Angriff ein Anion abgespalten, das womöglich durch den lokalen Überschuss an Alkoholat eingekapselt wird. Die Zugabe von störenden Alkoholaten ohne Methylgruppen könnte hier als eine mögliche Lösung dienen. Die leichte Zugänglichkeit von **CH₃@1** kann ein entscheidender Grund für das Fehlen einer Superbase-Chemie der ansonsten sehr vielseitigen Trimethylsilylmethylgruppe sein. Das Bewusstsein für diese Effekte und das Achten auf ein charakteristisch tieffeldverschobenes NaOtBu -Signal im $^1\text{H-NMR}$ kann helfen, unerwünschte Reaktionsergebnisse zu verstehen und entsprechende synthetische Verfahren zu verbessern.

Darüber hinaus kann die Reaktion absichtlich und bewusst herbeigeführt werden, um die Verkapselung sowie die *In-situ*-Isolation und Charakterisierung von hochreaktiven und ansonsten nicht isolierbaren Anionen zu ermöglichen. Diese können dann dank der guten Löslichkeit der Mischaggregate genutzt werden, um diese Zentralanionen mittels hochauflösender NMR- oder UV/Vis-Spektroskopie zu untersuchen. Gleichzeitig kann auch die Pseudomultipllettstruktur genutzt werden, um mögliche freiwerdende Anionen einzufangen und als solche zu charakterisieren. Auch wenn der Einfluss der hochdynamischen Hülle auf die spektroskopischen Eigenschaften noch nicht vollständig verstanden ist, bietet die hochdynamische und einheitliche Umgebung der Zentralanionen einen ganz besonderen Zugang, der auch mit zukünftigen, fortgeschritteneren Messmethoden von anhaltendem Interesse sein wird. Zudem bietet die Flexibilität der Alkoholathülle auch das Potenzial, diese durch gezielt ausgewählte Alkoholate zu erweitern und eventuell gezielt zu formen, um die kugelförmigen Einheiten zu größeren Strukturen zu entwickeln, wobei die hohe Mobilität der Natriumkationen für ionenleitende Anwendungen erhalten bleibt.

4.1. Ausblick

Neben ihrer Eignung zur Untersuchung der Eigenschaften von Anionen in dynamischen, kationischen Umgebungen bieten die Mischaggregate interessante Möglichkeiten für funktionelle Anwendungen, wie kürzlich durch andere Arbeitsgruppen gezeigt wurde.

Eine sehr interessante Anwendung wurde von Li *et al.* beschrieben. Sie nutzten die Mischaggregate als hocheffiziente Katalysatoren für die Arinbildung. So ermöglichten sie die Synthese von Arylaminen aus simplen Arylchloriden und Aminen unter milden, lösungsmittelfreien und übergangsmetallfreien Bedingungen. Hierfür synthetisierten sie H@1 mithilfe von Natriumhydrid und NaOtBu.

H@1 wurde auch bereits in unserem Arbeitskreis synthetisiert, wobei als alternative Syntheseroute die Umsetzung von Triphenylsilylhydrid (Ph_3SiH) mit NaOtBu genutzt wurde. Die entstandene Lösung wurde für zwei Wochen bei 100 °C gehalten. Nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließender Lagerung bildeten sich große farblose, oktaedrische Kristalle. Aufgrund der fehlenden, charakteristischen Banden und der erwarteten kristallographischen Fehlordnung wurde das Mischaggregat nur im NMR untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte die Resonanz des Zentralanions bei 2,77 ppm detektiert werden. Die Richtigkeit der Zuordnung und die endohedrale Position des Hydridions konnte durch die Zugabe von NaOMeCyc und anhand des Pseudomultiplettmusters gezeigt werden.

In einer weiteren Veröffentlichung der Arbeitsgruppe wurden die Mischaggregate als wirksame Katalysatoren für baseninduzierte Redox-Kettenreaktionen von Chinonen eingesetzt und so zahlreiche hochwertige Chinon-Verbindungen durch wesentlich einfachere Prozeduren als bisher hergestellt. Die Strukturen der Katalysatoren wurden sowohl im Festzustand als auch in Lösung durch spektroskopische und computergestützte Methoden aufgeklärt. Es wurde postuliert, dass X@1 die Reaktionswege zugunsten der C-Alkylierung des Hydrochinolat-Intermediats beeinflussen und gleichzeitig die häufig auftretende, jedoch unerwünschte O-Alkylierung unterbinden. Weitere Studien in diese Richtung sollen folgen.

SH@1

5. Weitere Spektren

Weitere Spektren sind den supporting information der beiden Veröffentlichungen^[35,36] zu entnehmen.

5.1. SH@1

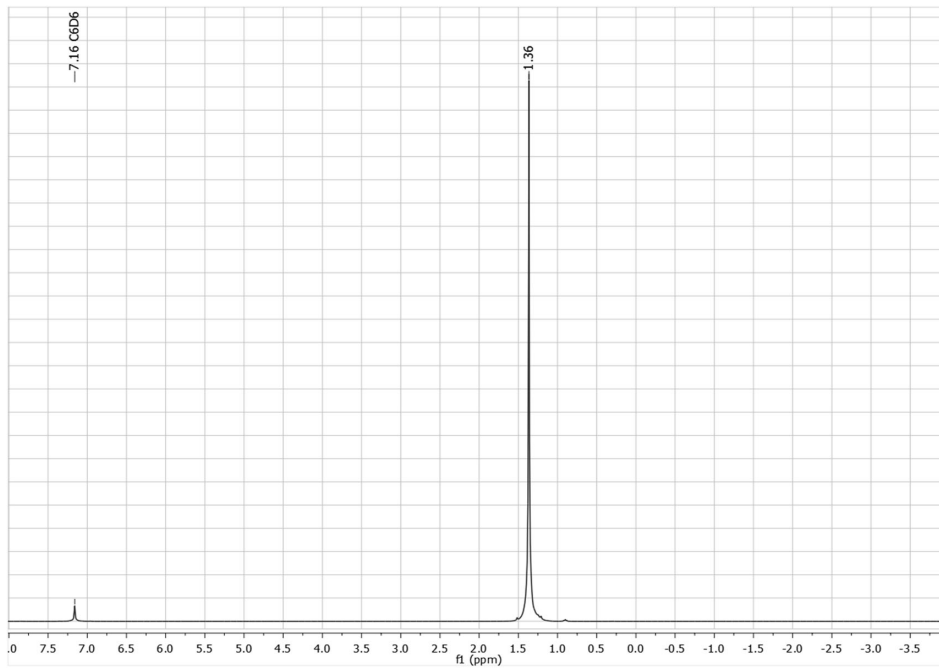


Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektrum von SH@1 in C₆D₆

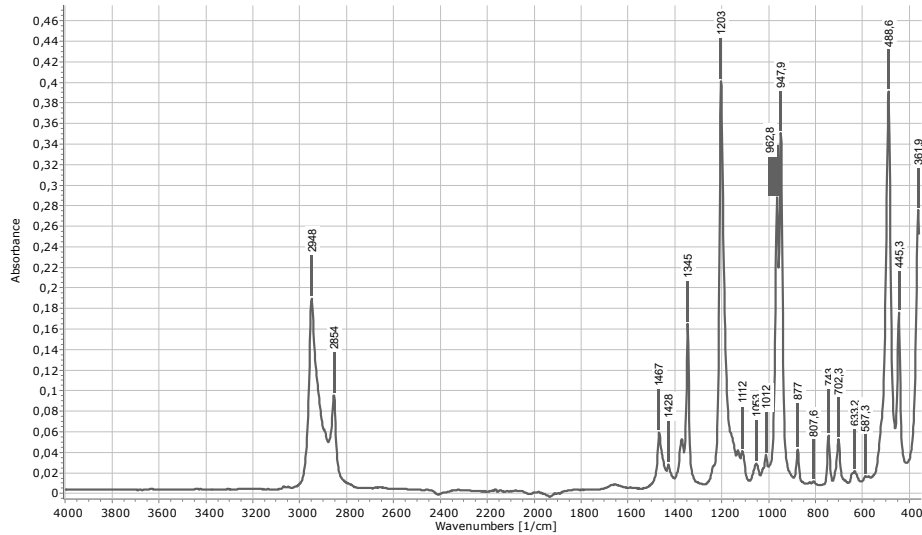


Abbildung 38: IR-Spektrum von SH@1

SD@1

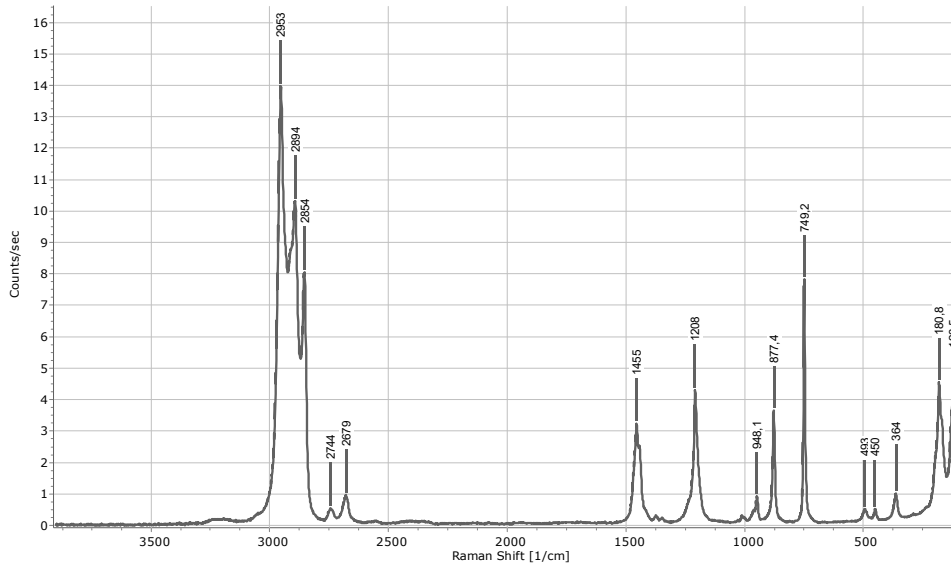


Abbildung 39: Raman-Spektrum von SH@1

5.2. SD@1

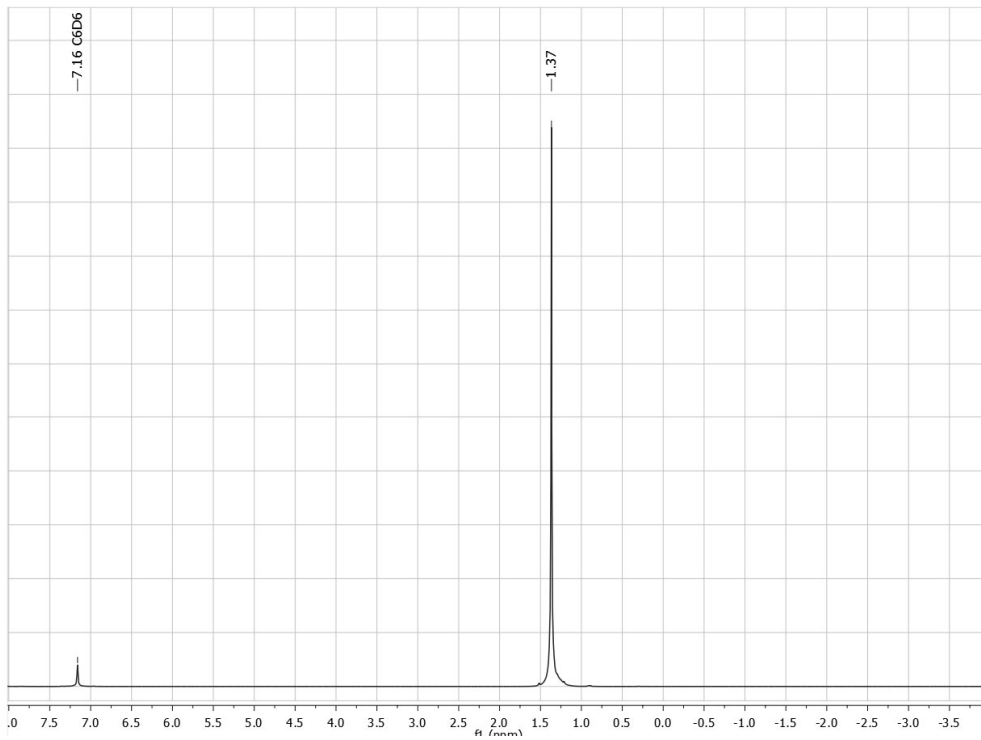


Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SD@1 in C_6D_6

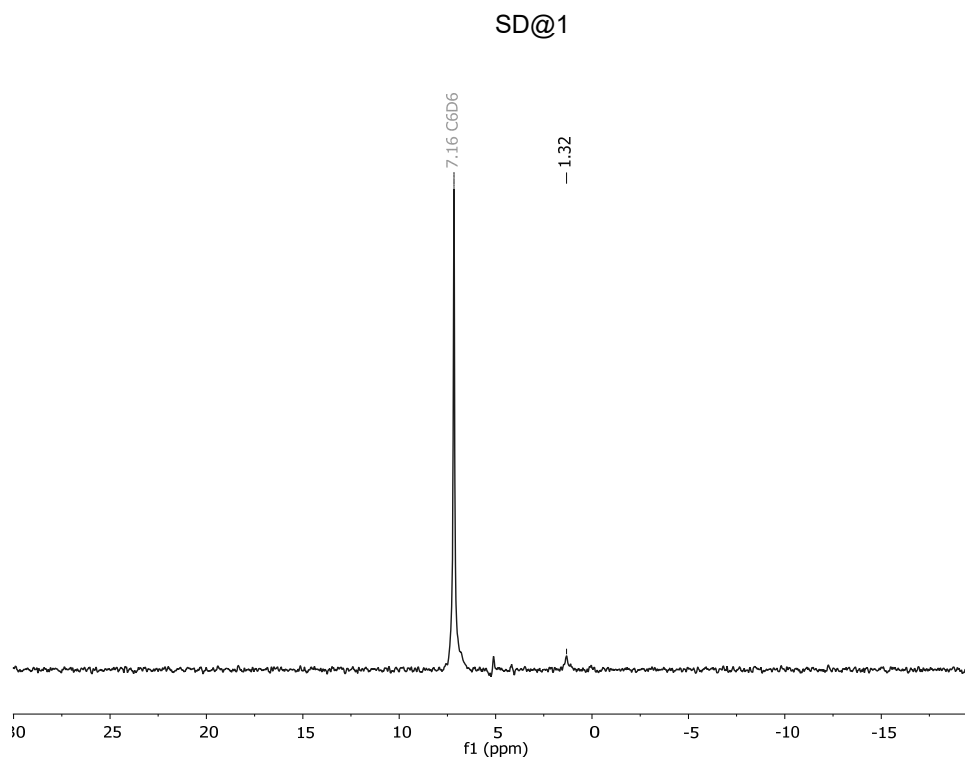


Abbildung 41: ^2H -NMR-Spektrum von SD@1 in C_6D_6

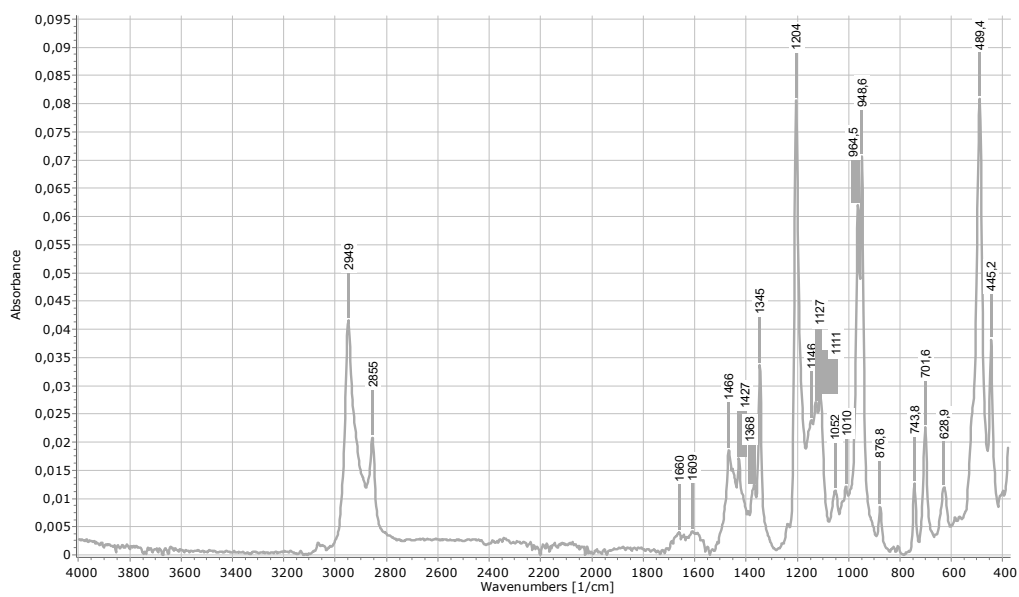


Abbildung 42: IR-Spektrum von SD@1

S@2

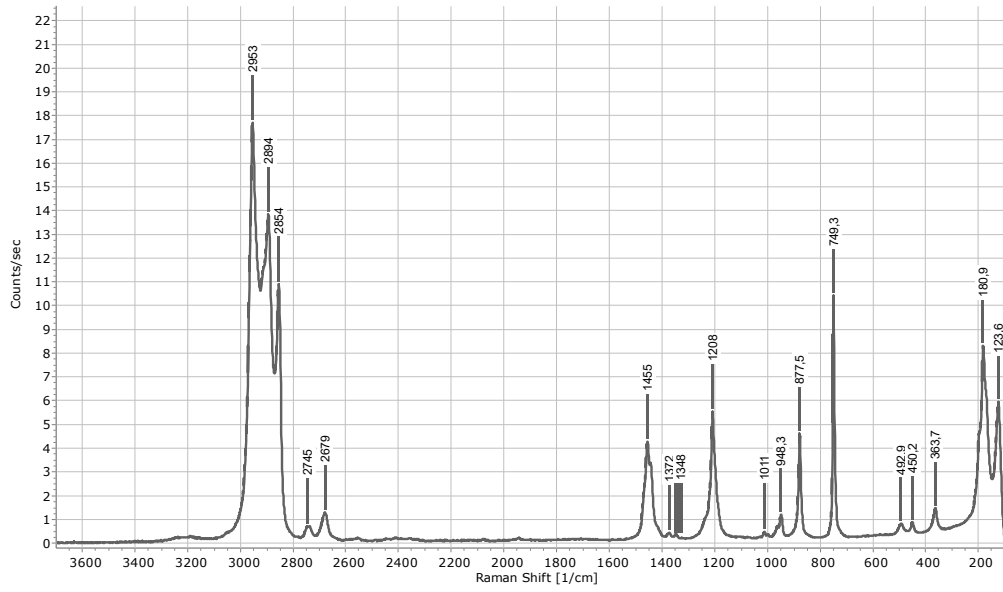


Abbildung 43: Raman-Spektrum von SD@1

5.3. S@2

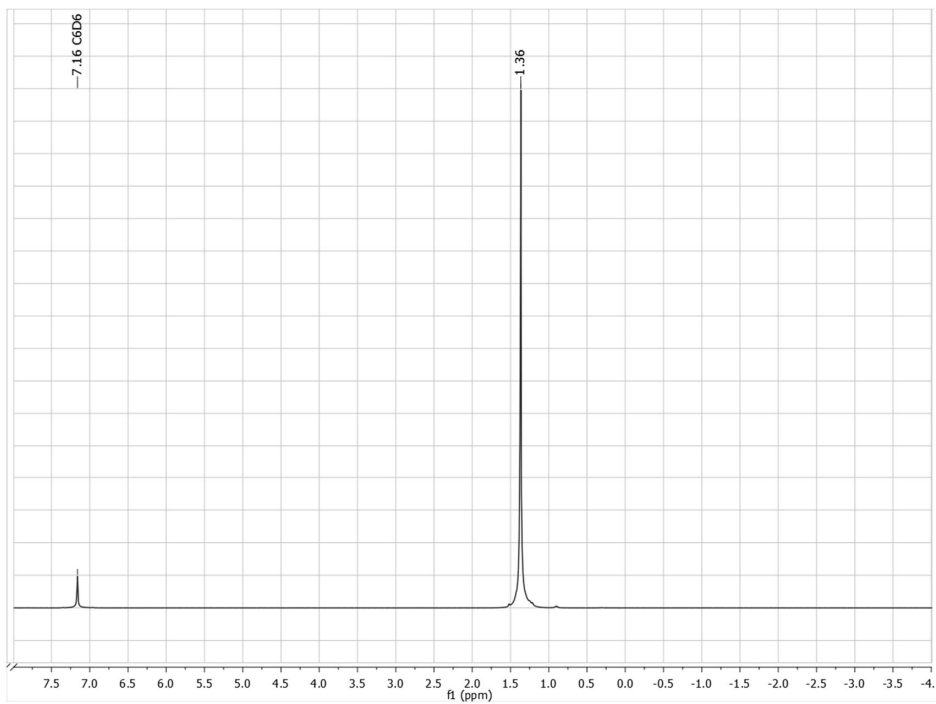


Abbildung 44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von S@2 in C_6D_6

S@2

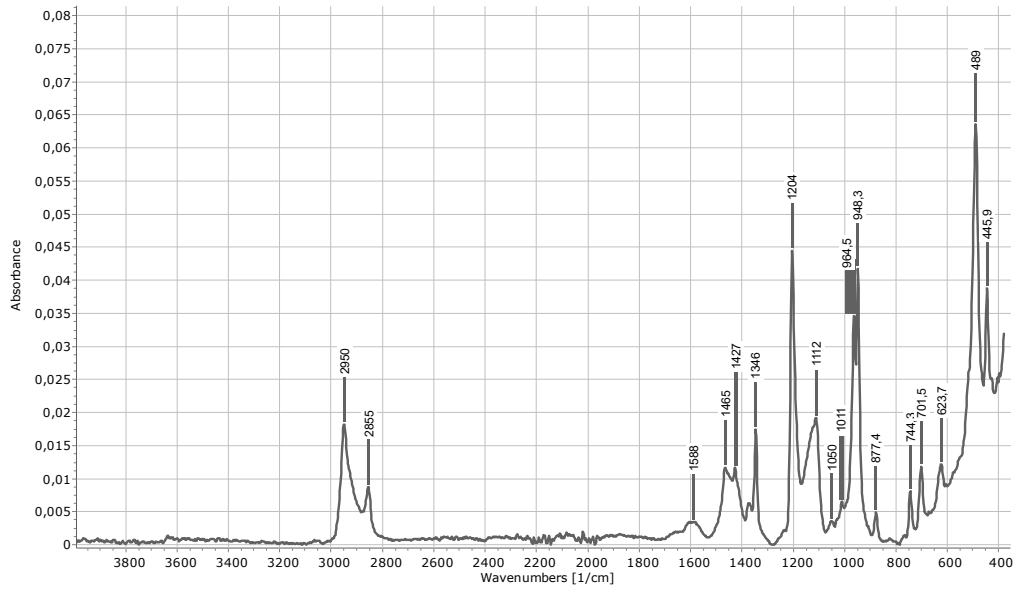


Abbildung 45: IR-Spektrum von S@2

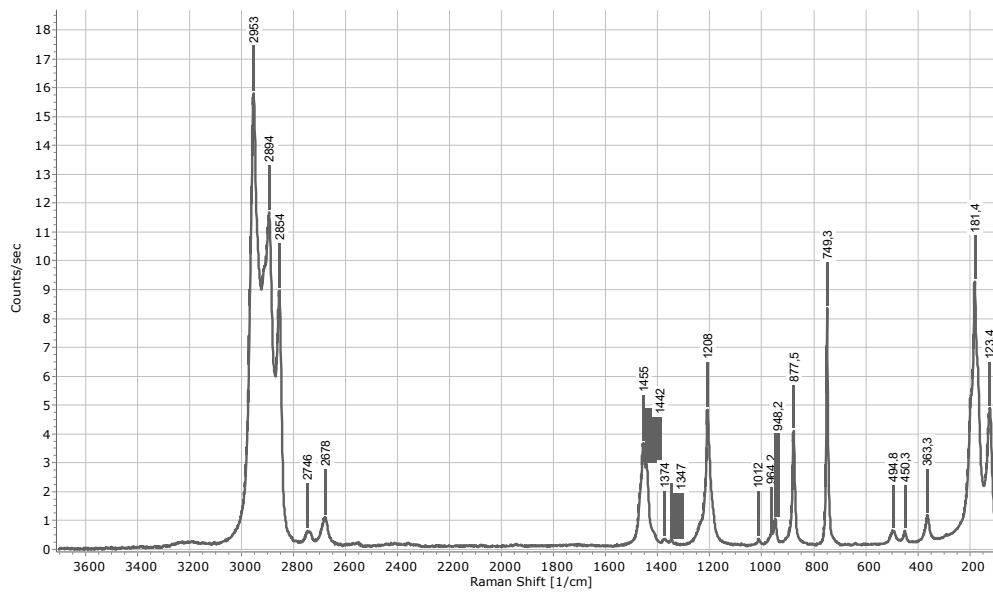


Abbildung 46: Raman-Spektrum von S@2

CH₃O@1

5.4. CH₃O@1

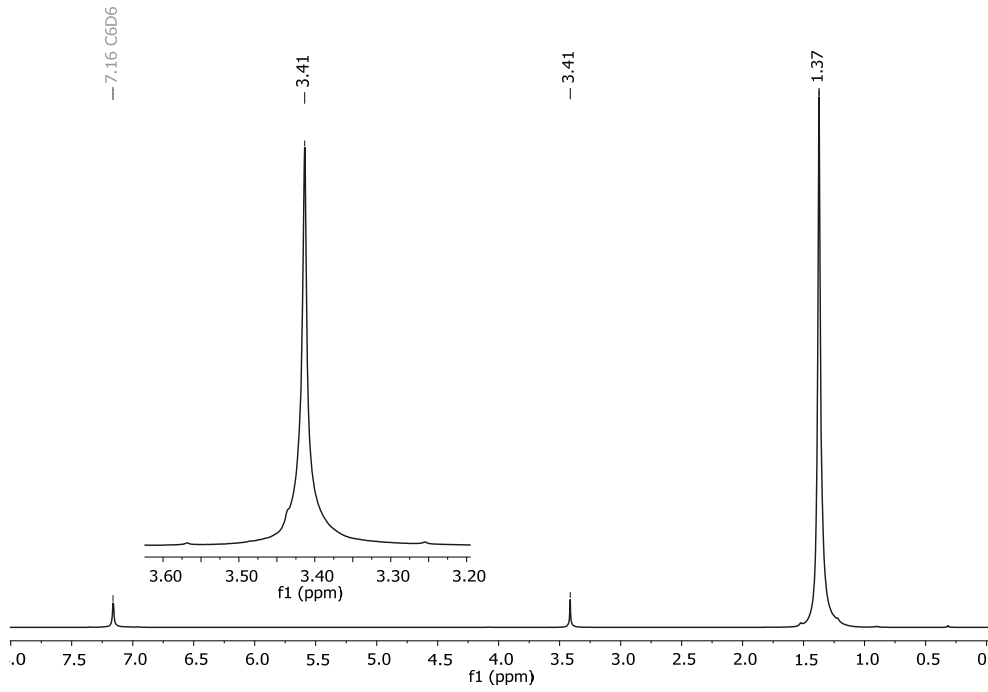


Abbildung 47: ¹H-NMR-Spektrum von CH₃O@1 in C₆D₆

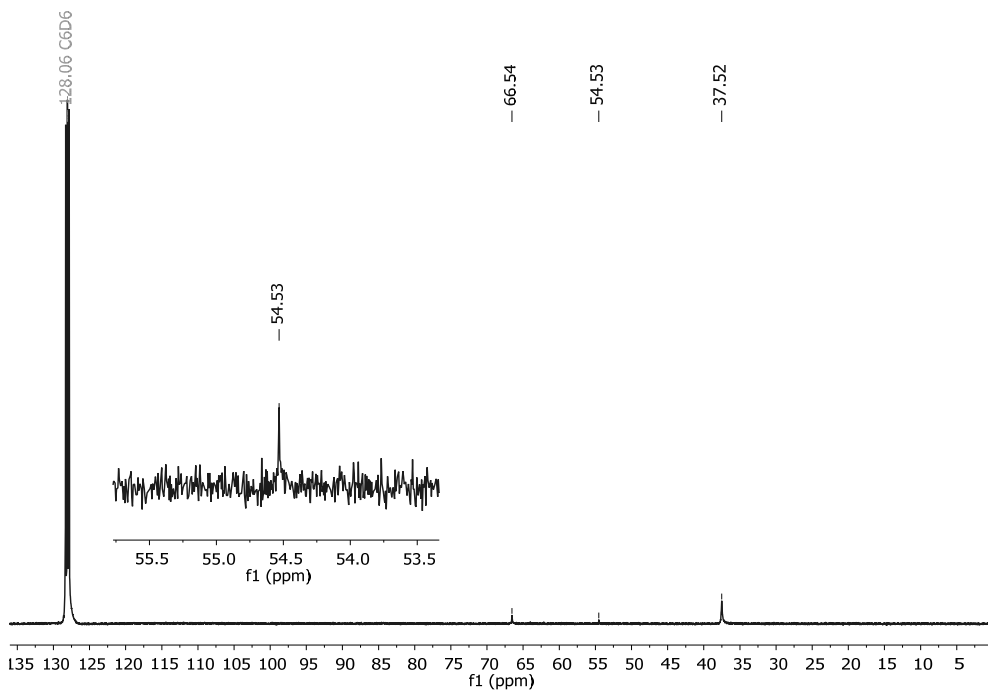


Abbildung 48: ¹³C-NMR-Spektrum von CH₃O@1 in C₆D₆

CH₃O@1

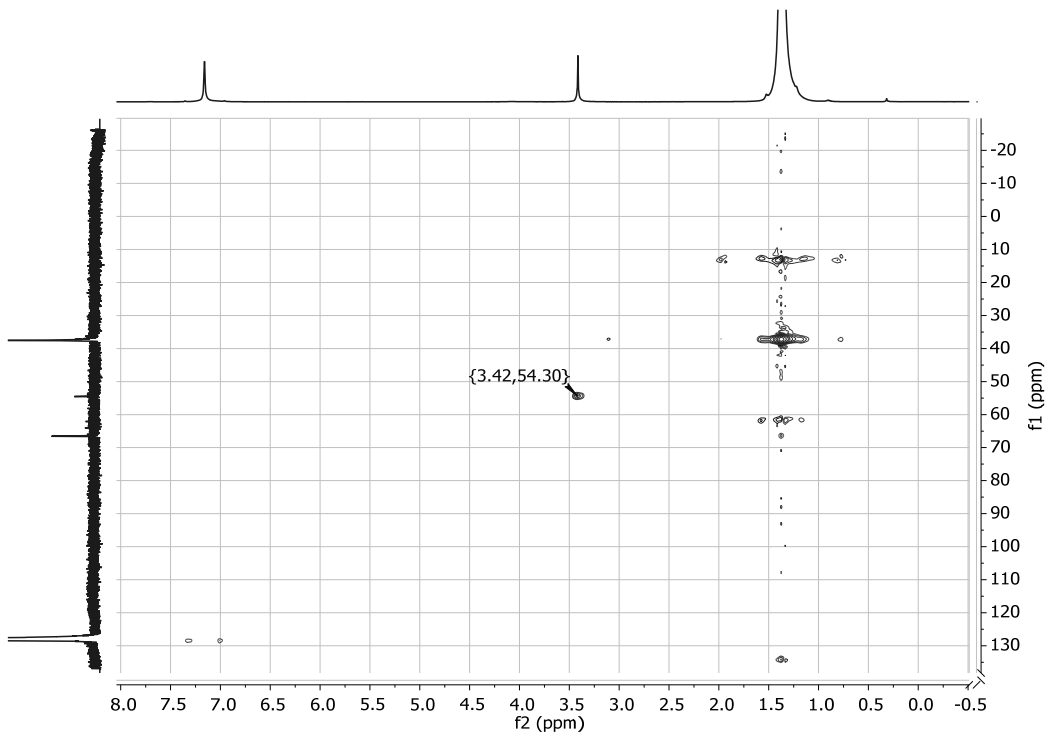


Abbildung 49: HSQC-NMR-Spektrum von CH₃O@1 in C₆D₆

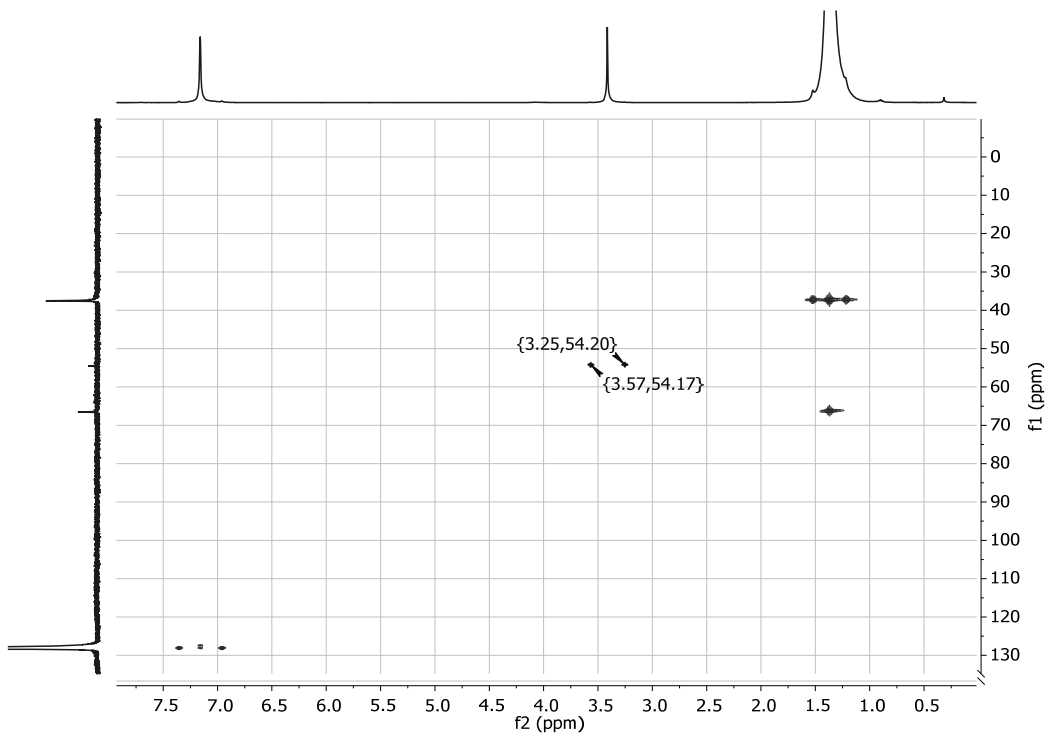


Abbildung 50: HMBC-NMR-Spektrum von CH₃O@1 in C₆D₆

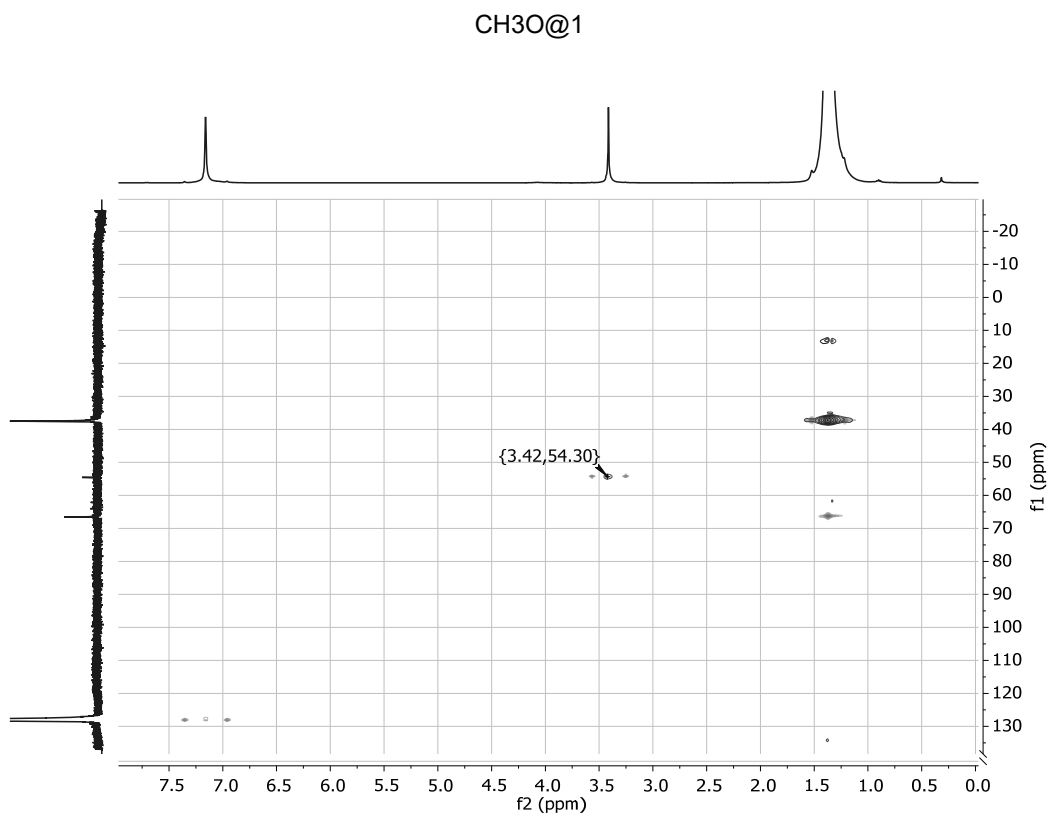


Abbildung 51: Übereinandergelegte HSQC- und HMBC-NMR-Spektren von CH₃O@1 in C₆D₆

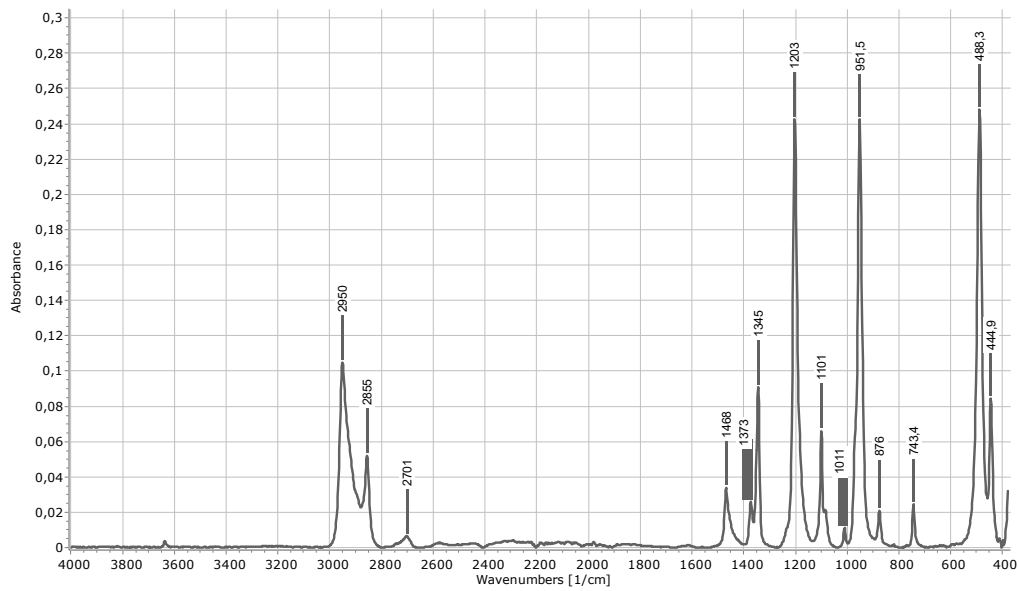


Abbildung 52: IR-Spektrum von CH₃O@1

CCH@1

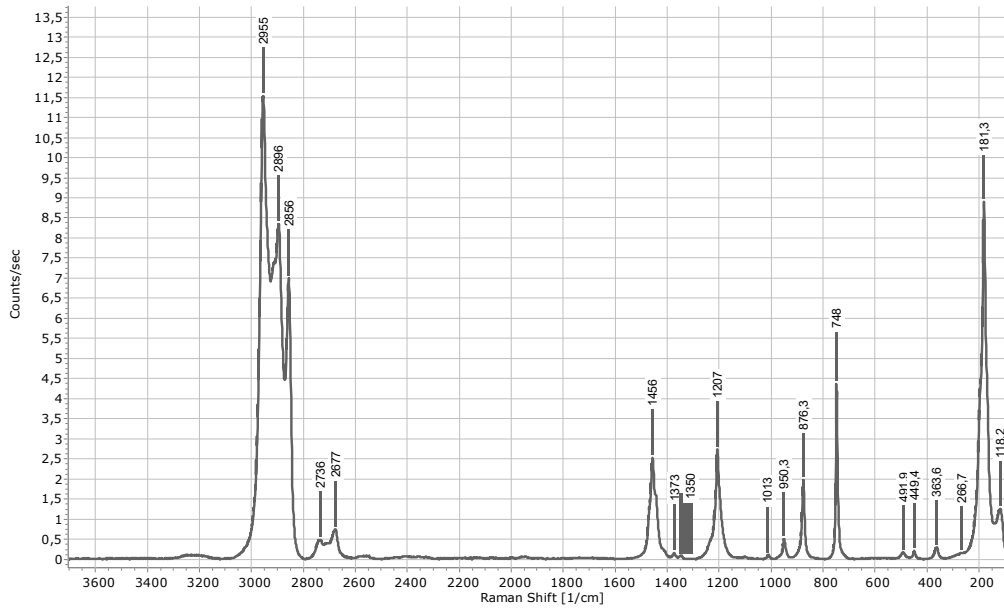


Abbildung 53: Raman-Spektrum von $\text{CH}_3\text{O}@1$

5.5. CCH@1

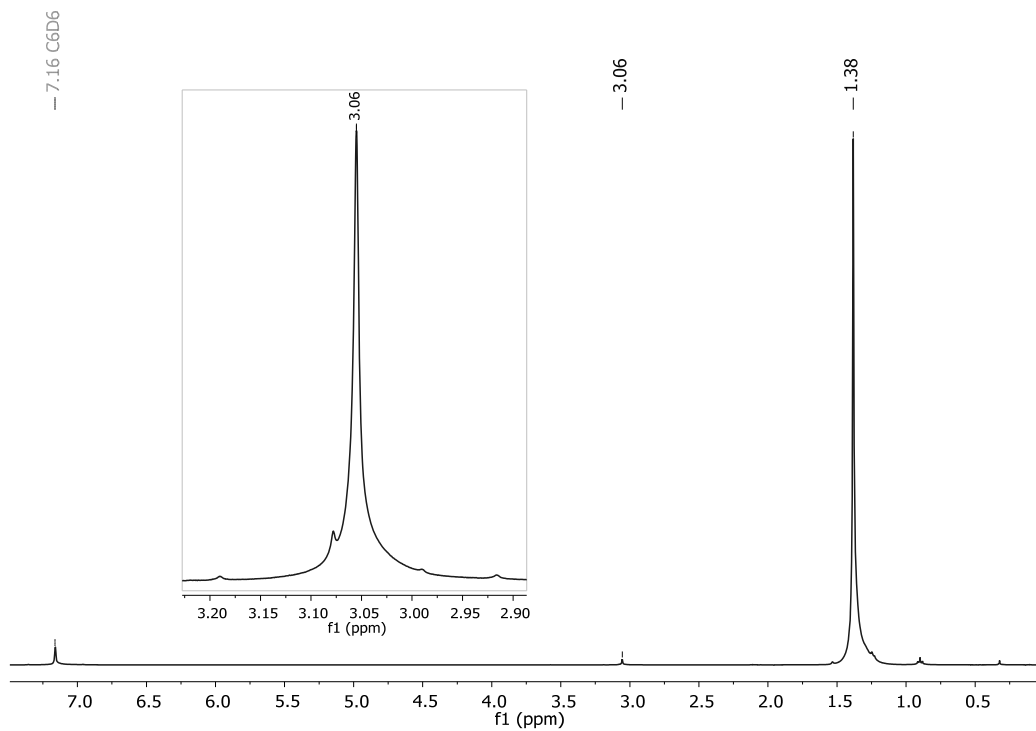


Abbildung 54: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{CCH}@1$ in C_6D_6

CCH@1

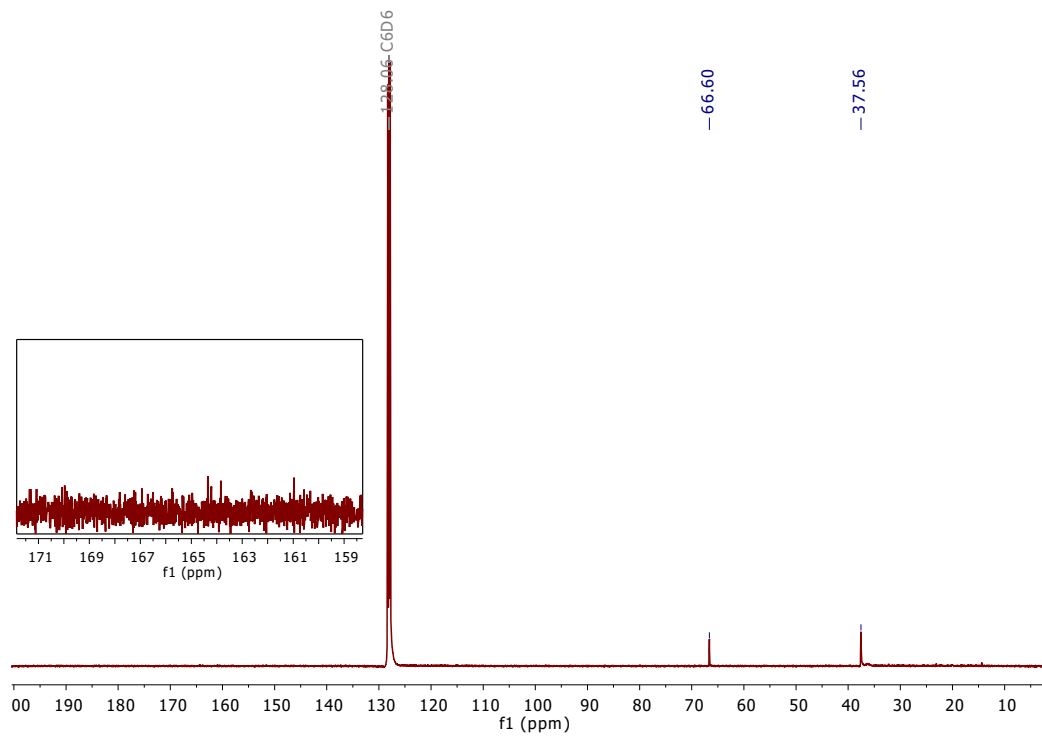


Abbildung 55: ^{13}C -NMR-Spektrum von CCH@1 in C_6D_6

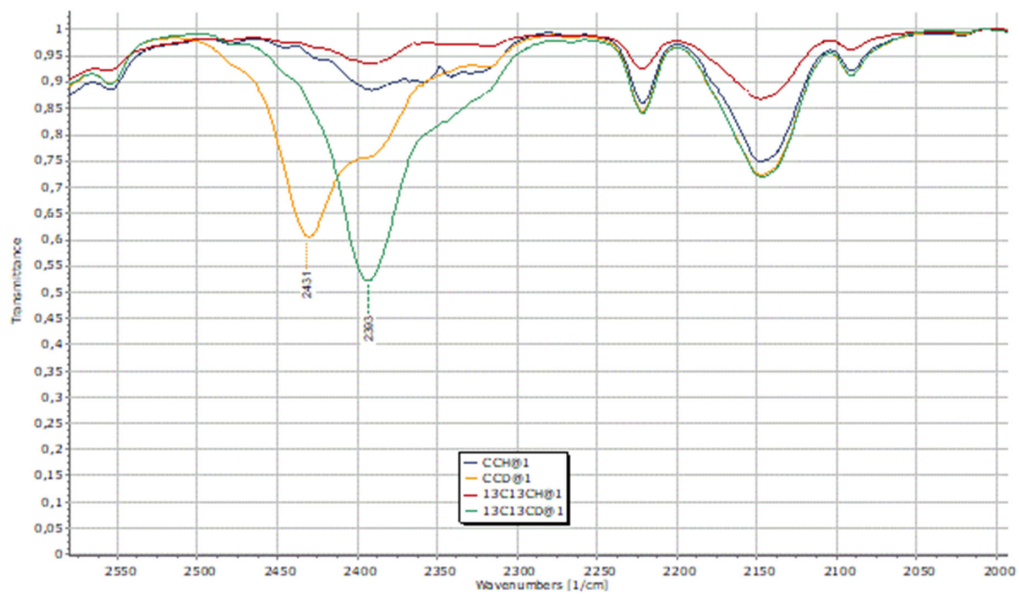


Abbildung 56: IR-Spektrum von CCH@1, CCD@1, $^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$ und $^{13}\text{C}^{13}\text{CD@1}$ vergrößert

$^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$

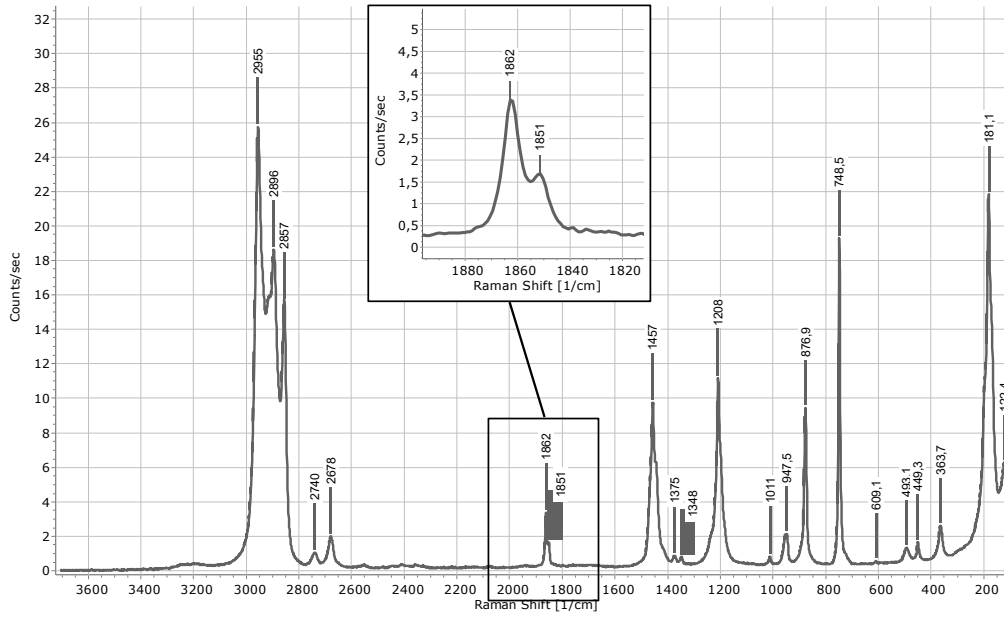


Abbildung 57: Raman-Spektrum von CCH@1

5.6. $^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$

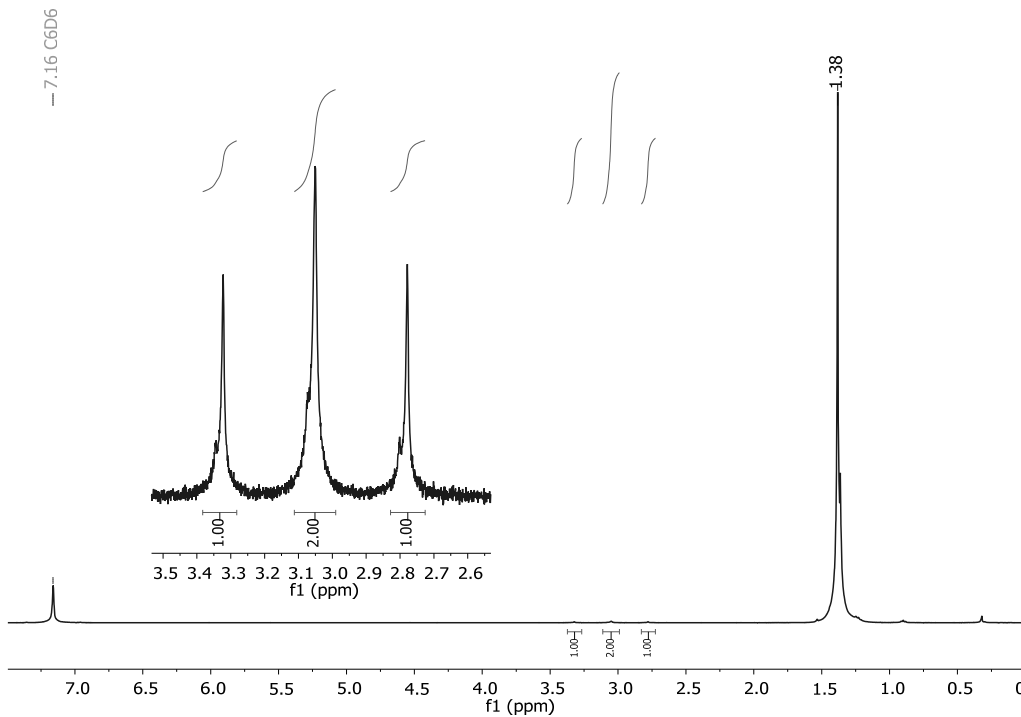


Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$ in C_6D_6

$^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$

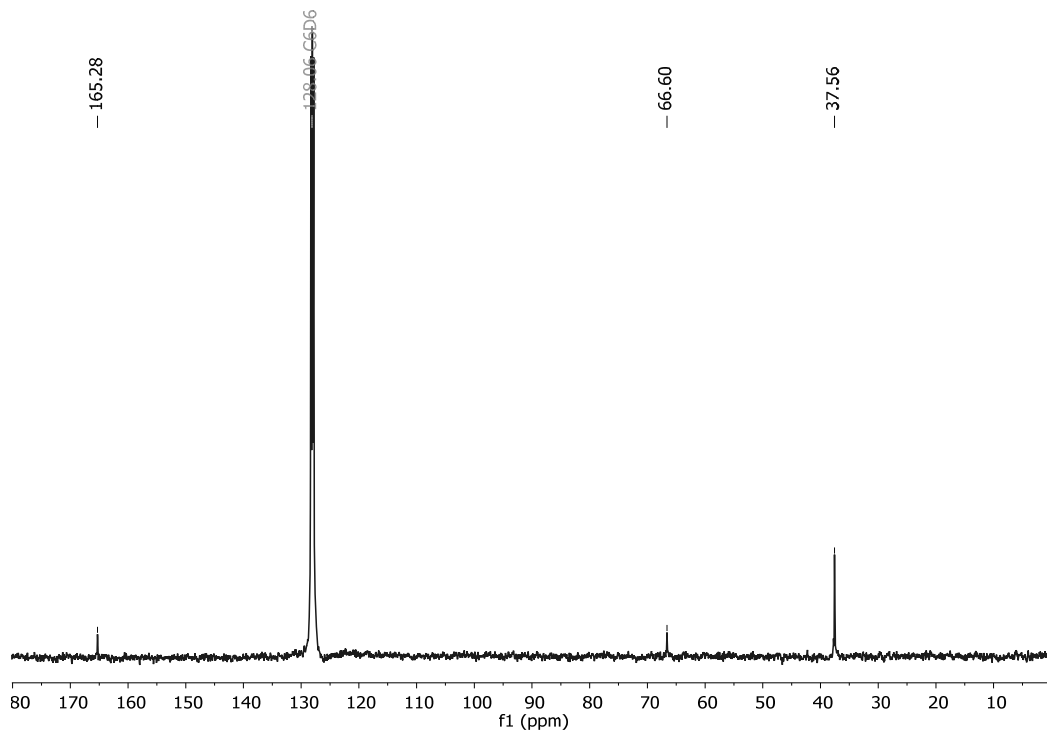


Abbildung 59: ^{13}C -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$ in C_6D_6

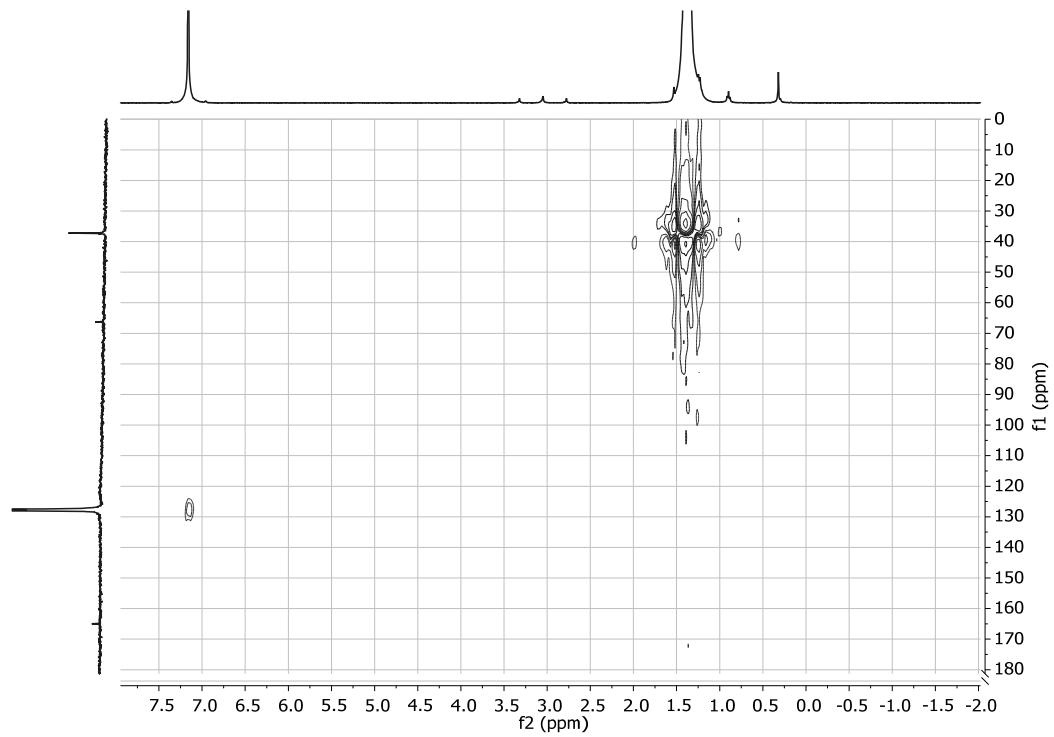


Abbildung 60: HSQC-NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH@1}$ in C_6D_6

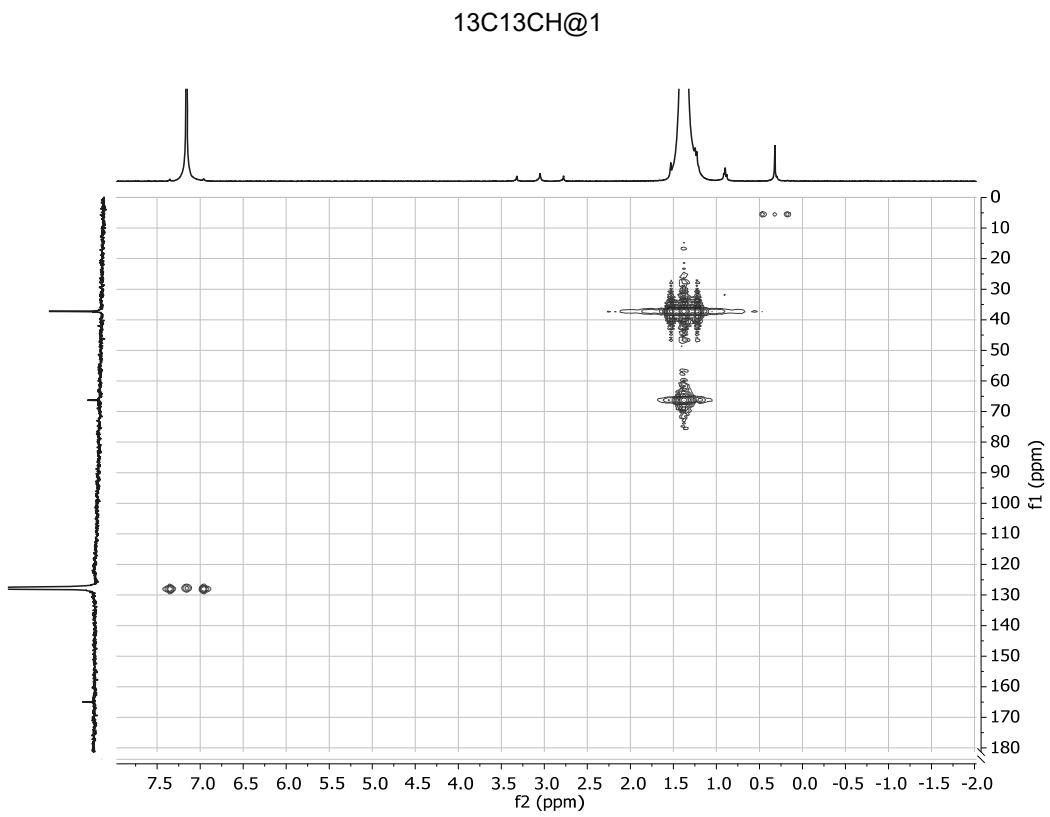


Abbildung 61: HMBC-NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ in C_6D_6

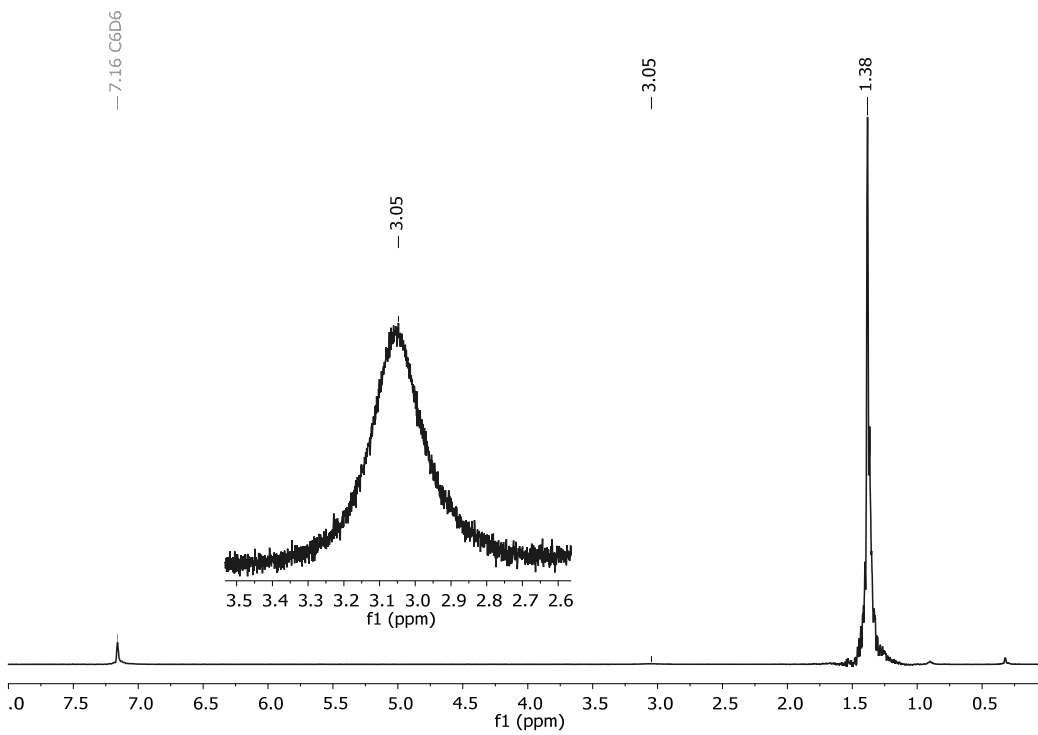


Abbildung 62: Protonen-entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ in C_6D_6

13C13CH@1

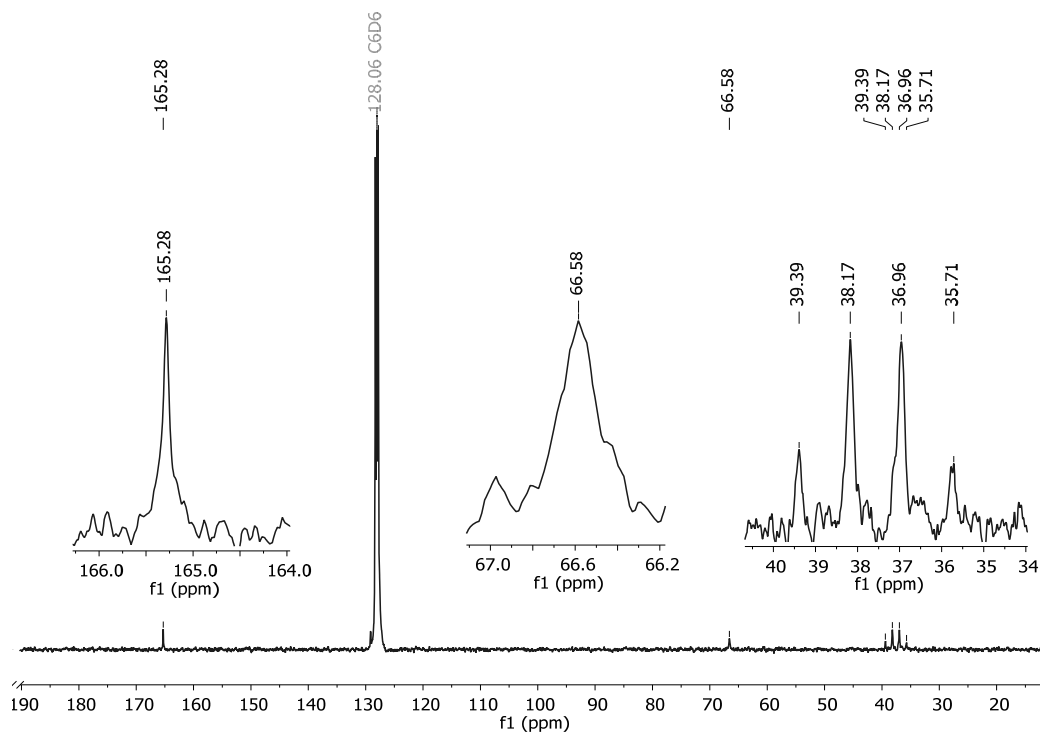


Abbildung 63: Protonen-gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ in C_6D_6

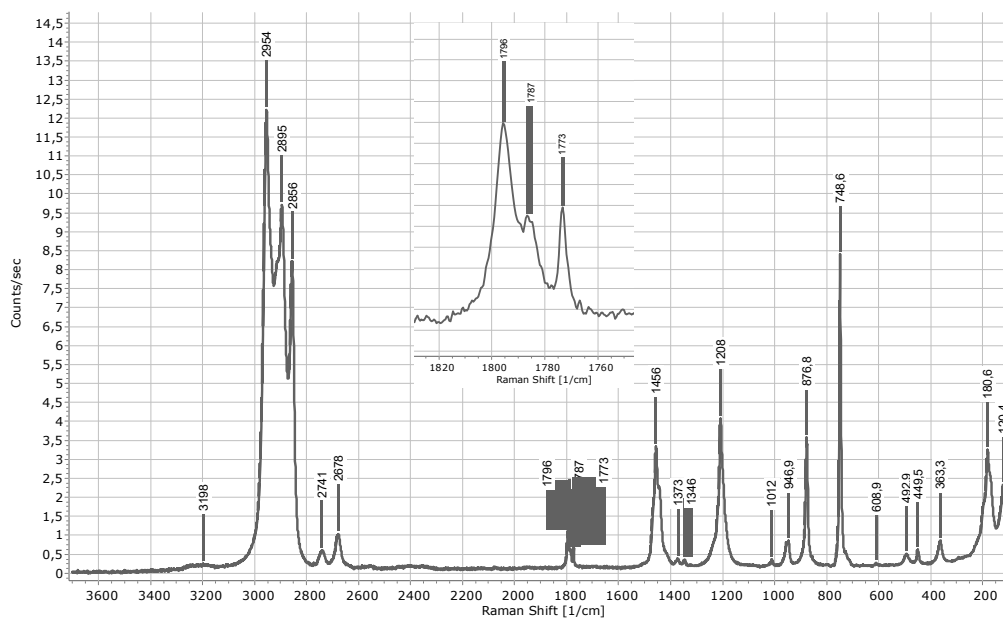


Abbildung 64: Raman-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$

CCD@1

5.7. CCD@1

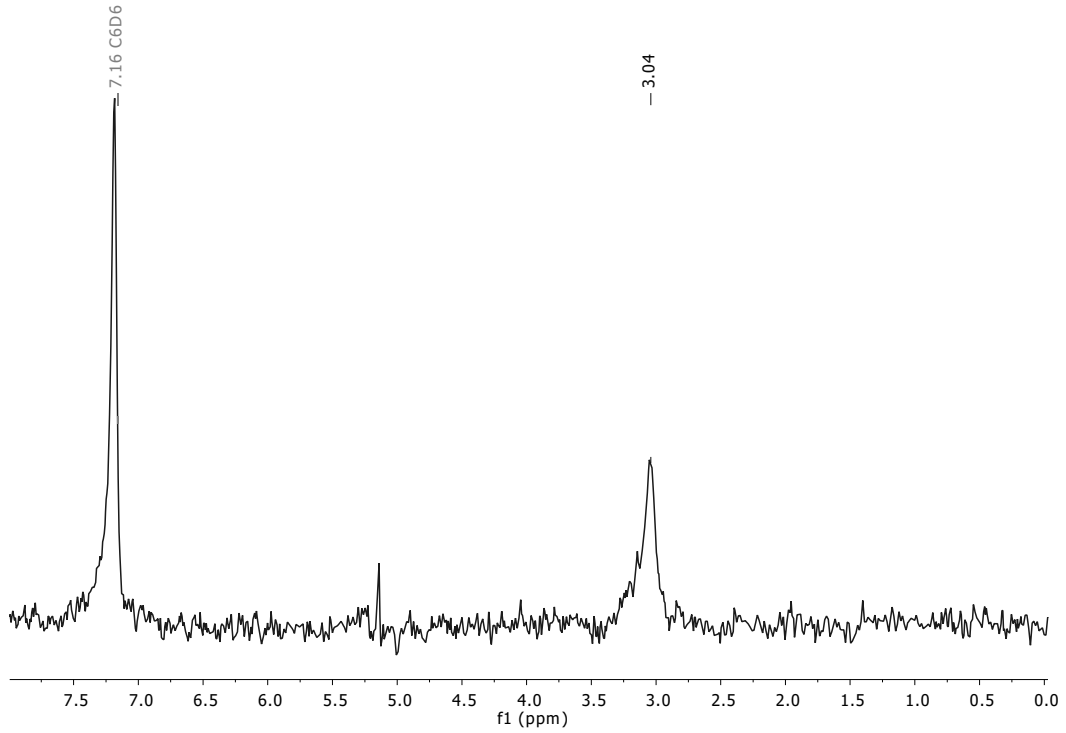


Abbildung 65: ^2H -NMR-Spektrum von CCD@1 in C_6D_6

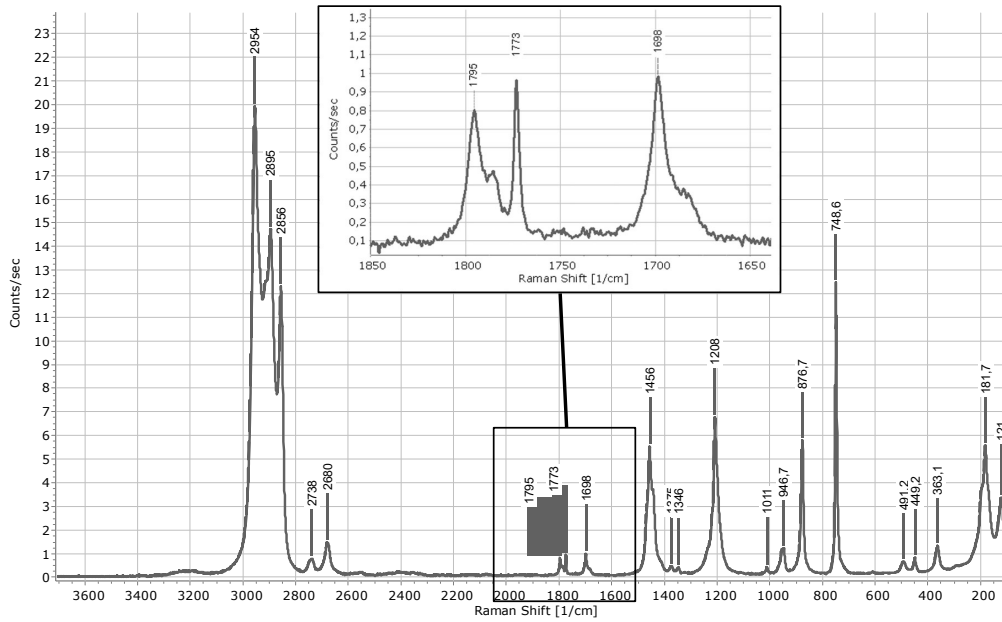


Abbildung 66: Raman-Spektrum von CCD@1

$^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$

5.8. $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$

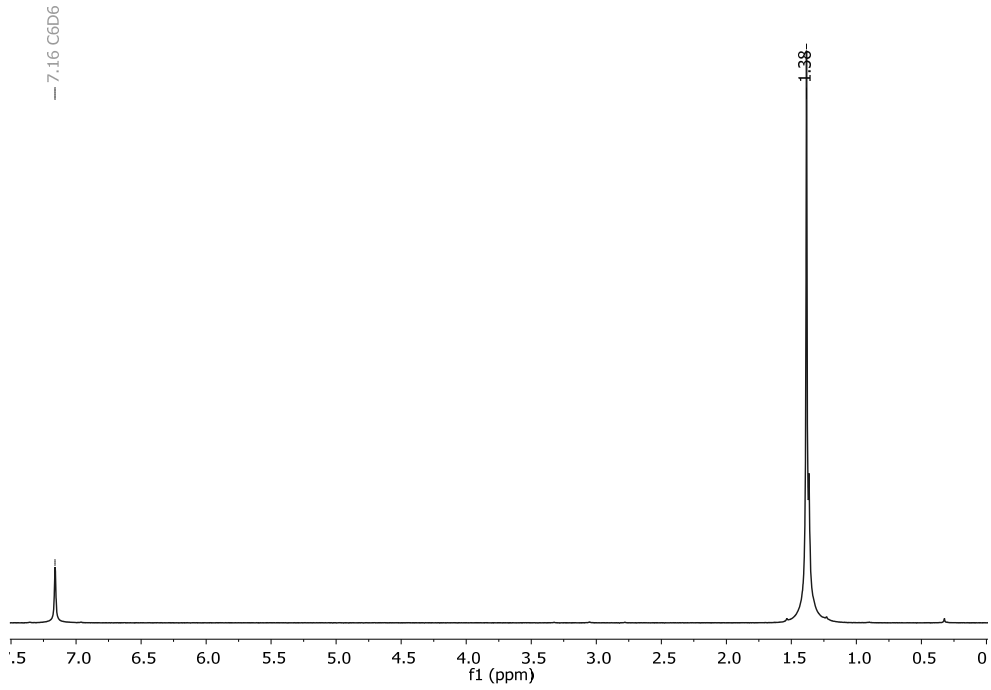


Abbildung 67: ^1H -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$ in C_6D_6

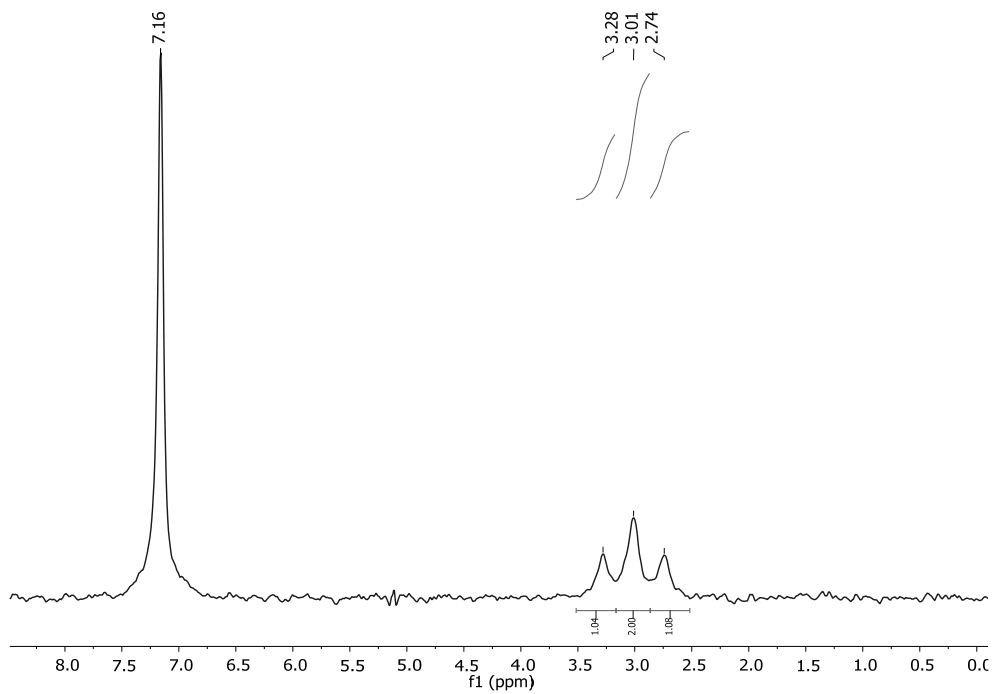


Abbildung 68: ^2H -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$ in C_6D_6

$^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$

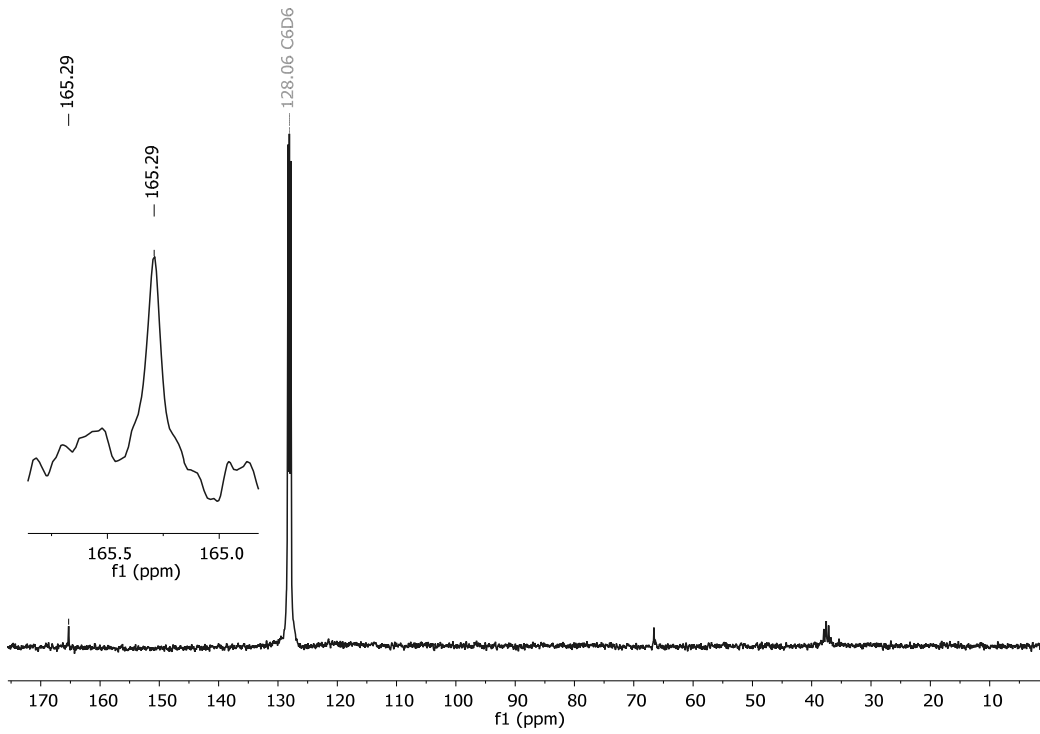


Abbildung 69: ^{13}C -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$ in C_6D_6

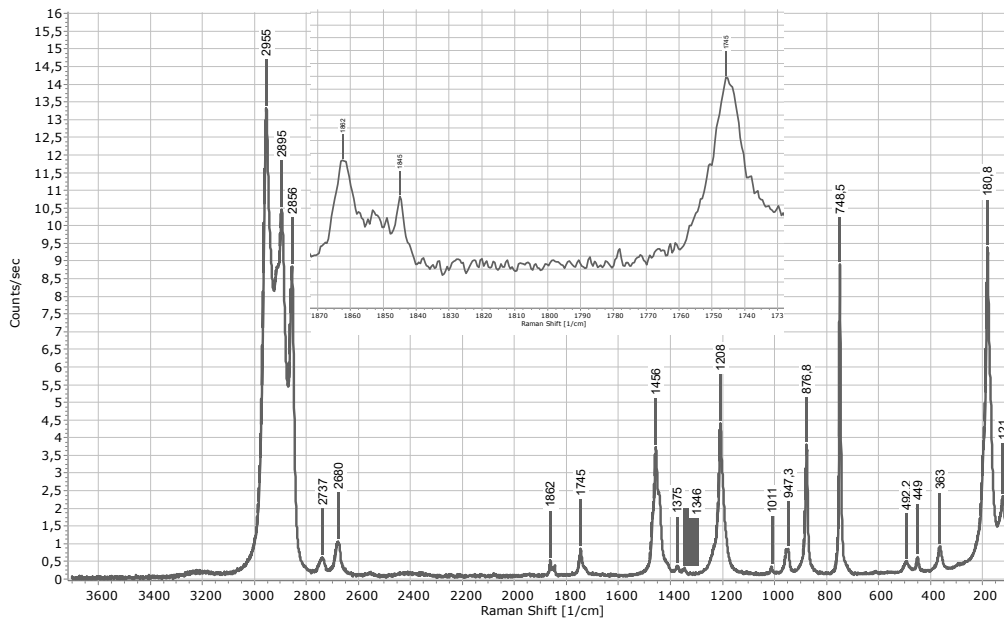


Abbildung 70: Raman-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$

CC@2

5.9. CC@2

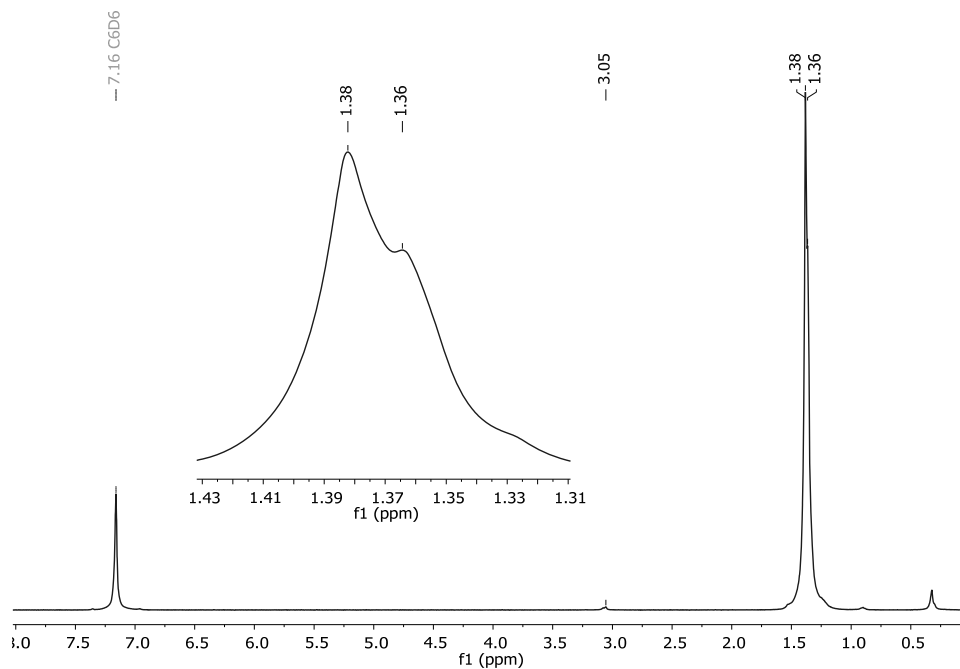


Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektrum von CC@2 in C_6D_6

5.10. CC@2 (synthetisiert mit BuNa)

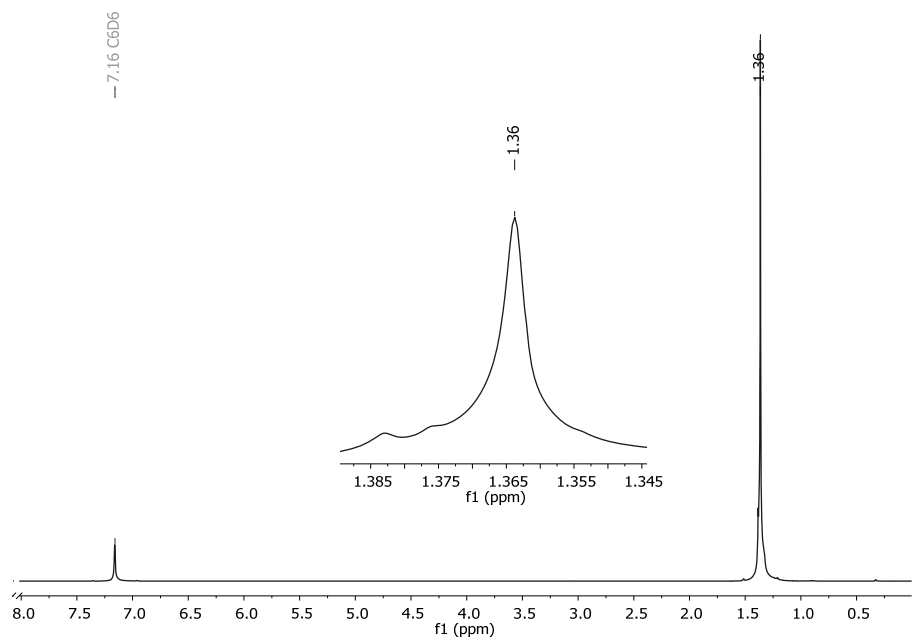


Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektrum von CC@2 mit BuNa in C_6D_6

$^{13}\text{C}^{13}\text{C}@2$ (synthetisiert mit BuNa)

5.11. $^{13}\text{C}^{13}\text{C}@2$ (synthetisiert mit BuNa)

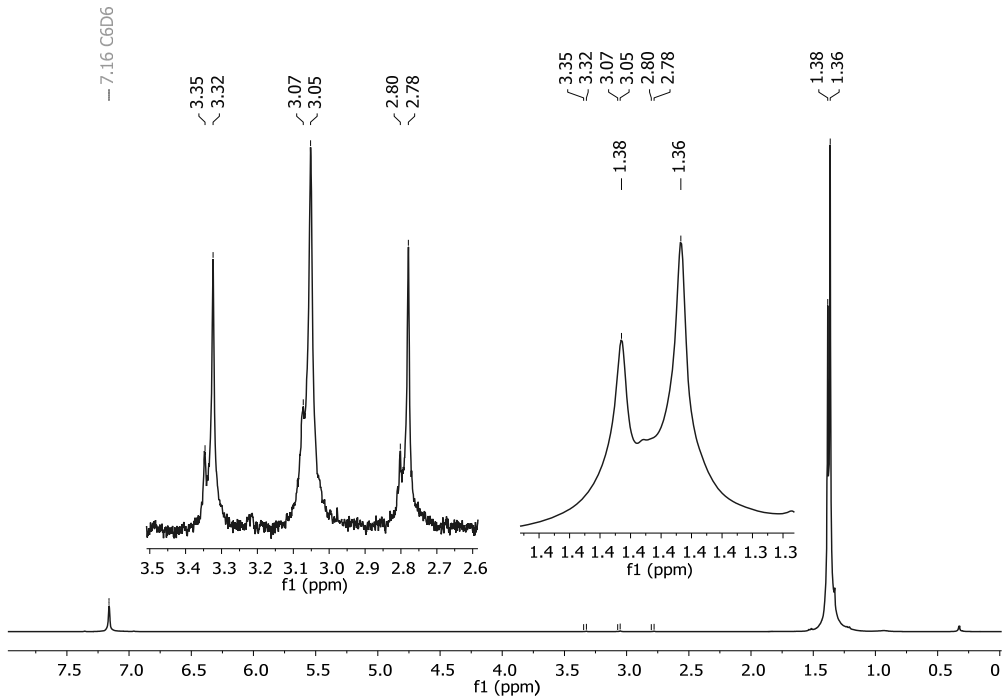


Abbildung 73: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{C}@2$ mit BuNa in C_6D_6

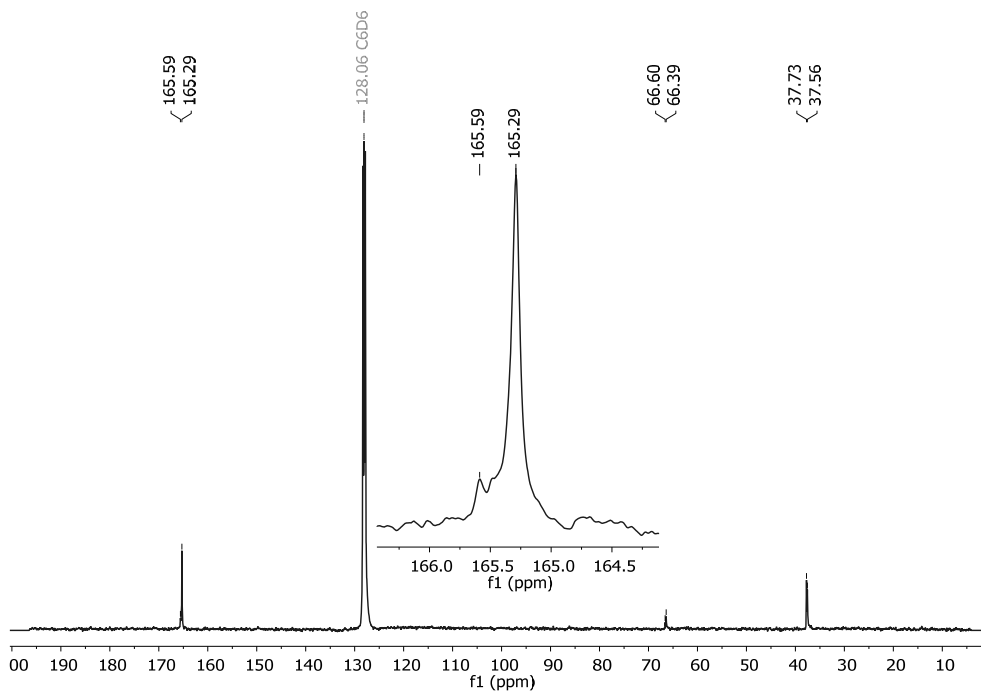


Abbildung 74: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{C}@2$ mit BuNa in C_6D_6

CHNN@1

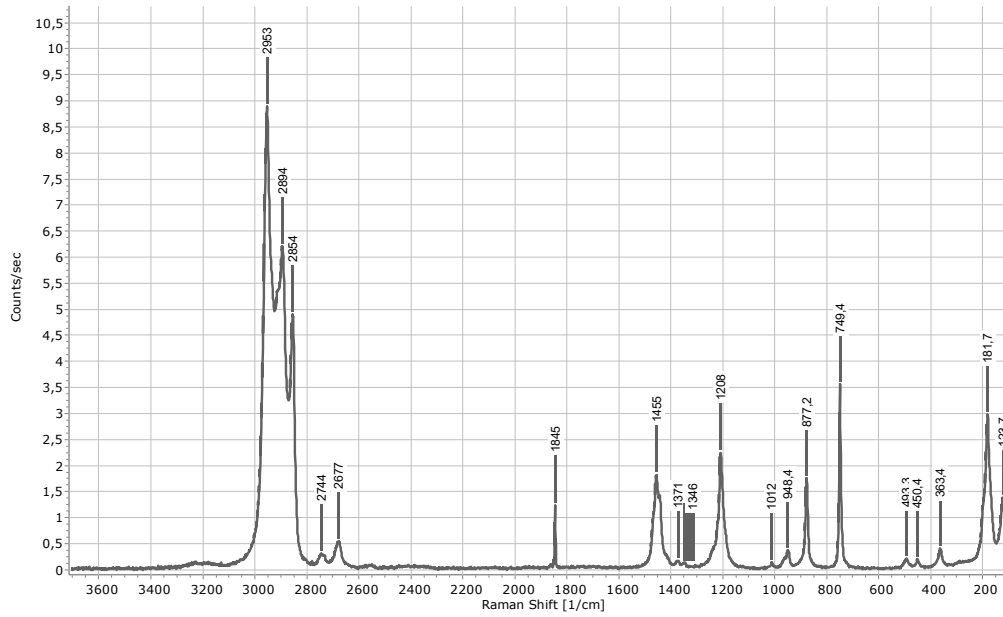


Abbildung 75: Raman-Spektrum von CC@2 (mit BuNa)

5.12. CHNN@1

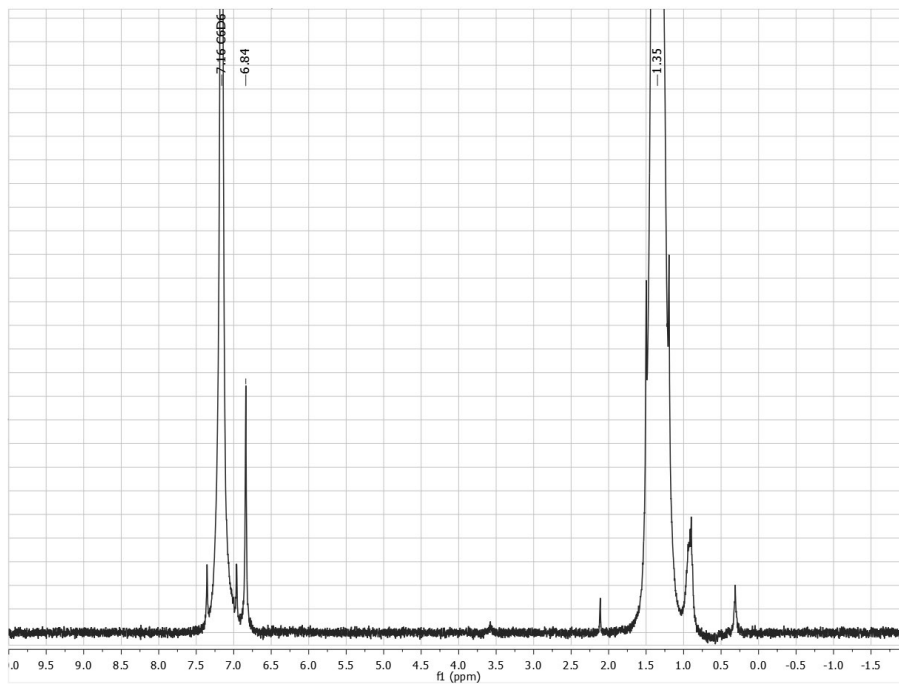


Abbildung 76: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von CHNN@1 in C_6D_6

CHNN@1

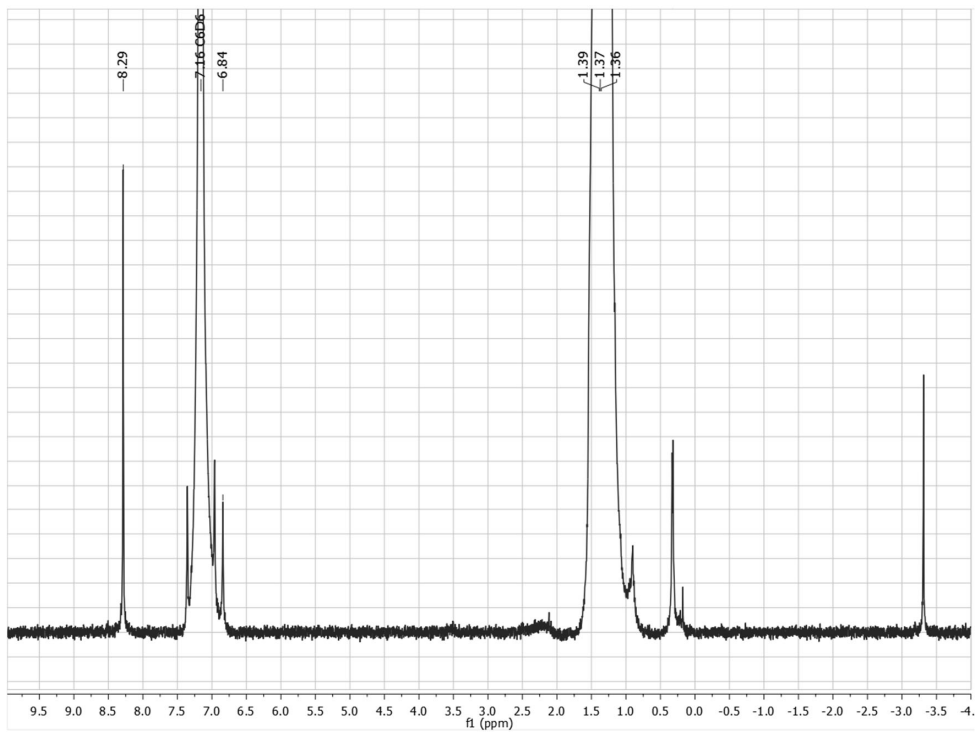
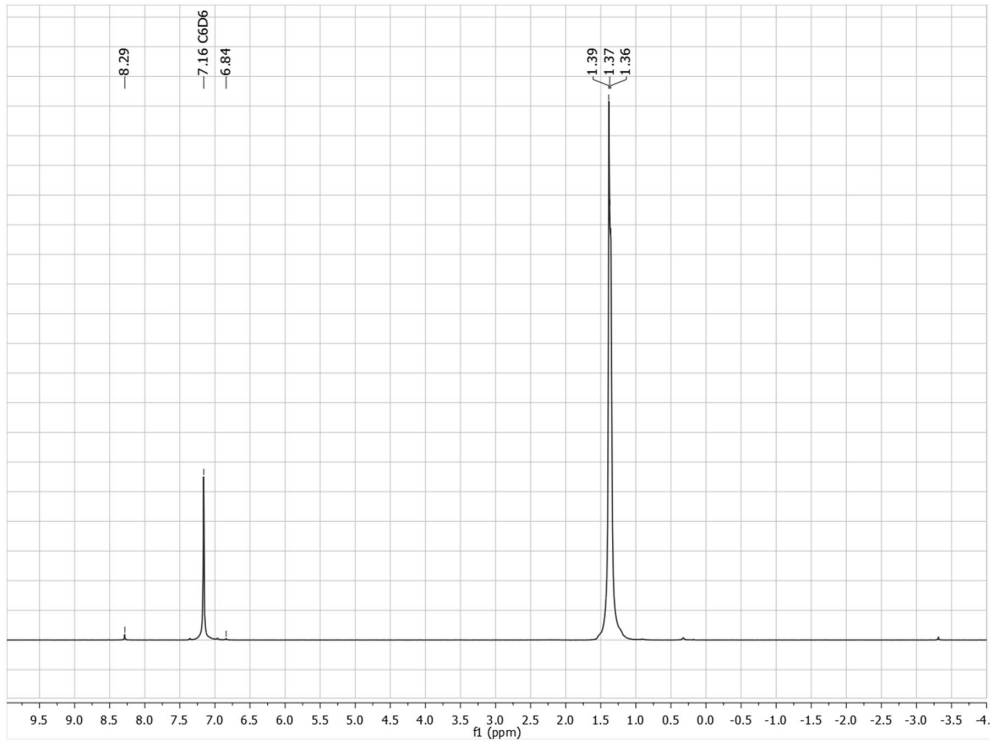


Abbildung 77: ^1H -NMR-Spektrum von CHNN@1 in C_6D_6 nach 15 Monaten in der Glovebox

CHNN@1

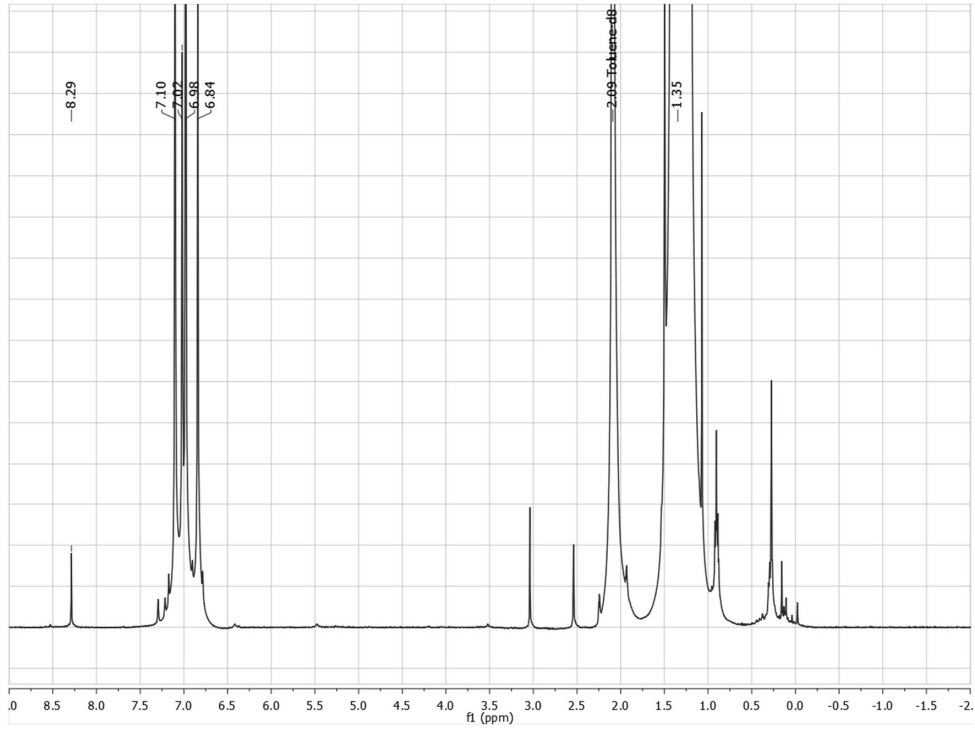


Abbildung 78: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von CHNN@1 in $[\text{D}_8]$ Toluol

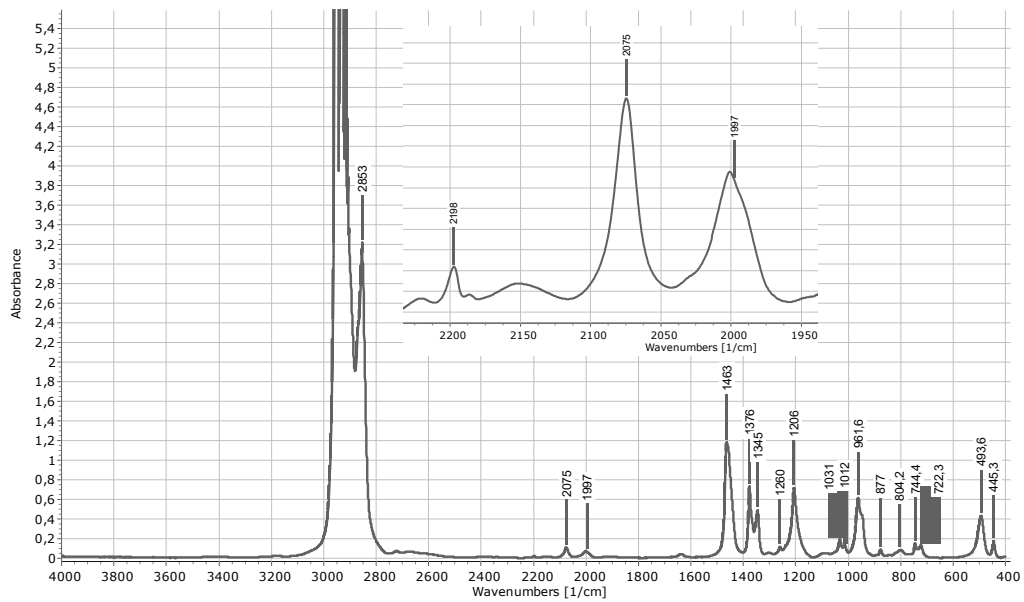


Abbildung 79: IR-Spektrum von CHNN@1

CDNN@2

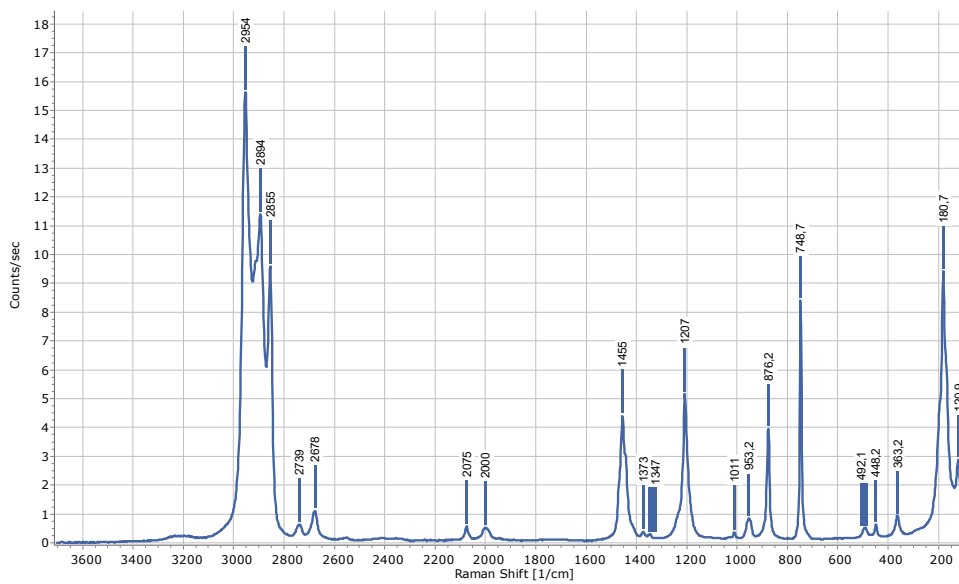


Abbildung 80: Raman-Spektrum von CHNN@1

5.13. CDNN@2

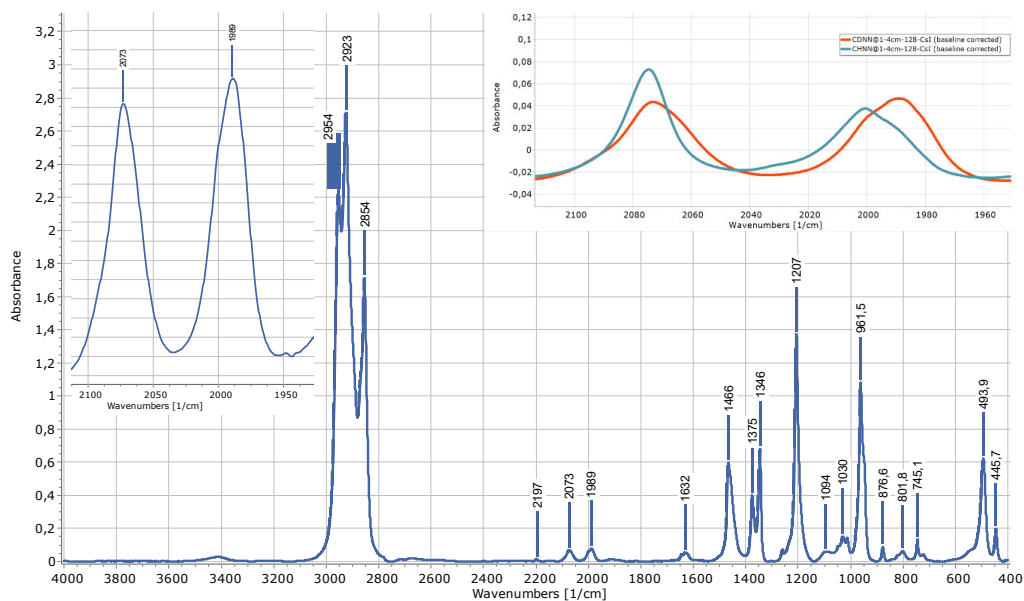


Abbildung 81: IR-Spektrum von CDNN@2

CNN@2

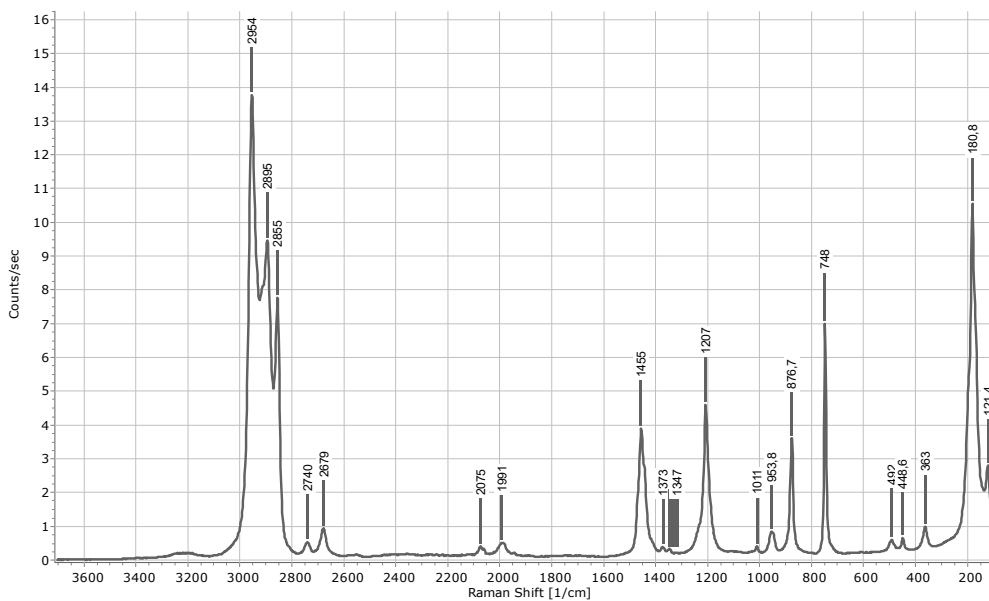


Abbildung 82: Raman-Spektrum von CDNN@2

5.14. CNN@2

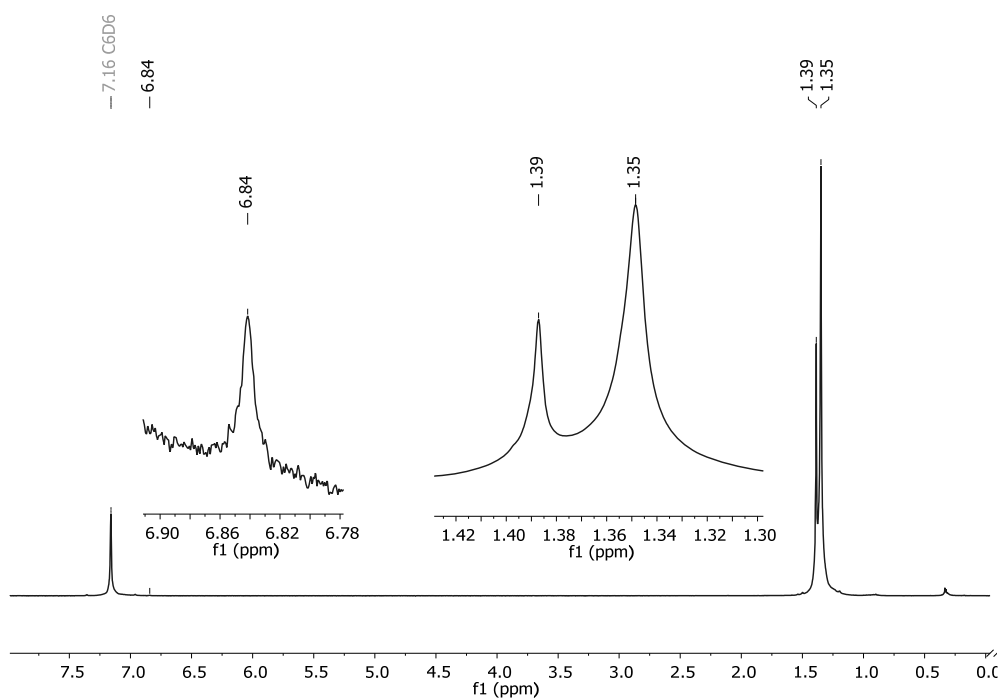


Abbildung 83: ¹H-NMR-Spektrum von CNN@2 in C₆D₆

CNN@2

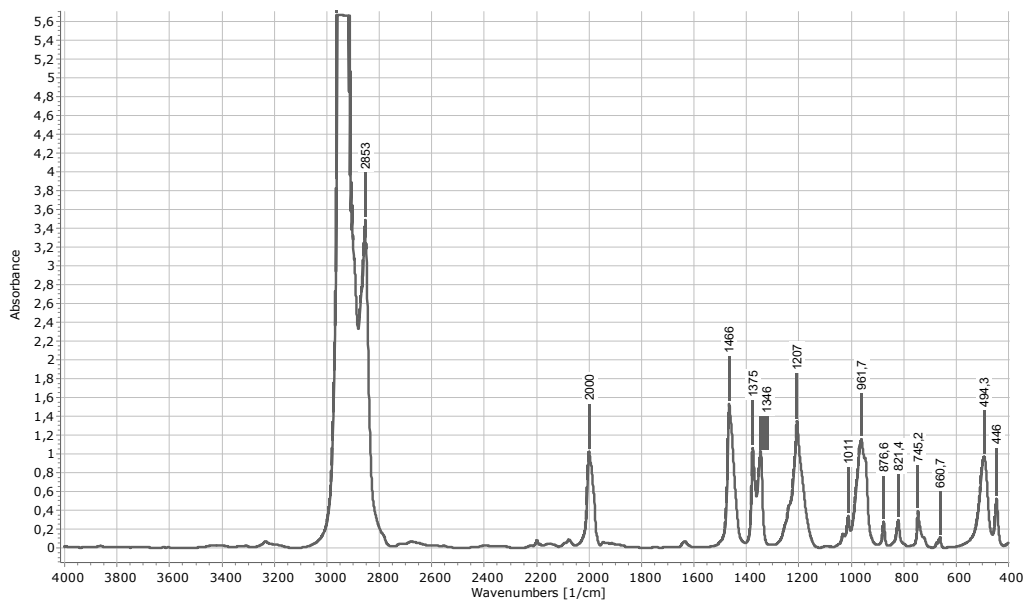


Abbildung 84: IR-Spektrum von CNN@2

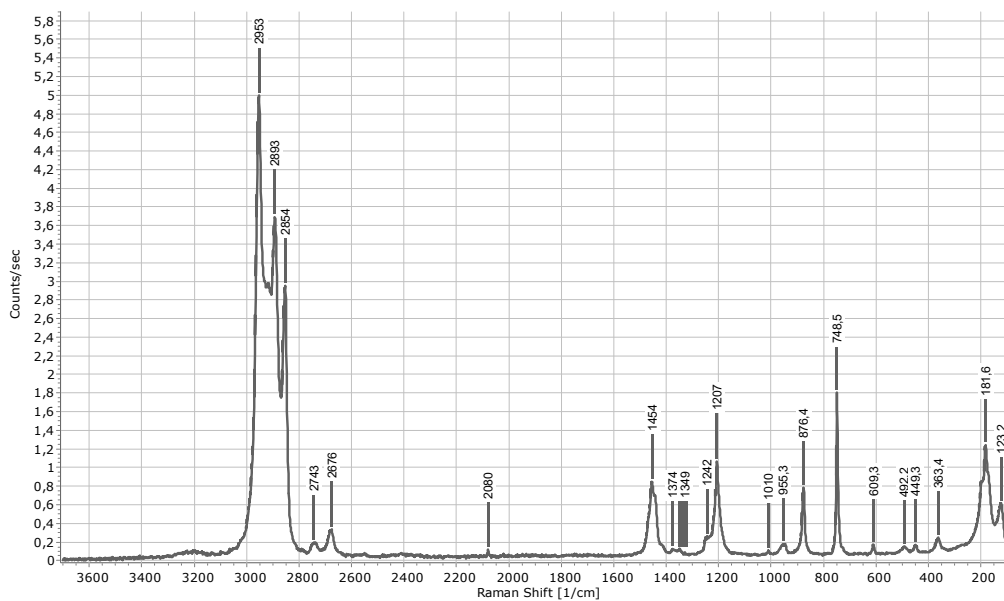


Abbildung 85: Raman-Spektrum von CNN@2

NCN@2

5.15. NCN@2

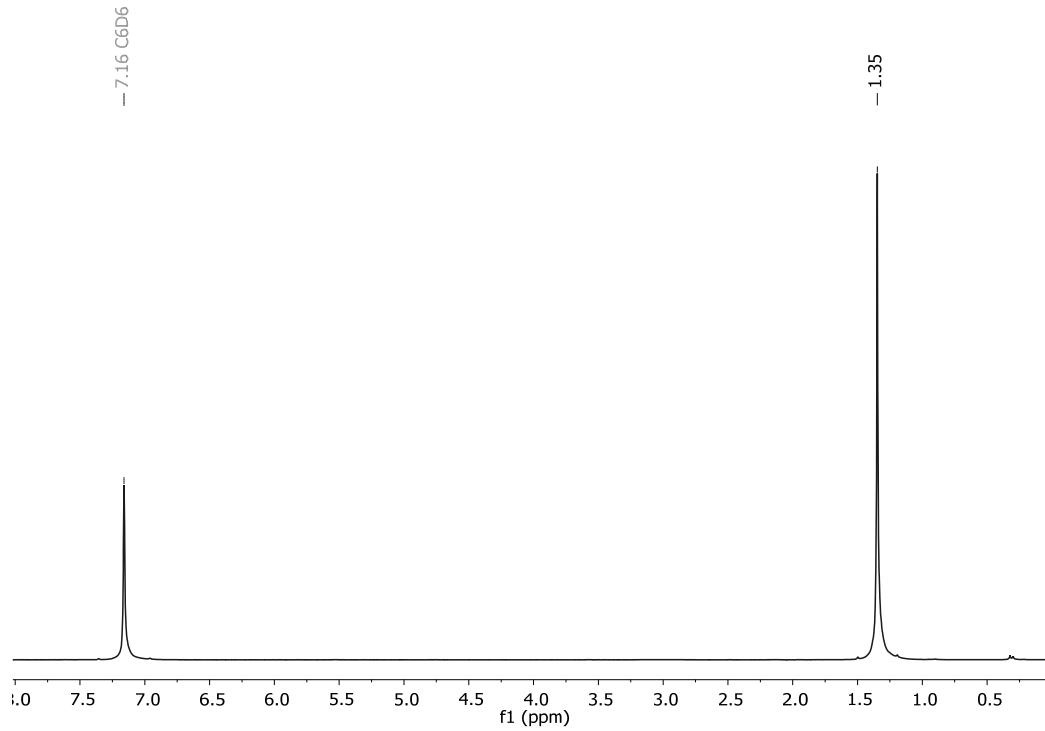


Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum von NCN@2 in C_6D_6

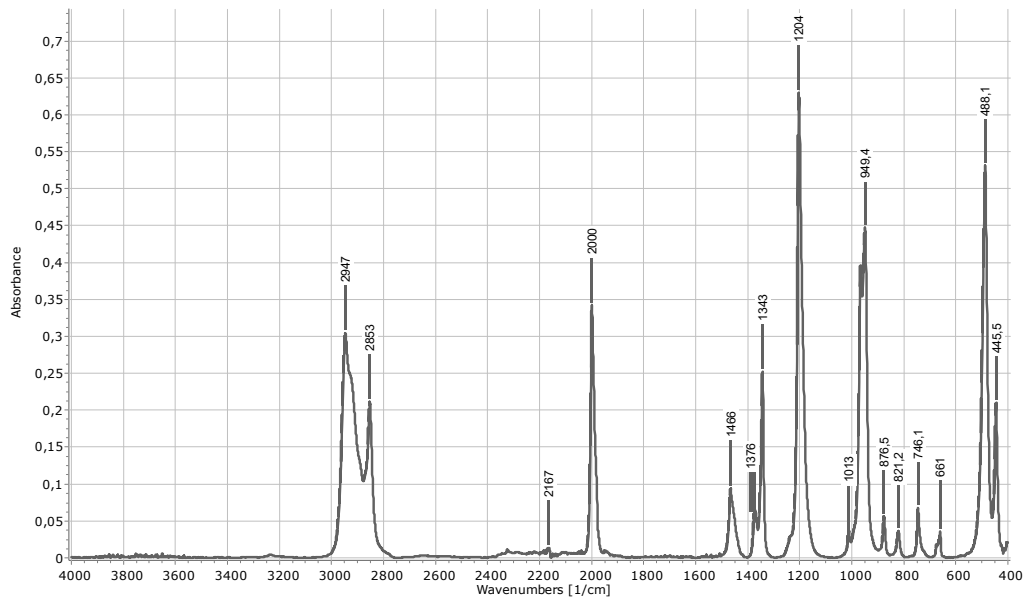


Abbildung 87: IR-Spektrum von NCN@2

NCN@2

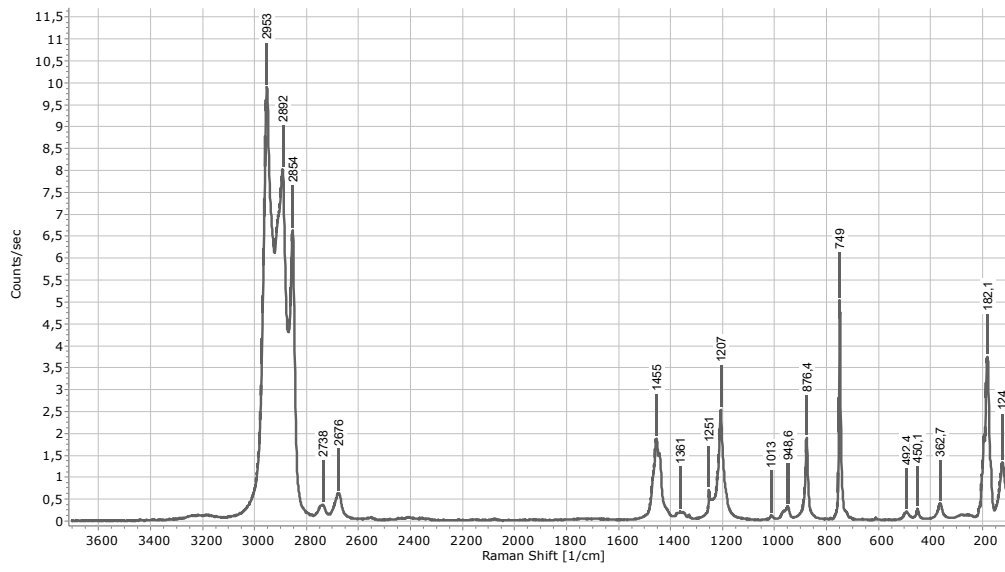


Abbildung 88: Raman-Spektrum von NCN@2

6. Liste der verwendeten Abkürzungen

BuLi	Butyllithium
BuNa	Butylnatrium
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DME	1,2-Dimethoxyethan
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Et	Ethyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
MAS	Magic Angle Spinning
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
R	Im Kontext von NaR oder LiR: Trimethylsilylmethyl-Gruppe
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	1,2-Bis(dimethylamino)ethan, Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan

7. Liste der nummerierten bzw. abgekürzten Verbindungen

1 ⁺	[Na ₁₃ (OtBu) ₁₂] ⁺
CH ₃ @1	[CH ₃ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂] Fehler! Textmarke nicht definiert.
CH ₂ D@1	[CH ₂ D@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂] Fehler! Textmarke nicht definiert.
CD ₃ @1	[CD ₃ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂] Fehler! Textmarke nicht definiert.
NaOMeCyc	[NaO(c-C ₆ H ₁₀ Me)]: Fehler! Textmarke nicht definiert.
CN@1	[CN@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
¹³ CN@1	[¹³ CN@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
Cl@1	[Cl@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
Br@1	[Br@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
I@1	[I@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
11-F	Na ₁₁ (OtBu) ₁₀ F
OCN@1	[OCN@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
SCN@1	[SCN@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
N ₃ @1	[N ₃ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
¹⁵ N ₃ @1	[¹⁵ N ₃ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
NO ₃ @1	[NO ₃ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
¹⁵ NO ₃ @1	[¹⁵ NO ₃ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
SH@1	[SH@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
SD@1	[SD@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
2 ²⁺	[Na ₁₄ (OtBu) ₁₂] ²⁺
S@2	[S@Na ₁₄ (OtBu) ₁₂]
OCH ₃ @1	[OCH ₃ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
CCH@1	[CCH@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
CCD@1	[CCD@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
¹³ C ¹³ CH@1	[¹³ C ¹³ CH@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
¹³ C ¹³ CD@1	[¹³ C ¹³ CD@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
CC@2	[CC@Na ₁₄ (OtBu) ₁₂]
¹³ C ¹³ C@2	[¹³ C ¹³ C@Na ₁₄ (OtBu) ₁₂]

Zusammenstellung der aus dieser Arbeit hervorgegangenen Publikationen

CHNN@1	[CHNN@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
CDNN@1	[CDNN@Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
CNN@2	[CNN@Na ₁₄ (OtBu) ₁₂]
NCN@2	[NCN@Na ₁₄ (OtBu) ₁₂]
BF₄@1	[BF ₄ @Na ₁₃ (OtBu) ₁₂]
13-C₄	Na ₁₃ (OtBu) ₁₁ (CCCC)

8. Zusammenstellung der aus dieser Arbeit hervorgegangenen Publikationen

- 1) E. Cebi, J. Klett, *Chemistry - A European Journal* **2021**.
- 2) E. Cebi, S. M. Streit, J. Klett, *Dalton Trans* **2022**, 51, 15792.

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wichtige idealisierte Koordinationstypen für Alkalimetall-Aggregate (●) mit C, N, O und Halogenionen (○). ^[17,18]	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 2: Struktur des hexameren und nonameren Natrium-tert-butanolats. Wasserstoffatome wurden weggelassen. ^[21]	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 3: Struktur des $[\text{Li}_{33}\text{H}_{17}(\text{OtBu})_{16}]$ ^[25]	5
Abbildung 4: Links: Das Mischaggregat entlang der c-Achse zur Visualisierung der Symmetrie.	5
Abbildung 5: Struktur von $[\text{Li}_8\text{K}_2(\text{O})(\text{OtBu})_8 \cdot 2 \text{TMEDA}]$ ohne Wasserstoffatome ^[27] ..	6
Abbildung 6: Die Substruktur von $\text{Na}_{11}(\text{OH})(\text{OtBu})_{10}$ ohne die tBu-Reste; [6]Prisman in schwarz. ^[28]	7
Abbildung 7: Schematische Darstellung von $\text{PH}_2@1$. ^[29]	8
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Mischaggregats	12
Abbildung 9: ¹ H-NMR-Spektrum von $\text{CH}_3@1$ (rot) und NaOtBu (blau) in C_6D_6	13
Abbildung 10: Protongekoppeltes ¹³ C-NMR-Spektrum von $\text{CH}_3@1$	14
Abbildung 11: ¹ H- ¹³ C-HSQC-NMR-Spektrum von $\text{CH}_3@1$ in C_6D_6 . Fehler! Textmarke nicht definiert.	
Abbildung 12: ¹ H-NMR-Spektrum zum Nachweis des in-situ entstandenen CH_3D	15
Abbildung 13 : ¹ H-NMR-Spektren der Reaktion bei 50 °C.	17
Abbildung 14: Die IR-Spektren von $\text{CH}_3@1$ (blau) und NaOtBu (rot).	19
Abbildung 15: ¹ H-NMR-Spektrum von $\text{CH}_3@1$ in C_6D_6 mit kokristallisiertem Zwischenprodukt.	20
<i>Abbildung 16: Links: Pseudomultiplettmuster in C_6D_6. Rechts: Pseudomultiplettmuster in C_6D_{12}.</i>	21
Abbildung 17: ¹ H-NMR-Spektrum von $\text{CH}_3@13(\text{OMeCyc})_{12}$ in C_6D_6	22
Abbildung 18: Synthese eines Na-Methylcyclohexanolat-Analogons (OMeCyc) von $\text{CH}_3@1$ und alternative Einführung von Na-Methylcyclohexanolat-Einheiten in die Alkoholathülle von $\text{CH}_3@1$	22
Abbildung 19: Eine Auftragung der chemischen Verschiebung des Methanid-Signals gegen die Anzahl der NaOMeCyc-Einheiten der Alkoholathülle mit einer Regressionsgerade.	23
Abbildung 20: Entwicklung einer Mischung aus $\text{CH}_3@1$ und $\text{CH}_3@13(\text{OMeCyc})_{12}$ in deuteriertem Benzol, beobachtet durch ¹ H-NMR-Spektroskopie bei 50 °C.	24

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 21: Strukturen der verwendeten Alkoholate. Fehler! Textmarke nicht definiert.	26
Abbildung 22: Darstellung der Tabelle 1 im Koordinatensystem.	26
Abbildung 23: $^1\text{H-NMR}$ einer Mischung von CH₃@1 und NaCH ₂ SiMe ₃ in [D ₁₂]Cyclohexan.....	27
Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem unbekanntem Zentralanion bei etwa 3,55 ppm.....	28
Abbildung 25: Graphische Darstellung der gemessenen Zellvolumen der Halogenmischaggregate und CH₃@1 und den berechneten Volumina der Zentralanionen.....	31
Abbildung 26: Molekulare Struktur der Verbindungen der Zusammensetzung X@1 , X= Cl, Br, I.....	31
Abbildung 27: Molekulare Struktur der Verbindung 11-F	32
Abbildung 28: Die respektiven NMR-Spektren der angegebenen Mischaggregate und 11-F	34
Abbildung 29: Grafische Darstellung der gemessenen Zellvolumen der Verbindungen und der berechneten Volumina der entsprechenden Anionen.....	38
Abbildung 30: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von $^{13}\text{CN@1}$ (blau) und: $^{13}\text{CN@ Na}_{13}(\text{OMeCyc})_{12}$ (rot) in C ₆ D ₆ , die die Verschiebung des Signals des Zentralanions zeigen.	39
Abbildung 31: Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal des [$^{13}\text{C}^{13}\text{CH}$] ⁻ (links) und $^2\text{H-NMR}$ -Signal des [$^{13}\text{C}^{13}\text{CD}$] ⁻ (rechts).....	52
Abbildung 32: IR-Spektren der entsprechenden Verbindungen gemessen zwischen KBr-Platten.	53
Abbildung 33: IR- und Raman-Spektrum NCN@2	59
Abbildung 34: Molekulare Struktur der Verbindung BF₄@1	61
Abbildung 35: ^{11}B - und ^{19}F -Spektrum von BF₄@1	62
Abbildung 36: Molekulare Struktur der Verbindung 13-C₄	64
Abbildung 37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SH@1 in C ₆ D ₆	85
Abbildung 38: IR-Spektrum von SH@1.....	85
Abbildung 39: Raman-Spektrum von SH@1.....	86
Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von S@2 in C ₆ D ₆	88
Abbildung 41: IR-Spektrum von S@2.....	89
Abbildung 42: Raman-Spektrum von S@2.....	89
Abbildung 43: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SD@1 in C ₆ D ₆	86

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 44: ^2H -NMR-Spektrum von $\text{SD}@1$ in C_6D_6	87
Abbildung 45: IR-Spektrum von $\text{SD}@1$	87
Abbildung 46: Raman-Spektrum von $\text{SD}@1$	88
Abbildung 47: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{O}@1$ in C_6D_6	90
Abbildung 48: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{O}@1$ in C_6D_6	90
Abbildung 49: HSQC-NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{O}@1$ in C_6D_6	91
Abbildung 50: HMBC-NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{O}@1$ in C_6D_6	91
Abbildung 51: Übereinandergelegte HSQC- und HMBC-NMR-Spektren von $\text{CH}_3\text{O}@1$ in C_6D_6	92
Abbildung 52: IR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{O}@1$	92
Abbildung 53: Raman-Spektrum von $\text{CH}_3\text{O}@1$	93
Abbildung 54: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CCH}@1$ in C_6D_6	93
Abbildung 55: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{CCH}@1$ in C_6D_6	94
Abbildung 56: IR-Spektrum von $\text{CCH}@1$, $\text{CCD}@1$, $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ und $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$	94
Abbildung 57: Raman-Spektrum von $\text{CCH}@1$	95
Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ in C_6D_6	95
Abbildung 59: ^{13}C -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ in C_6D_6	96
Abbildung 60: HSQC-NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ in C_6D_6	96
Abbildung 61: HMBC-NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ in C_6D_6	97
Abbildung 62: Protonen-entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ in C_6D_6 .	97
Abbildung 63: Protonen-gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$ in C_6D_6 .	98
Abbildung 64: Raman-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}@1$	98
Abbildung 65: ^2H -NMR-Spektrum von $\text{CCD}@1$ in C_6D_6	99
Abbildung 66: Raman-Spektrum von $\text{CCD}@1$	99
Abbildung 67: ^1H -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$ in C_6D_6	100
Abbildung 68: ^2H -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$ in C_6D_6	100
Abbildung 69: ^{13}C -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$ in C_6D_6	101
Abbildung 70: Raman-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{CD}@1$	101
Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CC}@2$ in C_6D_6	102
Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CC}@2$ mit BuNa in C_6D_6	102
Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{C}@2$ mit BuNa in C_6D_6	103
Abbildung 74: ^{13}C -NMR-Spektrum von $^{13}\text{C}^{13}\text{C}@2$ mit BuNa in C_6D_6	103
Abbildung 75: Raman-Spektrum von $\text{CC}@2$ (mit BuNa).....	104
Abbildung 76: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CHNN}@1$ in C_6D_6	104
	117

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 77: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von CHNN@1 in C_6D_6 nach 15 Monaten in der Glovebox	105
Abbildung 78: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von CHNN@1 in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$	106
Abbildung 79: IR-Spektrum von CHNN@1	106
Abbildung 80: Raman-Spektrum von CHNN@1	107
Abbildung 81: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von CNN@2 in C_6D_6	108
Abbildung 82: IR-Spektrum von CNN@2	109
Abbildung 83: Raman-Spektrum von CNN@2	109
Abbildung 84: IR-Spektrum von CDNN@2	107
Abbildung 85: Raman-Spektrum von CDNN@2	108
Abbildung 86: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von NCN@2 in C_6D_6	110
Abbildung 87: IR-Spektrum von NCN@2	110
Abbildung 88: Raman-Spektrum von NCN@2	111

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Daten der untersuchten Alkoholate.....	26
Tabelle 2: Zellparameter der kubischen Zellen der Verbindungen $X@1$, $X = CH_3, F, Cl, Br, I$	30
Tabelle 3: Vergleich Ausbeuten und Aussehen $Cl@1$ in Heptan und Toluol sowie die Variation der Phenylgruppenanzahl.....	35
Tabelle 4: Zellparameter der kubischen Zellen der Verbindungen $X@1$, $X = OCN, SCN, N_3$, bestimmt durch Röntgenkristallographie bei 173K.....	38
Tabelle 5: IR- und Raman-Daten der Zentralanionen der Pseudohalogenidmischaggregate	41
Tabelle 6: IR- und Raman-Daten von $NO_3@1$ und $^{15}NO_3@1$	45
Tabelle 7: Vergleich des idealen Verbrauchs mit dem realen Verbrauch.	46
Tabelle 8: Relevante chemischen Verschiebungen (in ppm) der $CCH@1$ -analogen Verbindungen.	51
Tabelle 9: Die beobachteten bzw. berechneten Schwingungen der angegebenen Zentralanionen.....	54
Tabelle 10: Relevante chemischen Verschiebungen (in ppm) von $CHNN@1$ und Derivaten.	57
Tabelle 11: Die beobachteten und berechneten (DFT, B3LYP/6-311++G**) Schwingungsfrequenzen für die angegebenen (z. T. theoretischen) Zentralanionen in cm^{-1}	58
Tabelle 12: Verwendete und erhaltene Mengen der Substanzen.	70
Tabelle 13: Chemische Verschiebung (in ppm) der Produkte in $[D_6]Benzol$	71
Tabelle 14: Chemische Verschiebung (in ppm) der $CCH@1$ -Analoga in $[D_6]Benzol$	72
Tabelle 15: Kristallographische Daten für die Verbindungen $X@1$ ($X = CH_3, CN, Cl, Br, I$)	72
Tabelle 16: Kristallographische Daten für die Verbindungen $X@1$ ($X = OCN, SCN, NO_3$).....	72
Tabelle 17: Verwendete und erhaltene Mengen der Substanzen.	73
Tabelle 18: Verwendete und erhaltene Mengen der Substanzen.	74
Tabelle 19: Kristallographische Daten von $Na_{13}(OtBu)_{11}(C_4)$	77

11. Literaturverzeichnis

- [1] E. Bayer, *Sauerstoffverbindungen I. Teil 2O-Metal Derivatives of Organic Hydroxy Compounds; Lactones*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1963**.
- [2] S. E. Byrkit G.D., *Chem. Eng. News Archive* **1944**, 22, 1903.
- [3] A. Williamson, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1850**, 37, 350.
- [4] a) C. G. Screttas, B. R. Steele, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, 453, 163; b) L. Lochmann, J. Kolařík, D. Doskočilová, S. Vozka, J. Trekoval, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 1727.
- [5] D. E. Pearson, C. A. Buehler, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 45.
- [6] A. Schriesheim, J. E. Hofmann, C. A. Rowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3731.
- [7] a) L. Lochmann, D. Lím, *Journal of Organometallic Chemistry* **1971**, 28, 153; b) M. Schlosser, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, 8, 9.
- [8] N. Y. Turova, A. V. Novoselova, *Russ. Chem. Rev.* **1965**, 34, 161.
- [9] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, **2002**.
- [10] R. C. Mehrotra, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 1.
- [11] N. Fisher, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 1766.
- [12] M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, 10, 337.
- [13] T. G. Brilkina, V. A. Shushunov, *Russ. Chem. Rev.* **1966**, 35, 613.
- [14] a) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal alkoxides*, **1978**; b) K. C. Malhotra, R. L. Martin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, 239, 159; c) K. M. Fromm, E. D. Gueneau, *Polyhedron* **2004**, 23, 1479.
- [15] a) E. Weiss, H. Alsdorf, *Z. anorg. allg. Chem.* **1970**, 372, 206; b) E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 2051; c) T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 844; d) H. Dunken, J. Krauße, *Z. Chem.* **1961**, 1, 27.
- [16] M. Beske, S. Cronje, M. U. Schmidt, L. Tapmeyer, *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* **2021**, 77, 68.
- [17] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3777.
- [18] V. Halaška, L. Lochmann, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, 33, 3245.
- [19] G. E. Hartwell, A. Allerhand, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4415.

Literaturverzeichnis

- [20] G. E. Hartwell, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1257.
- [21] H. Nekola, F. Olbrich, U. Behrens, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*, 2067.
- [22] K. W. Klinkhammer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*, 1217.
- [23] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3388.
- [24] K. Chandran, R. Nithya, K. Sankaran, A. Gopalan, V. Ganesan, *Bull Mater Sci* **2006**, *29*, 173.
- [25] D. Hoffmann, T. Kottke, R. J. Lagow, R. D. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1537.
- [26] M. Tombul, R. J. Errington, R. A. Coxall, W. Clegg, *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications* **2003**, *59*, m231-3.
- [27] F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, W. Clegg, L. Horsburgh, *Polyhedron* **1998**, *17*, 993.
- [28] J. Geier, H. Grützmacher, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2003**, 2942.
- [29] M. Podewitz, J. D. van Beek, M. Wörle, T. Ott, D. Stein, H. Rügger, B. H. Meier, M. Reiher, H. Grützmacher, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49*, 7465.
- [30] a) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564; b) Z. Ge, J. C. Duchamp, T. Cai, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16292.
- [31] a) Farah Marsusi, Mohammad Qasemnazhand, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 275704; b) J. Tillmann, J. H. Wender, U. Bahr, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5519.
- [32] a) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386; b) A. Kulakova, A. Bilyachenko, V. Khrustalev, Y. Zubavichus, P. Dorovatovskii, L. Shul'pina, X. Bantreil, F. Lamaty, E. Shubina, M. Levitsky et al., *Catalysts* **2018**, *8*, 484.
- [33] F. Fochi, P. Jacopozzi, E. Wegelius, K. Rissanen, P. Cozzini, E. Marastoni, E. Fiscaro, P. Manini, R. Fokkens, E. Dalcanale, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7539.
- [34] J. Ling, J. Qiu, P. C. Burns, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2403.
- [35] E. Cebi, J. Klett, *Chemistry - A European Journal* **2021**.
- [36] E. Cebi, S. M. Streit, J. Klett, *Dalton Trans* **2022**, *51*, 15792.

Literaturverzeichnis

- [37] Z. Zhang, H. Gu, D.-X. Cao, Z. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 29064.
- [38] J.-L. Yao, Z. Zhang, Z. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 8839.
- [39] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3359.
- [40] P. Benrath, M. Kaiser, T. Limbach, M. Mondeshki, J. Klett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10886.
- [41] a) C. Tessier-Youngs, O. T. Beachley, J. P. Oliver, K. Butcher in *Inorganic Syntheses, volume 24* (Hrsg.: J. M. Shreeve), John Wiley & Sons, New York, **2007**, S. 95–97; b) B. Teclé, A. Maqsurur Rahman, J. P. Oliver, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *317*, 267; c) J. O. Bauer, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2020**, *235*, 353.
- [42] G. T. DeLong, D. Hoffmann, H. D. Nguyen, R. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11998.
- [43] A. W. Douglas, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 3465.
- [44] M. J. Lacey, C. G. Macdonald, A. Pross, J. S. Shannon, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 1421.
- [45] E. D. Skakovskii, A. I. Stankevich, L. Y. Tychinskaya, O. V. Shirokii, Y. P. Choban, V. L. Murashko, S. V. Rykov, *Russ J Gen Chem* **2004**, *74*, 1719.
- [46] P. Hrobárik, V. Hrobáriková, F. Meier, M. Repiský, S. Komorovský, M. Kaupp, *The journal of physical chemistry. A* **2011**, *115*, 5654.
- [47] Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613.
- [48] W. Clegg, B. Conway, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, L. Russo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 721.
- [49] D. B. Grotjahn, T. C. Pesch, J. Xin, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12368.
- [50] P. E. Hansen in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Hrsg.: G. A. Webb), Academic Press, London [etc.], **1986**, S. 105–234.
- [51] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, L. Diansheng, T. Shun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1386; b) M. von Pilgrim, M. Mondeshki, J. Klett, *Inorganics* **2017**, *5*, 39.
- [52] L. E. Gusel'nikov, Y. Polyakov, E. A. Volnina, N. S. Nametkin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *292*, 189.
- [53] a) X. Wu, D. C. Neckers, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6003; b) F. Koopmann, H. Frey, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3701.

Literaturverzeichnis

- [54] a) G. B. Ellison, P. C. Engelking, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2556; b) A. M. Oliveira, Y.-J. Lu, J. H. Lehman, P. B. Changala, J. H. Baraban, J. F. Stanton, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12939.
- [55] P. R. Schreiner, S.-J. Kim, H. F. Schaefer, P. von Ragué Schleyer, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 3716.
- [56] G. Ndebeka, S. Raynal, P. Caubere, R. A. Bartsch, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5394.
- [57] A. F. Holleman, *Anorganische Chemie*, 103. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2017**.
- [58] A. Sadoc, M. Body, C. Legein, M. Biswal, F. Fayon, X. Rocquefelte, F. Boucher, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 18539.
- [59] W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4120.
- [60] A. I. Ojeda-Amador, A. J. Martínez-Martínez, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9833.
- [61] P. Schmidt, L. Lochmann, B. Schneider, *Journal of Molecular Structure* **1971**, *9*, 403.
- [62] W. Man, A. Donev, F. H. Stillinger, M. T. Sullivan, W. B. Russel, D. Heeger, S. Inati, S. Torquato, P. M. Chaikin, *Physical review letters* **2005**, *94*, 198001.
- [63] H. Nishioka, M. Nishikawa, M. Katagi, H. Tsuchihashi, O. Muraoka, *Forensic Science International* **2005**, *153*, 125.
- [64] G. Ballmann, H. Elsen, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15736.
- [65] Z. K. Ismail, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Appl Spectrosc* **1973**, *27*, 93.
- [66] Ross S. D., *Inorganic infrared and Raman spectra*, **1972**.
- [67] J. I. Bryant, *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *40*, 3195.
- [68] M. G. Voronkov, V. K. Roman, E. A. Maletina, *Synthesis* **1982**, *1982*, 277.
- [69] G. A. Olah, L. Heiliger, X. Y. Li, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5991.
- [70] L. Birkofer, M. Franz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 470.
- [71] M. Kimura, K. Kajita, N. Onoda, S. Morosawa, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4887.
- [72] S. N. Borisov, M. G. Voronkov, É. I. Lukevits, *Organosilicon derivatives of phosphorus and sulfur Monographs in inorganic chemistry*, **1971**, Plenum Press, New York.
- [73] H. Yildirimyan, G. Gattow, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, *466*, 188.
- [74] R. Minkwitz, S. Schneider, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1998**, *53*, 849.
- [75] A. M. Khenkin, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6356.
- [76] Weidlein J., *Schwingungsfrequenzen*, **1981**.

Literaturverzeichnis

- [77] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 6. Aufl., Wiley-Blackwell, Oxford, **2008**.
- [78] D. L. Rousseau, R. E. Miller, G. E. Leroi, *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *48*, 3409.
- [79] E. RIEDEL, *ANORGANISCHE CHEMIE*, De Gruyter, [S.I.], **2022**.
- [80] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [81] F. H. SEUBOLD, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 156.
- [82] E. Weiss, H. Plass, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2947.
- [83] M. Atoji, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 4947.
- [84] D. B. Grotjahn, A. J. Apponi, M. A. Brewster, J. Xin, L. M. Ziurys, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2678.
- [85] H. Günther, *NMR-Spektroskopie. Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie; 49 Tabellen*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, **1992**.
- [86] Y. Song, Y. Yin, Q. Chen, A. Marchetti, X. Kong, *Magnetic resonance letters* **2023**, *3*, 150.
- [87] C. Naudin, J. L. Bruneel, M. Chami, B. Desbat, J. Grondin, J. C. Lassègues, L. Servant, *Journal of Power Sources* **2003**, *124*, 518.
- [88] T. J. van 't Erve, R. H. Rautiainen, L. W. Robertson, G. Luthe, *Environment international* **2010**, *36*, 835.
- [89] T. Shioiri, T. Aoyama, T. Snowden in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**.
- [90] L. D. Proctor, A. J. Warr, *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 884.
- [91] M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6553.
- [92] M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4506.
- [93] C. Nottingham, G. C. Lloyd - Jones*, B. Latli, C. Senanayake in *Organic Syntheses Based on Name Reactions* (Hrsg.: A. Hassner, C. Stumer), Elsevier, Burlington, **2002**, S. 374–402.
- [94] P. Huszthy, K. Lempert, G. Simig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1351.
- [95] a) Y. Wang, R. Lin, X. Wang, C. Liu, Y. Ahmed, Z. Huang, Z. Zhang, H. Li, M. Zhang, Y. Gao et al., *Nature communications* **2023**, *14*, 1819; b) J. Zhang, S. Wu, T. Liu, Z. Zhu, A. K.-Y. Jen, *Adv Funct Materials* **2019**, *29*.

Literaturverzeichnis

- [96] L. H. Rude, U. Filsø, V. D'Anna, A. Spyratou, B. Richter, S. Hino, O. Zavorotynska, M. Baricco, M. H. Sørby, B. C. Hauback et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 18185.
- [97] a) S. A. Fieldhouse, I. R. Peat, *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73*, 275; b) G. Ochoa, C. D. Pilgrim, J. Kerr, M. P. Augustine, W. H. Casey, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2019**, *244*, 173; c) R. A. Oliveira, *Magnetic resonance in chemistry : MRC* **2009**, *47*, 873.
- [98] R. J. Gillespie, J. S. Hartman, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 859.
- [99] J. Bates, A. Quist, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1975**, *31*, 1317.
- [100] V. Rajakumar, N. Krishnamurthy, V. Ramakrishnan, J. Kumar, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, *23*, 75.
- [101] J. B. Bates, *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 489.
- [102] D. W. Rogers, N. Matsunaga, A. A. Zavitsas, F. J. McLafferty, J. F. Liebman, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2373.
- [103] a) S. M. ALQaisi, K. J. Galat, M. Chai, D. G. Ray, P. L. Rinaldi, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12149; b) B. K. Collins, M. Clough Mastry, A. Ehnbohm, N. Bhuvanesh, M. B. Hall, J. A. Gladysz, *Chemistry - A European Journal* **2021**, *27*.
- [104] L. Zhao, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6852.
- [105] J.-H. Lee, M. D. Curtis, J. W. Kampf, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2136.
- [106] I. Kanesaka, K. Kawai, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1976**, *32*, 1443.
- [107] M. M. Suschtschinskij, H. Kriegsmann (Hrsg.) *Ramanspektren von molekülen und kristallen*, Heyden, Rheine, **1974**.
- [108] R. J. Batrice, J. McKinven, P. L. Arnold, M. S. Eisen, *Organometallics* **2015**, *34*, 4039.
- [109] C. Schade, W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *295*, c25-c28.
- [110] Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613.