

Synthese und Koordinationschemie guanidinatstabilisierter Diboranverbindungen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Arne Wagner
aus Göttingen

2015

Synthese und Koordinationschemie guanidinatstabilisierter Diboranverbindungen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Arne Wagner
aus Göttingen

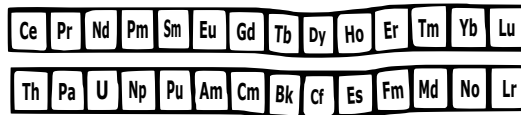
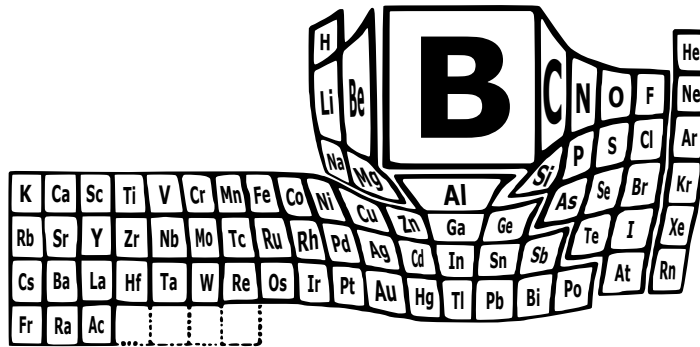
Tag der Disputation
24.07.2015

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel
Prof. Dr. Markus Enders

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2012 bis März 2015 unter der Anleitung von *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde von *Michael Richter*, *Jana Elias* und *Markus Frick* im Rahmen ihrer Anorganisch-Chemischen Forschungspraktika in der Arbeitsgruppe Himmel unter meiner Anleitung erhalten. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in den im Anhang dieser Arbeit genannten Formen veröffentlicht.

In der digitalen Version dieser Arbeit sind, sofern möglich, Literaturstellen und Kristallstrukturdaten durch *digitale Objektbezeichner* (DOI) auf die entsprechenden Zeitschriftseiten bzw. die Online-Einträge des *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) verlinkt.

Für meine Familie.



„Relationship of boron to the other elements“

– William Nunn Lipscomb, Jr.

(adaptiert aus: *J. Less-Common Met.* 1981, 82, 1–20)

DANKSAGUNG

Es ist mir eine große Freude an dieser Stelle all jenen danken zu können, die mich auf meinem Weg in den letzten Jahren begleitet und in verschiedenster Weise, sei es an vorderster Stelle oder versteckt hinter den Kulissen, zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Hans-Jörg Himmel*, der mir seit Beginn meiner Masterarbeit die Möglichkeit gegeben hat auf einem der interessantesten und abwechslungsreichsten Themengebiete seiner Arbeitsgruppe zu forschen. Besonders dafür, dass ich jederzeit meinen eigenen Ideen nachgehen und diese Arbeit ganz nach meinen Wünschen gestalten konnte, möchte ich mich herzlich bedanken. Diese Freiheit, die mir gewährte Unterstützung und die vielen Diskussionen haben mich in den letzten Jahren stets aufs Neue motiviert. Besonders bedanken möchte ich mich auch für die Möglichkeit mich auf vielen nationalen und internationalen Tagungen fortbilden zu können.

Herrn *Prof. Markus Enders* danke ich nicht nur für die Übernahme des Koreferates, sondern auch für seine Expertise und den persönlichen Einsatz bei den ^{103}Rh - und ^{11}B -VT-NMR-Experimenten.

An dieser Stelle möchte ich dem NMR-Service des Anorganisch-Chemischen Institutes, vertreten durch *Beate Termin* und *Prof. Markus Enders*, für die vielen ^{11}B -NMR-Messungen danken, ohne die dieses Dissertationsprojekt überhaupt nicht hätte funktionieren können.

Unserem Kristallographenteam *Ute Wild*, *Anna Lebkücher* und *Dr. Elisabeth Kaifer* danke ich für die Messungen meiner Kristalle und die Zeit, die sie auch in die weniger vielversprechenden Ansätze investiert haben. Ein großer Dank gilt *Lizzy* für das Lösen aller Strukturen, die in dieser Arbeit zu sehen sind.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen analytischen Einrichtungen und Werkstätten für die vielen, meist unsichtbaren, Beiträge zu dieser Arbeit. Besonders hervorheben möchte ich das MS-Labor von *Dr. Jürgen Gross* und den Einsatz von *Norbert Nieth*, der nicht nur in mühevoller Kleinarbeit die LIFDI-Experimente durchgeführt, sondern sich auch die Zeit genommen hat mir trotz der Beschränkungen durch das Diskettenlaufwerk die Daten stückchenweise in digitaler Form zukommen zu lassen.

Für seinen Einsatz und seine Ausdauer bei der Fertigstellung des Heidelberger Hochdrucklabors danke ich *Dr. Matthias Rudolph*, der mich auch bei meinen Hydrierungsversuchen unterstützt hat. Passend zum Thema möchte ich mich bei *Christian Sindlinger*, *Dr. Klaus Eichele* und *Prof. Lars Wesemann* für die Möglichkeit bedanken, Hochdruck-NMR-Messungen in Tübingen durchführen zu können. An dieser Stelle möchte ich mich bei *Tobias Wütz*, *Michael Luick* und *Christian Sindlinger* für die netten gemeinsamen Stunden und Tage in Tübingen und auf den Bortagungen, sowie für die herzliche Aufnahme unserer kleinen Heidelberger Fraktion in ihre große Tübinger Gemeinschaft bedanken.

Meinen drei Forschungspraktikanten *Michael Richter*, *Jana Elias* und *Markus Frick* danke ich für ihre Bemühungen, die Mithilfe und Ausdauer bei allen größeren und kleineren Projekten. Ohne ihre Unterstützung wäre diese Arbeit eine andere geworden. Besonders freue ich mich, zwei von den dreien nicht nur für den AK Himmel, sondern auch für die Borchemie gewonnen zu haben – Quote erfüllt!

Allen Mitstreitern der anfangs kleinen, aber stetig größer gewordenen „AK Himmel Borgruppe“ danke ich für den regen Informationsaustausch und die Möglichkeit manche Dinge aus einem anderen Blickwinkel betrachten zu können. Besonders möchte ich mich bei meinem Zimmergenossen *Sebastian Litters* bedanken, mit dem ich die schönen Zeiten bei den Borchemikertreffen, in Radziejowice und in Prag bei bester (musikalischer) Unterhaltung verbinde.

Alexandra Ziesak und *Hendrik Herrmann* danke ich für die angenehme Zeit und Atmosphäre im mit Abstand besten Labor des AK Himmel – ich hätte nie gedacht, dass wir einmal die Letztbesetzung des Bunsensaallabors sein könnten und mit uns eine Ära zu Ende geht. Ein Extra-Dank gilt *Hendrik* für seinen, mittlerweile institutsbekanntem, Pulverservice inklusive Probenvorbereitung.

Keine Arbeit ist frei von Fehlern und auch in dieser wird sich wahrscheinlich noch der ein oder andere finden lassen...vielen Dank an meine Korrekturleser *Sven Wiesner*, *Sebastian Litters* und *Vika Vitske* dafür, dass es nicht mehr ganz so viele sind. Jeder der diese Arbeit liest hat ihnen wahrscheinlich mehr zu verdanken als ich, denn ohne sie würde jedes Kapitel vermutlich aus maximal drei Hauptsätzen und sechzig Fußnoten bestehen. *Sven* möchte ich an dieser Stelle noch dafür danken, dass er in den letzten Jahren als meine primäre Anlaufstelle für die Kontrolle von Abstracts, Postern und Ähnlichem herhalten musste.

Karin Gissmann möchte ich für ihre Hilfe bei den kompliziertesten Problemen danken, mit denen ich im Laufe meiner Doktorarbeit zu kämpfen hatte. Besonders an den Reisekostenabrechnungen und dem „Après-Skiseminar“ Hin und Her wäre ich ohne ihre Hilfe verzweifelt.

Allen *Mitgliedern und Ehemaligen* AK Himmel danke ich für die schöne und abwechslungsreiche Zeit an der Uni und natürlich besonders für die Unternehmungen außerhalb des Labors, sei es „Lasersicherheitstag“, Wurstmarkt, unsere Teilnahmen bei Fuß- und Volleyballturnieren, Kino, Risiko, oder einfach nur das gesellige Beisammensein im und vor dem Kaffeezimmer.

Allen Freunden, die das Leben in Heidelberg über die Jahre zu einer so schönen Zeit gemacht haben möchte ich ebenfalls danken, besonders *Benny* und *Rada* für die Freundschaft und die vielen Dinge jenseits der Chemie. Vielen Dank auch an den *Freitags-Semestertreff* (besonders *Alex*, *Hendrik* und *Ben*), der die Arbeitswochen immer gut abgerundet hat. Ein Dank auch an meine *Mitbewohner*, die mich in der letzten Phase dieser Arbeit nicht oft zu Gesicht bekommen haben und besonders *Uli* für das nette Zusammenwohnen in den letzten Jahren.

Meinen Eltern und meiner Schwester danke ich für ihre Anteilnahme und ihren großen Rückhalt, auf den ich mich nun schon so viele Jahre immer und ohne Einschränkung verlassen konnte. Ohne sie wäre das hier nicht möglich gewesen, weshalb ich ihnen diese Arbeit widme.

Mein letzter Dank gebührt *Vika* für all die großen und die kleinen Dinge, mit denen sie mein Leben in den letzten Jahren bereichert und verschönert hat und die ich schon allein aus Platzgründen gar nicht aufzählen kann. Danke dafür, dass du immer für mich da warst und mir so viel Rückhalt – nicht nur für diese Arbeit – gegeben hast!

KURZZUSAMMENFASSUNG

Bedingt durch die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten basenstabilisierter Borverbindungen als Wasserstoffspeicher- und Transferreagenzien hat das Interesse an diesen Verbindungen in jüngerer Vergangenheit deutlich zugenommen. Zusätzlich wird dieses durch die isoelektronische Beziehung zwischen basenstabilisierten Boranen und Alkanen verstärkt, welche erlaubt diese Verbindungen als Modellsysteme für C–H-Aktivierungsprozesse heranzuziehen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Charakterisierung und Koordinationschemie basenstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen, wobei als stabilisierende Lewisbasen hauptsächlich bizyklische Guanidine verwendet werden. Ausgehend von kommerziell erhältlichen Boranverbindungen wurden zunächst experimentelle und quantenchemische Studien zur Synthese basenstabilisierter Borane und Monochlorborane durchgeführt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden anschließend in weiteren Versuchen auf ihre Eignung als Vorläuferverbindungen für die Darstellung neuer und bekannter basenstabilisierter Diborane hin untersucht. Bei Verwendung des bizyklischen Guanidins hppH als Lewisbase lässt sich durch eine Reaktionssequenz aus einer thermischen N–B- und Übergangsmetallkatalysierten B–B-Dehydrokupplungsreaktion die Verbindung $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ herstellen. Auf Basis von Vergiftungs- und Mikrofiltrationsexperimenten konnten neue Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus der bislang nahezu einmaligen B–B-Homokupplung gewonnen und neue aktive Präkatalysatoren für diese Reaktion gefunden werden.

Ausgehend von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ war es möglich durch dessen Umsetzung mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen des frühen und späten d-Blocks eine Vielzahl neuer Koordinationsverbindungen darzustellen und zu charakterisieren. Hierbei zeigen sich im Zuge der Komplexbildung je nach Metallfragment deutlich verschiedene spektroskopische und strukturelle Parameter für den koordinierten Diboranliganden. Diese Beobachtungen konnten durch einen kombinierten experimentellen und quantenchemischen Ansatz erklärt werden und als deren Ursache die unterschiedlichen Beiträge der B–B- bzw. der B–H-Bindungen an der Ligand-Metall-Wechselwirkung identifiziert werden, welche je nach koordiniertem Metallfragment unterschiedlich groß sind. Diese Arbeit liefert somit neue detaillierte Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetallen und der Verbindungsklasse der basenstabilisierten Diborane, welche zur Entwicklung neuer selektiver Folgereaktionen genutzt werden können.

ABSTRACT

Due to their possible application in the storage and transfer of hydrogen, base-stabilised boranes and diboranes have received considerable scientific interest over the last years. This interest is further amplified by the fact that base-stabilised boranes are isoelectronic to hydrocarbons, hence they can be used as model systems in the study of C–H-activation processes.

This thesis focuses on the synthesis, characterisation and the coordination chemistry of base-stabilised diborane(4) compounds that feature bicyclic guanidines as stabilising bases. Starting from available borane sources, initial experimental and computational studies have been conducted to investigate the base exchange reaction that yields a variety of base-stabilised boranes and monochloroboranes. In subsequent experiments, these compounds were studied for their potential applicability in the synthesis of known and novel diboranes. By utilising the bicyclic guanidine hppH as Lewis base, subsequent thermal N–B- and catalytic B–B-dehydrocoupling leads to the base-stabilised diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Based on poisoning and microfiltration experiments, new insights on the mechanism of the almost unprecedented B–B-coupling reaction were obtained and several new active precatalysts for this transformation were discovered.

Starting from $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, various novel coordination compounds have been synthesised and characterised by using different transition-metal precursors of the early and late d-block. Interestingly, the diborane ligand in these complexes exhibits very different structural and spectroscopic parameters upon coordination of different transition metal fragments. This behaviour was studied in detail in a combined experimental and computational approach and the differences were found to originate from different degrees of contribution of the B–B- and B–H-bonds to the overall ligand-metal bonding interaction. The present work provides new insights into the bonding interactions between transition metal fragments and base-stabilised diboranes which may lead to the development of new selective reactions involving base-stabilised diboranes.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1	Motivation und Zielsetzung	2
1.2	Boran- und Diboranverbindungen	3
1.2.1	Stabilisierung von Boranen durch Lewisbasen	5
1.2.2	Aufbau von Borverbindungen mit elektronenpräzisen B–B-Bindungen . .	10
1.3	Übergangsmetallverbindungen des Bors	20
1.3.1	Koordinationsverbindungen von Borhydriden	22
2	Ergebnisse und Diskussion	27
2.1	Untersuchungen zur Synthese basenstabilisierter Diborane	28
2.1.1	Die Chemie basenstabilisierter Borverbindungen	29
2.1.2	Dehydrokupplungsreaktionen von Guanidinboranen	39
2.1.3	Untersuchungen zur B–B-Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$	45
2.1.4	Versuche zur Dehydrierung und Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$	59
2.1.5	Weitere Untersuchungen zur Derivatisierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$	67
2.2	Die Koordinationschemie von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$	74
2.2.1	Photochemische Reaktionen mit Carbonylverbindungen	74
2.2.2	Koordinationsverbindungen des Rhodiums und Iridiums	88
2.2.3	Umsetzungen mit Cu(I)-Verbindungen und weitere Syntheseversuche . . .	111
2.3	Bindungsverhältnisse in Metallkomplexen basenstabilisierter Diborane	117
2.3.1	Spektroskopische Parameter und qualitative Molekülorbitaltheorie	117
2.3.2	Quantifizierung der Bindungswechselwirkungen	125
3	Zusammenfassung	141
4	Experimenteller Teil	145
4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	146
4.2	Analytische Methoden	147
4.3	Synthesevorschriften	150
4.3.1	Synthesen von basenstabilisierten Boranen	150
4.3.2	Übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplungsreaktionen	153
4.3.3	Hydrierungsversuche von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$	156
4.3.4	Synthesen basenstabilisierter Halogenborane und Reduktionsversuche . .	158
4.3.5	Synthese basenstabilisierter Borenumkationen	163
4.3.6	Koordinationsverbindungen des $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$	165
4.4	Verwendete quantenchemische Methoden und Programme	181

4.5 Die optimale Überlagerung von Molekülstrukturen	184
4.5.1 Der Kabsch-Algorithmus	184
4.5.2 Implementierung und Visualisierung der Ergebnisse	186
5 Literaturverzeichnis	189
A Anhänge	207
A.1 Abkürzungsverzeichnis	208
A.2 Symbolverzeichnis	209
A.3 Verbindungsverzeichnis	210
A.4 Kristallstrukturdaten	211
A.5 Spektroskopische Eigenschaften von Diborankomplexen	217
A.6 Strukturelle Parameter von Diborankomplexen	218
Liste wissenschaftlicher Beiträge	219
Eidesstattliche Versicherung	221

1

EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND

*D*ieses Kapitel gibt nach einer kurzen Einleitung zu Motivation und Zielsetzung der vorliegenden Dissertation einen Überblick über Hintergründe und aktuelle Aspekte ausgewählter Forschungsgebiete, welche für diese Arbeit relevant sind. Diese umfassen die Chemie basenstabilisierter Borane und Diborane, die Eigenschaften von bizyklischen Guanidinen und die Übergangsmetallverbindungen des Bors.

Inhalt des Kapitels

1.1	Motivation und Zielsetzung	2
1.2	Boran- und Diboranverbindungen	3
1.2.1	Stabilisierung von Boranen durch Lewisbasen	5
1.2.2	Aufbau von Borverbindungen mit elektronenpräzisen B–B-Bindungen . . .	10
1.3	Übergangsmetallverbindungen des Bors	20
1.3.1	Koordinationsverbindungen von Borhydriden	22

1.1 Motivation und Zielsetzung

Obwohl sie bereits seit vielen Jahren bekannt sind, haben basenstabilisierte Borane in jüngerer Vergangenheit neue Beachtung erfahren, die von ihren vielseitigen potentiellen Anwendungsgebieten herrührt. Im Zuge der Bestrebungen Energieerzeugung und -speicherung effizienter und vor allem umweltfreundlicher zu gestalten, ist als möglicher Energieträger der Zukunft Wasserstoff in den Fokus gerückt. Dieser ist auf der Erde nach menschlichem Ermessen zwar unbegrenzt vorhanden und auf vielfältige Weise herstellbar, jedoch sind abgesehen von seiner Verflüssigung bei hohen Drücken keine nennenswerten Speichertechniken verfügbar, die eine hohe Kapazität, einen sicheren Transport und eine risikoarme Handhabung ermöglichen. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Nutzung von Wasserstoff, welcher in Brennstoffzellen zur Energiegewinnung eingesetzt werden kann, ist seine chemische Speicherung. Unter Berücksichtigung von Molekulargewicht und der Menge an freisetzbarem Wasserstoff sind Aminborane, im Besonderen die Stammverbindung Amminboran ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$), ins Zentrum der Forschung gerückt. Da jedoch bei der Wasserstofffreisetzung aus Amminboran stabile oligomere und polymere Verbindungen entstehen, ist eine Rückreaktion bislang schwierig und erfordert daher vermutlich einen Übergang zu funktionalisierten Verbindungen. Die erwähnten Oligomere und Polymere sind allerdings für die Synthese von anorganischen Materialien interessant und könnten bei Verwendung geeigneter Ausgangsverbindungen beispielsweise zu chiralen Polyaminboranen führen, die als enantioselektive polymere Wasserstofftransferreagenzien eingesetzt werden könnten.

Neben der H_2 -Speicherung sind Addukte von Boran- und Diboranverbindungen mit Lewisbasen der 15. Gruppe von großem Interesse, da sie isoelektronisch zu Alkanen sind. Diese Beziehung erlaubt es Koordinationsverbindungen von Boranen als Modelle für die sehr labilen Alkankomplexe, welche wichtige Zwischenstufen in C–H- und C–C-Aktivierungsprozessen darstellen, zu untersuchen. Durch die große Bedeutung übergangsmetallkatalysierter Kupplungsreaktionen in der organischen Synthese ist ein umfassendes Verständnis von Bindungsaktivierungsprozessen von hohem Interesse. Da die B–H- im Vergleich zur C–H-Bindung eine inverse Bindungspolarität aufweist, sollte sich besonders die Beteiligung der B–B-Bindung an koordinativen Wechselwirkungen von Diboranen mit Übergangsmetallen gut mit C–C-Aktivierungen vergleichen lassen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Chemie basenstabilisierter Boran- und Diboranverbindungen, in denen Borane durch bityklische Guanidine stabilisiert werden. Neben grundlegenden Untersuchungen zu N–B- und B–B-Dehydrokupplungsreaktionen, sowie Möglichkeiten guanidinstabilisierte Diborane synthetisch zu modifizieren, liegt der Schwerpunkt dieser Dissertation auf der Koordinationschemie basenstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen, welche in einem kombinierten experimentellen und theoretischen Ansatz systematisch untersucht werden sollen. Die so erhaltenen Ergebnisse sollen grundlegende Beiträge zum Verständnis von koordinativen Wechselwirkungen in Diborankomplexen leisten.

1.2 Boran- und Diboranverbindungen

Basenstabilisierte Borane und Diborane, deren Synthese und Reaktivität im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden, leiten sich formal von den beiden Borhydriden BH_3 und B_2H_4 ab, die bereits seit vielen Jahren erforscht werden. Das kleinste neutrale Borhydrid mit der Verhältnisformel BH_3 ist hierbei die Stammverbindung der Stoffklasse der Borane, welche im Folgenden kurz vorgestellt wird.

Die genaue Konstitution von BH_3 war für lange Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen, wobei frühe schwingungsspektroskopische Untersuchungen bereits das Vorliegen von verschiedenen Arten von B–H-Bindungen zeigen konnten, welche terminalen und verbrückenden Bindungsmodi zugeordnet wurden.^[1–4] Jedoch konnte die Molekülstruktur erst mit der Etablierung der Kristallstrukturanalyse eindeutig aufgeklärt werden, welche zeigt, dass BH_3 dimerisiert vorliegt.^[5] Das B_2H_6 -Molekül, welches durch seine zwei Bor- und sechs Wasserstoffatome als Diboran(6) bezeichnet wird, lässt sich nicht durch herkömmliche Lewisformeln unter ausschließlicher Verwendung von Zweizentren-Zweielektronenbindungen beschreiben. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass jedes Boratom nur drei Valenzelektronen besitzt, welche es zur Ausbildung von chemischen Bindungen nutzen kann. Für ein isoliertes BH_3 -Molekül würde sich so ein System mit lediglich sechs Valenzelektronen ergeben, welches keine Edelgaskonfiguration für alle beteiligten Elemente erreichen kann. Dieser „Elektronenmangel“,¹ der in vielen Borverbindungen vorkommt, führt im Vergleich zu den meisten anderen Hauptgruppenelementen zur Ausbildung von ungewöhnlichen Strukturmotiven mit vergleichsweise komplexen Bindungssituationen. Um diese zu erklären, wurde das Konzept von Dreizentren-Zweielektronenbindungen entwickelt, welche eine MO-theoretische² Beschreibung durch die erweiterte Hückelmethode ermöglicht.^[6–11] Bei der Beschreibung der elektronischen Struktur von Boranen wird hierbei zwischen Zweizentren-Zweielektronenbindungen und Dreizentren-Zweielektronenbindungen unterschieden, wobei letztere im Falle der B–B–B-Dreizentrenbindungen, wie in Abbildung 1.1 gezeigt, bedingt durch die Überlappung der an den Bindungen beteiligten Orbitale in offene und

[1] S. H. Bauer, *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 43–75.

[2] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 614–615.

[3] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 894–902.

[4] G. Süß-Fink, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 90–100.

[5] H. W. Smith, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1060–1064.

[6] W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 985–988.

[7] W. H. Eberhardt *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989–1001.

[8] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1033–1036.

[9] R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 212–217.

[10] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2872–2883.

[11] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179–2189.

¹ Die Bezeichnung „Elektronenmangel“ für Moleküle mit niedriger Elektronenzahl ist irreführend, da die Verbindungen lediglich für die Erfüllung der Oktettregel mit ausschließlich elektronenpräzisen Bindungen nicht genug Elektronen besitzen. Unter Verwendung von Mehrzentrenbindungen handelt es sich jedoch um elektronisch abgesättigte Systeme.

² Verwendete Abkürzungen und Symbole sind entweder direkt im Text oder im Anhang dieser Arbeit erläutert.

geschlossene Dreizentrenbindungen unterteilt werden.^[12–17] Die an den Bindungswechselwir-

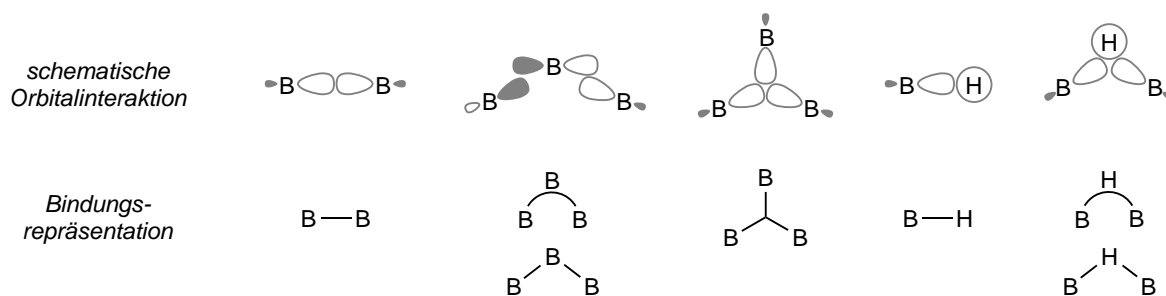


Abbildung 1.1. Schematische Orbitalwechselwirkungen in Boranen (oben) und deren Darstellung durch Bindungsstriche zur strukturellen Beschreibung (unten). Von links nach rechts sind die elektronenpräzise B–B-Zweizentrenbindung, die offene und die geschlossene B–B–B-Dreizentrenbindung, die elektronenpräzise B–H-Zweizentrenbindung und die B–H–B-Dreizentrenbindung gezeigt. In neueren Arbeiten werden auch bei Dreizentrenbindungen an Stelle der Halbkreise häufig Bindungsstriche zur Wiedergabe der Konnektivität genutzt, welche auch im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendet werden.

kungen in Boranen beteiligten Orbitale sind die 1s- und 2p-Orbitale, sowie die durch Linearkombinationen aus ihnen gebildeten Hybridorbitale. Im Fall des im linken Teil von Abbildung 1.2 gezeigten Diboran(6) ist es den beiden BH_3 -Fragmenten möglich, sich durch die Ausbildung von zwei Dreizentren B–H–B-Bindungen gegenseitig zu stabilisieren.^[18] Das daraus resultierende D_{2h} -symmetrische Molekül ist isostrukturell zu den beiden schwereren Homologen Diellan(6)^[19] und Digallan(6)^[20,21] und besitzt einen relativ kurzen B–B-Abstand, der mit ca. 1.76 Å im Bereich einer elektronenpräzisen B–B-Einfachbindung liegt. Diboran(6), welches schon früh in

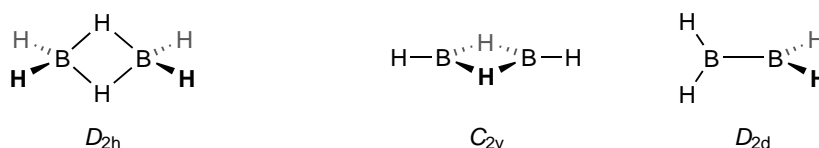


Abbildung 1.2. Molekülstrukturen von Diboran(6) (links) und Diboran(4) (rechts). Für Diboran(4) sind die zwei energetisch niedrigsten Isomere dargestellt, wobei die durch zwei Wasserstoffatome verbrückte C_{2v} -symmetrische Struktur das globale Energieminimum von B_2H_4 ist.

Hydroborierungsreaktionen eingesetzt wurde, wird hauptsächlich aus Borhalogeniden dargestellt und ist eine vergleichsweise stabile Verbindung in der beide Boratome in der Oxidationsstufe +III vorliegen.^[22,23] Im Gegensatz dazu liegen im instabilen Diboran(4), welches formal durch

^[12] M. E. O'Neill, K. Wade, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 461–464.

^[13] W. W. Porterfield *et al.*, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2914–2919.

^[14] W. W. Porterfield *et al.*, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2919–2923.

^[15] W. W. Porterfield *et al.*, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2923–2927.

^[16] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, *10*, 685–768.

^[17] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047–1055.

^[18] P. Laszlo, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2151–2152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2071–2072.

^[19] L. Andrews, X. Wang, *Science* **2003**, *299*, 2049–2052.

^[20] A. J. Downs *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1936–1937.

^[21] C. R. Pulham *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149–5162.

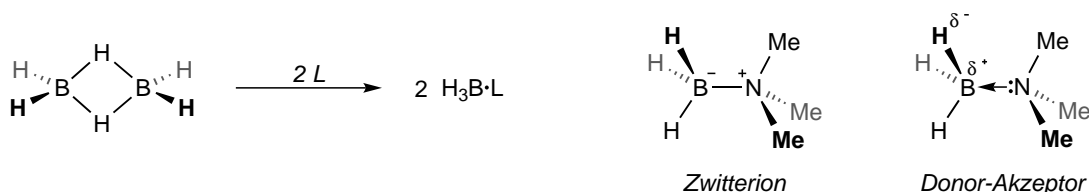
^[22] B. M. Mikhailov, *Russ. Chem. Rev.* **1962**, *31*, 207–224.

^[23] G. Zweifel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 183–189.

Abspaltung von H_2 aus B_2H_6 erhalten wird, die beiden Boratome in der Oxidationsstufe +II vor. Photoionisations- und massenspektrometrische Experimente legen in Kombination mit quantenchemischen Untersuchungen für diese Verbindung einen C_{2v} -symmetrischen Grundzustand mit B–H–B-Bindungen nahe, wobei das B_2H_4 -Molekül im energetisch nächst höheren Zustand³ eine elektronenpräzise B–B-Bindung aufweist.^[24–27] Die Tatsache, dass in kleineren Boranen häufig zu wenige Elektronen für den Aufbau stabiler molekularer Verbindungen verfügbar sind, führt bei Borverbindungen häufig zur Ausbildung von Clustern, welche sich in Stabilität und Reaktivität häufig deutlich von anderen Borverbindungen unterscheiden.^[12,28–32] In Gegenwart von Elektronendonoren ist es jedoch möglich kleinere Borane durch die Ausbildung von Lewisaddukten zu stabilisieren.^[33]

1.2.1 Stabilisierung von Boranen durch Lewisbasen

Die einfachsten Borverbindungen, welche als basenstabilisierte Borane bezeichnet werden können, sind die in Schema 1.1 gezeigten Addukte von Gruppe-15- und Gruppe-16-Donoren an BH_3 , welche beispielsweise durch eine Reaktion der Lewisbasen mit B_2H_6 erhalten werden können.⁴ Diese Verbindungen vom Typ $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ (L = Lewisbase) lassen sich, wie im rechten Teil von



Schema 1.1. Eine der möglichen Reaktionen zur Synthese basenstabilisierter Borane durch die Spaltung von B_2H_6 durch Lewisbasen (links). Mögliche Beschreibung der gebildeten $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ -Verbindungen (L = NMe_3) durch eine zwitterionische oder eine dative Formulierung der N–B-Bindung (rechts).

Schema 1.1 zu sehen, auf verschiedene Weisen beschreiben. Entweder kann ein zwitterionisches System mit einer positiven und einer negativen Formalladung an der Lewisbase und am Boratom oder ein ladungsfreies Molekül mit einem Pfeil, welcher die Donierung von Elektronendichte

^[24] B. Rušćić *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4576–4581.

^[25] M. A. Vincent, H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5677–5680.

^[26] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1053–1057.

^[27] J. F. Stanton *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1211–1216.

^[28] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.

^[29] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446–452.

^[30] J. Plešek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269–278.

^[31] A. K. Saxena *et al.*, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2421–2462.

^[32] L. Cerdán *et al.*, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–7.

^[33] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.

³ Die Energiedifferenz zum D_{2d} -symmetrischen Isomer wurde in verschiedenen quantenchemischen Studien auf Werte im Bereich von wenigen kJ mol^{-1} berechnet.

⁴ Reaktionsschemata in dieser Arbeit entsprechen nicht in allen Fällen stöchiometrischen Reaktionen und geben lediglich den Verlauf der Umsetzung ohne einen Anspruch auf mechanistische Genauigkeit wieder. Auf die Angabe von Nebenprodukten und den Ausgleich von Stöchiometrien wird zum Teil verzichtet.

eines freien Elektronenpaares der Lewisbase an das lewissaure Boratom wiedergibt, formuliert werden. Aufgrund der Tatsache, dass die negativen Partialladungen eher an der Lewisbase und den hydridischen Wasserstoffatomen lokalisiert sind, was in Einklang mit den reduzierenden Eigenschaften von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ -Molekülen ist, scheint die dative Bindungsbeschreibung und die Bezeichnung solcher Verbindungen unter Verwendung des Präfix „basenstabilisiert“ gerechtfertigt und wird daher im Rahmen dieser Arbeit für $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ und ähnliche Verbindungen verwendet.^[34] Es soll an dieser Stelle jedoch angemerkt werden, dass das Konzept der Beschreibung von Molekülen als basenstabilisierte Verbindungen nicht unumstritten ist und insbesondere die Verwendung von Bindungspfeilen in Strukturformeln erst kürzlich erneut kontrovers diskutiert wurde.^[35–37] Grundsätzlich ist es für viele Moleküle schwierig, eine adäquate Beschreibung durch klassische Lewisstrukturen unter Berücksichtigung der Oktettregel zu finden, welche sowohl die Ladungsverhältnisse, als auch den Bezug zu möglichen Stammverbindungen und gegebenenfalls zur Synthese⁵ der Verbindungen korrekt beschreibt. Diese Problematik, welche aus der großen Einfachheit von Lewisformeln zur Beschreibung der chemischen Bindung resultiert, führt naturgemäß zu Fällen, in denen eine Formulierung durch Bindungspfeile besser als durch eine klassische Lewisformel ist. Da sich diese Dissertation mit basenstabilisierten Diboranen beschäftigt, soll an dieser Stelle kurz auf diese Verbindungen vorgegriffen und ihre Nomenklatur erläutert werden. Informationen zur Synthese und Eigenschaften dieser Verbindungen finden sich in den im Anschluss folgenden Unterabschnitten.

In Anbetracht der Tatsache, dass in Lewisaddukten von Diboranen wie $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ ein Basenaustausch am B_2H_4 -Kern möglich ist und die Synthese durch eine Reaktion der Lewisbasen mit höheren Boranen, wie Tetraboran(10), erfolgt, können diese Moleküle als basenstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen bezeichnet werden. Das im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendete $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ verhält sich isolobal zu $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ (s. Abschnitt 2.3 für eine ausführlichere Beschreibung der Beziehung zwischen den beiden Molekülen) und weist eine sehr ähnliche Reaktivität auf. Aufgrund dieser Gemeinsamkeiten wird $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ daher ebenfalls als basenstabilisiertes Diboran(4) bezeichnet. Da dieses über eine B–B-Dehydrokupplung aus $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ dargestellt wird, wird letzteres in Analogie als basenstabilisiertes Diboran(6) bezeichnet.⁶

Basenstabilisierte Borane zeichnen sich durch eine vielseitige Reaktivität aus und haben innerhalb der letzten Jahre ein bemerkenswertes Interesse auf sich gezogen, was sich in erster

^[34] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.

^[35] D. Himmel *et al.*, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378–382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374.

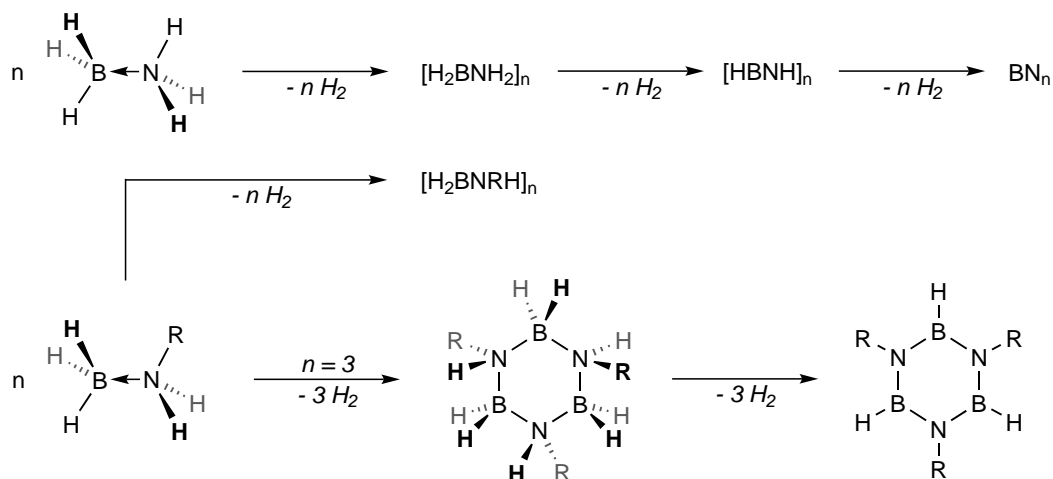
^[36] G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152–6158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.

^[37] D. Himmel *et al.*, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6159–6160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047–6048.

⁵ Durch die Verwendung von Pfeilen wird in der Regel eine schwächere polarere Bindung im Vergleich zur alternativen Beschreibung mit kovalenten Bindungen impliziert. In der Adduktbildung von Lewisbasen mit B_2H_6 wird dies sowohl in der Synthese, als auch in der Reaktivität von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ deutlich, da ein Austausch der Lewisbase vergleichsweise leicht möglich ist und die Bindung zwischen Lewisbase und BH_3 -Gruppe heterolytisch gespalten wird.

⁶ Bei der alleinigen Betrachtung seiner Molekülstruktur, müsste $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ als Diboran(6)-Verbindung ohne das Präfix „basenstabilisiert“ bezeichnet werden, da hier im Vergleich zur Stammverbindung B_2H_6 zwei Guanidinatliganden die Rolle der verbrückenden Hydride einnehmen. Aus Gründen der Einheitlichkeit und durch seine Beziehung zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ wird auch diese Verbindung mit dem Zusatz „basenstabilisiert“ bezeichnet.

Linie auf ihre potentielle Eignung als Speichermedium für elementaren Wasserstoff zurückführen lässt. Insbesondere sind Boran-Stickstoffverbindungen, welche protische N–H- und hydridische B–H-Wasserstoffatome in 1,2-Position zueinander besitzen, aufgrund ihres hohen Gewichtsanteils an freisetzbarem Wasserstoff von Interesse.^[38–40] In Schema 1.2 sind ausgehend von Amminboran ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$, 19.6 wt.% H_2), welches eine der am besten untersuchten Verbindungen in Bezug auf N–B-Dehydrokupplungsreaktionen ist, die Dehydrierungsschritte zusammengefasst. Obwohl die thermische und übergangsmetallkatalysierte Dehydrierung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$



Schema 1.2. Vollständige thermische bzw. katalytische Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ unter sukzessiver Abspaltung von drei Äquivalenten Wasserstoff pro Amminboranmolekül (oben). Verschiedene Reaktionsprodukte der N–B-Dehydrokupplung von Aminoboranen, welche durch thermische und katalytische Kontrolle zur Synthese polymerer bzw. zyklischer Verbindungen verwendet werden können (unten).

und ähnlichen Verbindungen sehr gut untersucht wurde,^[41–47] ist das Problem der erneuten Hydrierung, welche eine reversible H_2 -Speicherung ermöglichen würde, der dabei entstandenen Kupplungsprodukte bislang noch nicht zufriedenstellend gelöst worden.^[48–52] Dies ist auf die äußerst hohe thermodynamische Stabilität der im Zuge der Wasserstoffabgabe gebildeten oligomeren und polymeren Verbindungen zurückzuführen.^[53,54] Unter der Verwendung von heterozyklischen Systemen oder durch einen Wechsel von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ auf primäre und sekun-

[38] C. W. Hamilton *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 38, 279–293.

[39] A. Staubitz *et al.*, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4023–4078.

[40] A. Staubitz *et al.*, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4079–4124.

[41] S. R. Daly *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7254–7255.

[42] R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5629–5641.

[43] M. Rosello-Merino *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10910–10913.

[44] V. Butera *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5967–5976.

[45] S. Pandey *et al.*, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 8242–8249.

[46] P. Bellham, Dissertation, *University of Bath*, **2014**.

[47] H. A. Kalviri *et al.*, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 618–624.

[48] B. L. Davis *et al.*, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6944–6948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6812–6816.

[49] A. D. Sutton *et al.*, *Science* **2011**, 331, 1426–1429.

[50] E. M. Leitao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16805–16816.

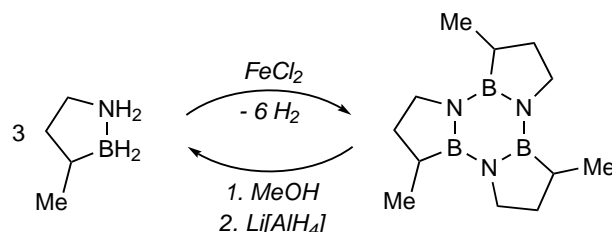
[51] O. T. Summerscales, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10075–10084.

[52] E. M. Leitao, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2199–2205.

[53] L. H. Rude *et al.*, *Phys. Status Solidi A* **2011**, 208, 1754–1773.

[54] W. J. Shaw *et al.*, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7603–7606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7493–7496.

däre Aminoborane lässt sich dieser Nachteil auf Kosten des verfügbaren H₂-Gewichtsanteils beheben.^[55–58] Durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen und die Wahl des eingesetzten Präkatalysators lassen sich, wie in Schema 1.2 gezeigt, ausgehend von primären Aminoborane sowohl zyklische Dehydrokupplungsprodukte, als auch Polymere darstellen. Die Gruppe von Liu konnte hierbei das in Schema 1.3 gezeigte Einzelkomponentensystem zur reversiblen H₂-Speicherung entwickeln.^[59,60] Die Rückreaktion erfolgt hierbei durch eine schrittweise Umsetzung des trimerisierten Reaktionsprodukts mit Methanol und Li[AlH₄].



Schema 1.3. Reversible H₂-Speicherung von Liu und Mitarbeitern unter Trimerisierung einer zyklischen N-B-Verbindung, welche anschließend durch stufenweise Protonierung und Hydridaddition regeneriert werden kann.

Obwohl die Bildung von oligomeren und polymeren Verbindungen bei der Dehydrokupplung von Amminboran und Aminoborane mit Blick auf die Wasserstoffspeicherung problematisch ist, sind diese Reaktionsprodukte auf der anderen Seite für die anorganische Polymerchemie und als Vorläuferverbindungen für Keramiken von Interesse.^[61–63] Durch verbesserte Syntheseführungen wären hierbei neue Funktionsmaterialien denkbar, welche ihrerseits als Wasserstoffübertragungsreagenzien eingesetzt werden könnten. Grundsätzlich sind für die effiziente Darstellung neuer Materialien und für eine Optimierung der wasserstoffabgebenden bzw. -aufnehmenden Reaktion in der reversiblen H₂-Speicherung genaue Kenntnisse der zugrundeliegenden Mechanismen auf molekularer Ebene notwendig. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass diese Reaktionen Übergangsmetallkatalysiert ablaufen, ist somit ein möglichst exaktes Verständnis von der Substratwechselwirkung mit den Metallverbindungen erforderlich. Beispielsweise lassen sich durch die Isolation von Zwischenstufen bei der Dehydrokupplung von Phosphinboranen und -silanen Rückschlüsse auf den genauen Reaktionsablauf auf molekularer Ebene ziehen, was in Kombination mit quantenchemischen Untersuchungen die Entwicklung neuer und verbesserter

^[55] C. J. Wallis *et al.*, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3706–3708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3646–3648.

^[56] C. Y. Tang *et al.*, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8096–8098.

^[57] H. Helten *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4665–4680.

^[58] H. Helten *et al.*, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 455–458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 437–440.

^[59] P. G. Campbell *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3289–3291.

^[60] W. Luo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19326–19329.

^[61] P. J. Fazen *et al.*, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1942–1956.

^[62] A. Staubitz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332–13345.

^[63] C. Thoms *et al.*, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5254–5259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5150–5154.

katalytischer Systeme ermöglicht.^[47,64–68]

Neben den vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten von basenstabilisierten Boranen mit Gruppe-15-Lewisbasen, sind diese Verbindungen zusätzlich interessant, da sie isoelektronisch zu Kohlenwasserstoffen sind. Angesichts des Stellenwerts der übergangsmetallkatalysierten C–H-Aktivierung und -Funktionalisierung sind hierbei genaue Erkenntnisse der Wechselwirkungen in diesen Koordinationsverbindungen von großer Bedeutung.^[69,70] Die direkte Untersuchung von Alkanenkomplexen ist jedoch vergleichsweise schwierig, da diese sehr instabil sind und eine präparative Herstellung im Regelfall durch Festphasensynthesen bei tiefen Temperaturen erfolgen muss.^[71–73] Durch die Untersuchung der Wechselwirkungen von basenstabilisierten Boranen und Diboranen mit Übergangsmetallverbindungen können somit Rückschlüsse auf C–H- und C–C-Aktivierungen gezogen werden, welche zum Verständnis bekannter Aktivierungsprozesse und zur Entwicklung neuer selektiver Reaktionen beitragen können.^[74] Da B–H- im Vergleich zu C–H-Bindungen eine inverse Bindungspolarisation aufweisen, sind durch den hydridischen Charakter der Wasserstoffatome die Gruppe-13-Verbindungen die besseren Elektronendonoren, was die höhere Stabilität der entsprechenden Übergangsmetallkomplexe erklärt. Aus diesem Grund unterscheiden sich jedoch die koordinativen Wechselwirkungen in Alkan- bzw. Boran-Komplexen in ihrer Stärke, weshalb B–H- und C–H-Wechselwirkungen mit Übergangsmetallen jedoch nur begrenzt miteinander vergleichbar sind.

Da basenstabilisierte Diborane ebenfalls isoelektronisch zu Alkanen sind und eine unpolare elektronenpräzise B–B-Bindung besitzen, sind diese Verbindungen potentiell sehr gute Modelle für C–C-Aktivierungsreaktionen. Auf Diboranverbindungen, in denen die B–B-Bindung durch eine solche Zweizentren-Zweielektronen-Wechselwirkung beschrieben werden kann, wird daher nun im Folgenden eingegangen.

^[64] S. M. Jackson *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2966–2972.

^[65] A. P. M. Robertson *et al.*, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12680–12691.

^[66] M. A. Huertos, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7185–7187.

^[67] L. J. Sewell *et al.*, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4509–4516.

^[68] H. C. Johnson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9078–9093.

^[69] B. A. Arndtsen *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154–162.

^[70] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3125–3146.

^[71] W. H. Bernskoetter *et al.*, *Science* **2009**, 326, 553–556.

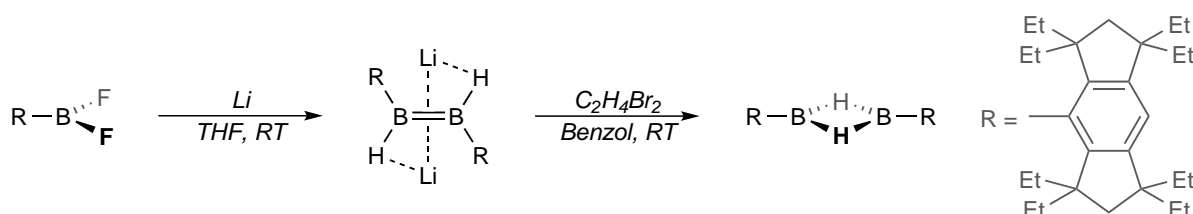
^[72] S. D. Pike *et al.*, *Science* **2012**, 337, 1648–1651.

^[73] S. D. Pike *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 820–833.

^[74] M. Etienne, A. S. Weller, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 242–259.

1.2.2 Aufbau von Borverbindungen mit elektronenpräzisen B–B-Bindungen

Im Gegensatz zum seit langem etablierten katalytischen Aufbau von C–C-Bindungen^[75,76] ist die Ausbildung von anderen homonuklearen Element-Element-Bindungen, wie beispielsweise P–P-, Si–Si- und im Besonderen B–B-Bindungen unter vergleichbaren Bedingungen wenig erforscht.^[42,77,78] Daher ist die am häufigsten synthetisch genutzte Methode zum Aufbau solcher Bindungen die Reduktion von geeigneten halogenhaltigen Vorläuferverbindungen mit elementaren Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe oder anderen elektropositiven Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen.^[79,80] Aufgrund der Instabilität von B₂H₄ ist eine Möglichkeit zu stabilen Diboranverbindungen zu gelangen die Einführung von sterisch anspruchsvollen Resten, was von *Shoji et al.*, wie in Schema 1.4 gezeigt, zur Synthese eines Derivats des C_{2v}-symmetrischen B₂H₄-Isomers genutzt werden konnte.^[81] Die Arbeitsgruppe von *Robinson* konnte in ähnlichen



Schema 1.4. Synthese einer C_{2v}-symmetrischen Diboran(4)-Verbindung von *Shoji et al.* durch eine auf die Reduktion der BF₂-Vorläuferverbindung folgende Oxidation mit C₂H₄Br₂. An die Lithiumkationen koordinierende Solvensmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Arbeiten zeigen, dass durch Verwendung *N*-Heterozyklischer Carbene NHC-stabilisierte Diboran(4)-Verbindungen zugänglich sind.^[82] Wie in Schema 1.5 gezeigt, führt die Reduktion des Tribromboranvorläufers Br₃B·IPr (IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) mit KC₈ in Diethylether zu [H₂B·IPr]₂, welches vermutlich ähnlich zur von *Shoji et al.* berichteten Verbindung durch radikalische Abstraktion von Wasserstoffatomen in geringen Ausbeuten⁷ von 8 % gebildet wird. Ein alternativer Syntheseweg zu [H₂B·IPr]₂ ist die Reduktion von IPr-CH₂BH₂Cl mit KC₈ in Toluol, was unter Abspaltung von Acetylen zu einer Steigerung der Ausbeute auf 26 % führt.^[83]

Neben BX₃-Derivaten (X = Halogen) können auch die Halogendiborane des Typs B₂X₄, welche durch die Reduktion von BCl₃ und anschließende Umsetzung mit Halogenierungsreagenzien

^[75] C.-J. Li, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 335–344.

^[76] C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215–1292.

^[77] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22–29.

^[78] S. Molitor *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15517–15520.

^[79] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.

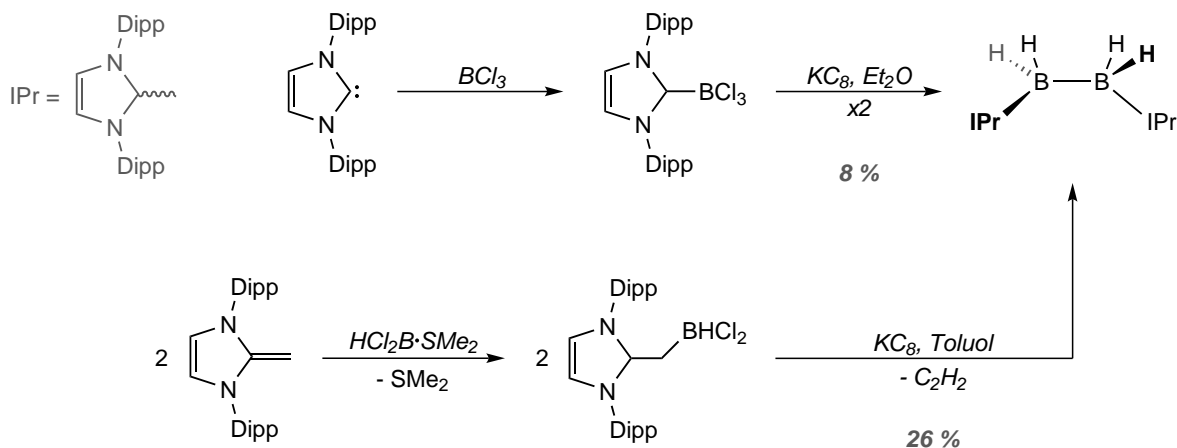
^[80] S. P. Green *et al.*, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.

^[81] Y. Shoji *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258–8260.

^[82] Y. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.

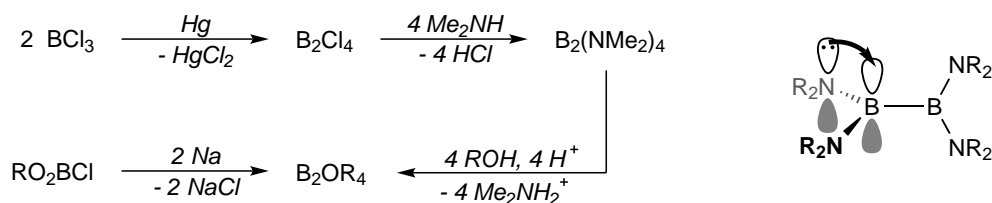
^[83] R. S. Ghadwal *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4921–4926.

⁷ Als weiteres Reaktionsprodukt konnte die Bildung des Diborens [HB·IPr]₂ in 12 % Ausbeute beobachtet werden.



Schema 1.5. Durch Reduktion mit KC_8 dargestelltes $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{IPr}]_2$ ausgehend von $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{IPr}$ (oben) bzw. $\text{IPr-CH}_2\text{BHCl}_2$ (unten), welches aus der Hydroborierung des *N*-Heterocyclischen Olefins mit $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ hergestellt werden kann.

dargestellt werden können, in den Synthesen von Diboranen eingesetzt werden.^[84] Durch die freien Elektronenpaare der Halogene sind diese Verbindungen im Vergleich zu B_2H_4 relativ stabil und besitzen im Festkörper eine planare (D_{2h}) und in der Gasphase eine gegeneinander verdrehte Struktur (D_{2d}). Nichtsdestotrotz sind sie reaktive und vielseitig einsetzbare Verbindungen, deren Stabilität gemäß der Gruppe-17-Elemente innerhalb der Gruppe zunimmt.^[85,86] Ausgehend von diesen Verbindungen lassen sich verschiedene Amino- und Alkoxyborane, wie in Schema 1.6 gezeigt, darstellen. Diese Moleküle sind durch die relativ starken O–B- bzw.



Schema 1.6. Synthese von Amino- und Alkoxydiboranen durch die Reduktion von Halogenboranen. Ausgehend von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) ($\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$) können durch Alkoholyseaktionen ebenfalls Alkoxydiboran(4)-Verbindungen dargestellt werden. Rechts ist die schematische Darstellung der stabilisierenden Wechselwirkung von π -Donorliganden gezeigt, durch welche Elektronendichte in ein leeres p-Orbital am Boratom übertragen wird.

N–B-Bindungen und die guten π -Donoreigenschaften der OR- bzw. NR_2 -Gruppen (im rechten Teil von Schema 1.6 skizziert) häufig bei Raumtemperatur stabil und stellen somit geeignete Vorläuferverbindungen für eine Vielzahl von Reaktionen dar.^[87–93] Besonders Alkoxyborane

^[84] A. K. Holliday, A. G. Massey, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 303–318.

^[85] M. Atoji *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 196–199.

^[86] T. Wartik, E. F. Apple, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6155–6158.

^[87] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242–6245.

^[88] R. J. Brotherton *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6245–6248.

^[89] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 509–514.

^[90] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 324, 129–145.

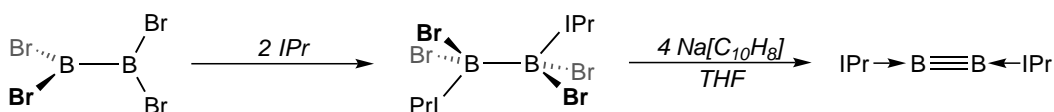
^[91] L. L. Petterson, R. J. Brotherton, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 423–423.

^[92] N. R. Anastasi *et al.*, *Organometallics* **2003**, 22, 365–369.

^[93] X. Xie *et al.*, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2140–2147.

lassen sich vielseitig in Übergangsmetallkatalysierten oder, nach Aktivierung durch Nucleophile, metallfreien Diborierungs- oder Borylierungsreaktionen einsetzen.^[94–101]

Wie bereits gezeigt, können auch Borhalogenide durch die Zugabe geeigneter Elektronendonoren in die entsprechenden Lewisbasenaddukte überführt werden. Ausgehend von B_2Br_4 ist es beispielsweise möglich, unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen *N*-Heterozyklischen Carbens IPr die Verbindung $[Br_2B \cdot IPr]_2$ darzustellen. Bei der in Schema 1.7 gezeigten anschließenden Reduktion des Lewisaddukts kann die Verbindung $[B \cdot IPr]_2$ erhalten werden, welche eine sehr kurze B–B-Bindung besitzt, die auf Basis spektroskopischer und quantenchemischer Untersuchungen als eine B–B-Dreifachbindung bezeichnet werden kann.^[102–105] Obwohl die



Schema 1.7. Von Braunschweig und Mitarbeitern entwickelte Syntheseroute zur Darstellung des ersten bei Raumtemperatur stabilen Diborins ausgehend von B_2Br_4 und IPr durch die Reduktion des gebildeten Addukts $[Br_2B \cdot IPr]_2$.

Dreifachbindung zwischen den beiden Boratomen nicht unumstritten^[106] ist und auch andere Diboranverbindungen^[81,107] über ähnliche kurze B–B-Abstände verfügen, verdeutlicht die Synthese des Diborins die Bedeutung des Aufbaus von B–B-(Mehrfach)Bindungen durch reduktive Kupplungsreaktionen.^[108]

Abgesehen von der bereits vorgestellten Reduktion von Borhalogeniden können elektronenpräzise B–B-Bindungen des Weiteren über die Hydroborierung von Diborenen und die in Schema 1.8 gezeigte B–B-Dehydrokupplung von Borwasserstoffverbindungen aufgebaut werden.^[109–111] Die ersten Arbeiten zur Dehydrokupplung wurden von *Corcoran und Sneddon* berichtet, welche eine Homokupplung von Pentaboran(9)⁸ zunächst durch stöchiometrische und in folgenden

^[94] T. Ishiyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.

^[95] S. A. Westcott *et al.*, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2175–2182.

^[96] T. Ishiyama *et al.*, *Chem. Commun.* **1997**, 689–690.

^[97] T. Marder, N. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.

^[98] S. P. Miller *et al.*, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 131–133.

^[99] A. Bonet *et al.*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7296–7299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158–7161.

^[100] C.-T. Yang *et al.*, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 543–547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 528–532.

^[101] R. D. Dewhurst *et al.*, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607.

^[102] H. Braunschweig *et al.*, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.

^[103] J. Böhnke *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766–1769.

^[104] F. A. Perras *et al.*, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3378–3382.

^[105] J. Grunenberg, *Chem. Sci.* **2015**; DOI: 10.1039/C5SC01322D.

^[106] R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1199–1205.

^[107] J. Böhnke *et al.*, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085.

^[108] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277.

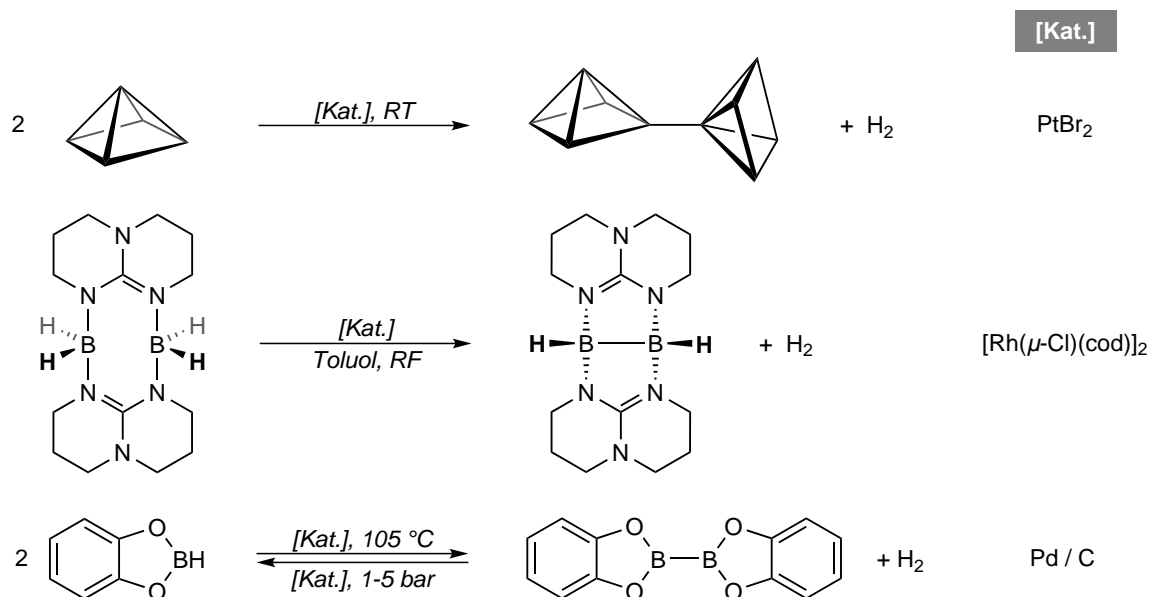
^[109] H. Braunschweig *et al.*, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.

^[110] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983–10985.

^[111] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.

⁸ Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in den Schemata Pentaboran(9) schematisch als eine quadratische Pyramide abgebildet. Jede Ecke entspricht hierbei einer BH-Gruppe und auf den vier Kanten der Grundfläche befindet sich jeweils ein verbrückendes Wasserstoffatom.

Arbeiten durch katalytische Mengen an PtBr_2 bei Raumtemperatur durchführen konnten.^[112,113] Das zweite Beispiel einer solchen Übergangsmetallkatalysierten B–B-Dehydrokupplungsreaktion wurde in der Arbeitsgruppe *Himmel* für das durch zwei bitykliche Guanidinate verbrückte basenstabilisierte Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ berichtet.^[114] Kurze Zeit später gelang der Arbeitsgruppe *Braunschweig* die B–B-Dehydrokupplung von Catechol- und Pinakolboran zu den entsprechenden Diboranverbindungen, welche, wie in späteren Arbeiten gezeigt werden konnte, durch eine Reaktion mit Wasserstoff wieder in die Ausgangsverbindungen überführt werden können.^[115,116]



Schema 1.8. Überblick über die bislang literaturbekannten B–B-Dehydrokupplungsreaktionen von *Corcoran und Sneddon* (oben, Homokupplung von Pentaboran(9)), *Himmel* und Mitarbeitern (mitte, $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$) und *Braunschweig et al.* (unten, am Beispiel von Catecholboran). Alle Reaktionen werden von späten Übergangsmetallverbindungen katalysiert, wobei jeweils ein Präkatalysator repräsentativ angegeben ist.

Neben der katalytischen Kupplung von zwei Boranen zu den jeweiligen Diboranverbindungen ist es zusätzlich möglich, stöchiometrische Kupplungsreaktionen an Übergangsmetallfragmenten durchzuführen, welche die Reaktionsprodukte gemäß Schema 1.9 durch starke koordinative Wechselwirkungen stabilisieren. Neben einer von *Braunschweig et al.* berichteten, durch die Koordination an ein $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragment, stabilisierten B_4 -Kette konnten *Weller* und Mitarbeiter die B–B-Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ an einem kationischen Rhodiumkomplex realisieren, welcher das gebildete $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3]_2$ durch eine starke koordinative Wechselwirkung anschließend stabilisiert.^[117,118]

^[112] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7793–7800.

^[113] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7446–7450.

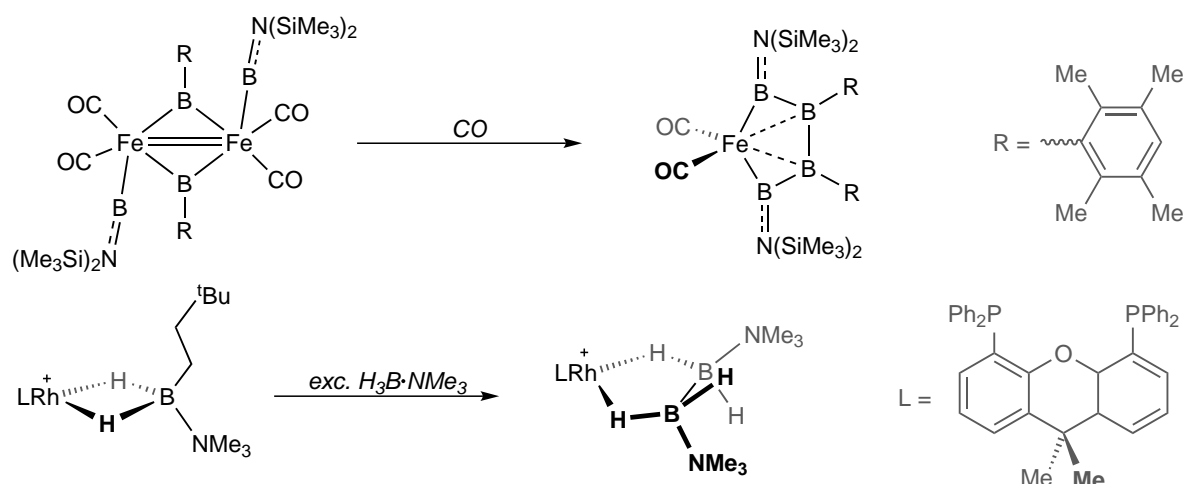
^[114] O. Ciobanu *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.

^[115] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616.

^[116] H. Braunschweig *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14831–14835.

^[117] H. Braunschweig *et al.*, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 563–567.

^[118] H. C. Johnson *et al.*, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9958–9962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9776–9780.



Schema 1.9. Durch eine Koordination an Übergangsmetallverbindungen stabilisierte B–B-Kupplungsprodukte der Arbeitsgruppen *Braunschweig* (oben) und *Weller* (unten), welche durch CO-induzierte Borylenkupplung an einem neutralen Eisencarbonylkomplex bzw. durch eine Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ an einem kationischen Rh-Komplex erhalten wurden.

Neben der basenstabilisierten B_2H_4 -Verbindung von *Robinson* und Mitarbeitern sind weitere ähnliche Verbindungen bereits seit den 1980er Jahren bekannt und umfassend untersucht worden. Hierbei handelt es sich um Diboran(4)-Moleküle, welche von Phosphin- bzw. Amindonoren stabilisiert werden und durch die allgemeine Formel $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{L}]_2$ ($\text{L} = \text{NMe}_3$,^[119] PMe_3 ,^[120] PPh_3 ^[121,122] oder PF_3 ^[123–125] und partiell halogenierte Phosphine^[126]) beschrieben werden können. Die in Schema 1.10 gezeigte Synthese dieser Moleküle erfolgt im Vergleich zu $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{IPr}]_2$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ nicht durch reduktive Kupplung bzw. eine B–B-Dehydrokupplungsreaktion, sondern durch die unsymmetrische Spaltung von Tetraboran(10) bzw. Pentaboran(9) durch die jeweiligen eingesetzten Lewisbasen.^[127] Tetraboran(10) ist neben der Pyrolyse^[128] von Diboran(6) aus $[\text{NMe}_4][\text{B}_3\text{H}_8]$ durch eine Reaktion mit Polyphosphorsäure^[129] oder Bortrihalogeniden^[130] zugänglich und die Darstellung von Pentaboran(9) erfolgt alternativ zur Diboran(6)-Pyrolyse ausgehend von $\text{B}_3\text{H}_7\text{Br}^-$.^[131]

In Gegenwart geeigneter Lewisbasen wie NMe_3 werden Tetraboran(10) und Pentaboran(9) unsymmetrisch gespalten, wobei im Fall des Tetraborans die Lewisbasenaddukte von Tribo-

^[119] R. E. DePoy, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2872–2884.

^[120] M. Kameda, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2288–2292.

^[121] B. M. Graybill, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1062–1063.

^[122] W. VanDoorne *et al.*, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1686–1689.

^[123] W. R. Deever, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5073–5073.

^[124] W. R. Deever *et al.*, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1263–1267.

^[125] S. H. Bauer *et al.*, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1072–1075.

^[126] R. T. Paine, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 689–691.

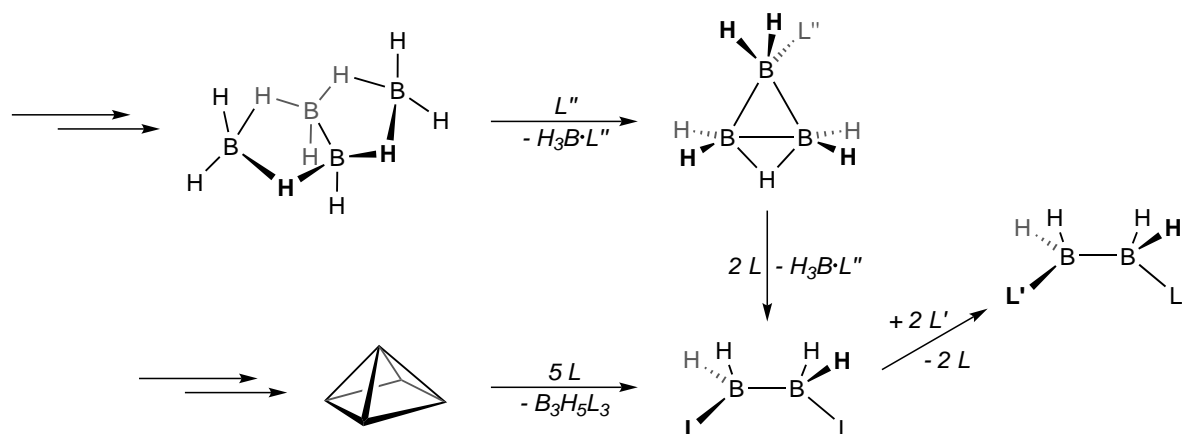
^[127] M. Ishii, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2181–2183.

^[128] A. Stock, W. Mathing, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69*, 1456–1469.

^[129] C. J. Dain *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 472–477.

^[130] M. A. Toft *et al.*, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1952–1957.

^[131] V. R. Miller *et al.*, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 118–122.



Schema 1.10. Synthese von basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen ausgehend von Tetraboran(10) (oben) oder Pentaboran(9) (unten). In Gegenwart von Lewisbasen (L) werden die beiden Borane unsymmetrisch gespalten, wodurch letztendlich die entsprechenden $[\text{H}_2\text{B}(\text{L})_2]$ -Verbindungen erhalten werden. Unter Verwendung von $\text{L} = \text{NMe}_3$ lassen sich aus der Diboranverbindung $[\text{H}_2\text{B}(\text{NMe}_3)_2]_2$ durch Basenaustauschreaktionen weitere Derivate herstellen (rechts).

ran(7) und BH_3 erhalten werden.^[132,133] Ausgehend von $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{L}$ erfolgt unter weiterer Zugabe geeigneter Basen eine weitere Spaltung des Triborans, wobei analog zur Reaktion ausgehend von Pentaboran(9) die basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen $[\text{H}_2\text{B}(\text{L})_2]$ erhalten werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Lewisbasen relativ schwach gebunden sind, ist es möglich, ausgehend von $[\text{H}_2\text{B}(\text{NMe}_3)_2]_2$ weitere Derivatisierungen durch Lewisbasenaustauschreaktionen durchzuführen.^[119,134] In Gegenwart von PMe_3 kann somit beispielsweise $[\text{H}_2\text{B}(\text{PMe}_3)_2]_2$ hergestellt werden, dessen erste Synthese über die Pentaboran(9)-Route durchgeführt wurde.⁹ Der größte Nachteil der Darstellung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{L})_2]$ -Verbindungen ist die Tatsache, dass beide vorgestellten Syntheserouten explosive und toxische Zwischenstufen beinhalten, welche vergleichsweise schwierig in Herstellung und Handhabung sind.^[129,135–138] Aus diesen Gründen ist die Erforschung alternativer Syntheserouten von Interesse, die einen einfacheren und sichereren Zugang zu basenstabilisierten Diboranen ermöglichen.

Basenstabilisierte Diborane besitzen eine vielseitige und interessante Folgechemie, welche für $[\text{H}_2\text{B}(\text{PMe}_3)_2]_2$ in Auszügen in Schema 1.11 dargestellt ist. So kann beispielsweise durch die Reaktion mit einem leichten Überschuss an B_2H_6 die Bildung eines Triborankations und in Gegenwart

^[132] G. Kodama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3534–3538.

^[133] M. Kameda *et al.*, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3791–3795.

^[134] R. E. DePoy, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1116–1118.

^[135] C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1856–1864.

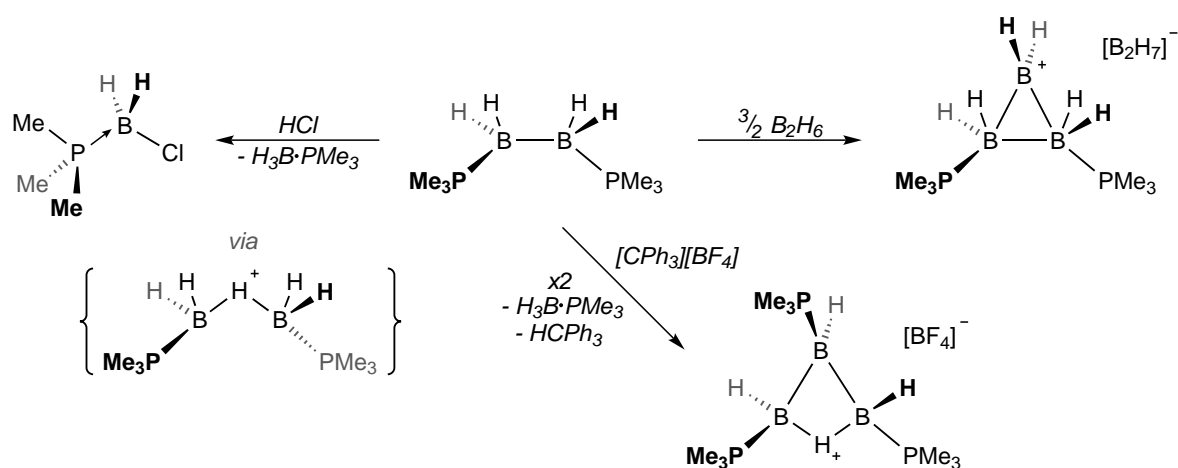
^[136] M. J. Klein *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4149–4151.

^[137] D. Förster *et al.*, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1874–1876.

^[138] J. D. Odom *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3529–3530.

⁹ Durch die Verwendung von Methylderivaten des Pentaboran(9) können ebenfalls basenstabilisierte Methylborane dargestellt werden.

von HCl die Spaltung der Verbindung in $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PMe}_3$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$ beobachtet werden.^[139] Letztere Reaktion verläuft hierbei vermutlich über das $[\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2(\mu\text{-H})]^+$ -Kation, welches durch die Protonierung der B–B-Bindung gebildet wird.^[140] Durch eine Hydridabstraktion aus $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ konnte ein weiteres Triborankation spektroskopisch charakterisiert werden, das *in-situ* durch eine Gerüsterweiterung zwischen $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{PMe}_3)_2]^+$ und einem weiteren Äquivalent des basenstabilisierten Diborans gebildet wird.^[141]



Schema 1.11. Ausgewählte Reaktionen von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{L}]_2$ am Beispiel der Trimethylphosphinverbindungen. Spaltung von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ durch HCl unter Bildung der Boran- und Monochlorboranaddukte (links) und Synthese eines Triborankations durch Umsetzung mit Diboran(6) (rechts). Durch eine Hydridabstraktion aus dem Diborane (unten) wird durch ein zweites Äquivalent $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ unter Abspaltung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$ das Triborankation $[\text{B}_3\text{H}_3(\text{PMe}_3)_3]^+$ erhalten.

Bislang wurden mit Ausnahme des ausschließlich als Teil einer Koordinationsverbindung kristallographisch charakterisierten $[\text{H}_4\text{B}_2\cdot\text{dmpm}]$ -Diborans (dmpm = Bis(dimethylphosphino)methan) lediglich einzähnige Lewisbasen zur Stabilisierung von Diboranen verwendet.^[142] Durch einen Wechsel auf Basen, die durch eine Verbrückung der beiden Boratome die B–B-Bindung zusätzlich stabilisieren können, wären unter Umständen basenstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen zugänglich, die sich in Reaktivität und Stabilität von den bislang publizierten Systemen unterscheiden. Eine Klasse von starken Elektronendonoren, welche durch chelatisierende Eigenschaften in der Lage sind Element-Element-Bindungen zu stabilisieren, sind bityklische Guanidine, welche beispielsweise für die Darstellung von Übergangsmetallclimern mit Mehrfachbindungen genutzt werden können.^[143–145]

Bityklische Guanidine umfassen eine Verbindungsklasse von starken Elektronendonoren, die sich, wie in Abbildung 1.3 gezeigt ist, formal aus einer Aminidineinheit und einem zusätzlichen

^[139] M. Kameda, G. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3647–3649.

^[140] T. S. De Vries *et al.*, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282.

^[141] M. Kameda, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4369–4371.

^[142] M. Hata *et al.*, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4482–4483.

^[143] F. A. Cotton *et al.*, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718–1726.

^[144] F. A. Cotton *et al.*, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5493–5500.

^[145] M. D. Irwin *et al.*, *Chem. Commun.* **2003**, 2882–2883.

Iminstickstoffatom zusammensetzen, welche durch eine verbrückende Alkylkette variabler Länge miteinander verbunden sind.^[146] Im Vergleich zu den entsprechenden azyklischen Verbindungen sind bityklische Guanidine sterisch rigide und unterliegen folglich keinen Isomerisierungen durch eine Rotation um die N–C-Bindungen.¹⁰ Über die Jahre wurden eine Vielzahl von Synthe-

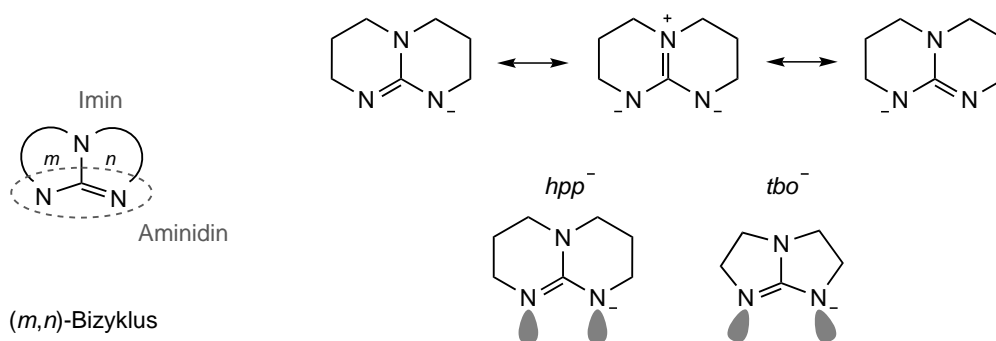


Abbildung 1.3. Allgemeine Beschreibung verschiedener bityklischer Guanidine, welche eine Aminidin- und eine Iminfunktion aufweisen, durch ihre Ringgrößen m und n (links). In Guanidinate kann die negative Ladung durch drei mesomere Grenzformeln über die gesamte N_3C -Einheit delokalisiert werden (mitte oben). Durch die Variation der Ringgrößen werden die sterischen und elektronischen Eigenschaften bityklischer Guanidine festgelegt, wie sich an der Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Monoanionen (mitte unten, als Beispiel sind die deprotonierten Formen von hppH und Htbo angegeben) zeigt.

semöglichkeiten für die in Abbildung 1.3 gezeigten bityklischen Guanidine und ihre Derivate entwickelt, welche einen Zugang zu diversen Kombinationen an Ringgrößen (m,n) mit verschiedenen Substituenten ermöglichen.^[147] Aufgrund des hohen Interesses an hppH,¹¹ das beispielsweise als Katalysator in Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden kann und sich durch die Reaktion des Triamins mit CS_2 herstellen lässt, ist dieses kommerziell verfügbar.^[148,149] In jüngerer Vergangenheit konnten ausgehend von hppH oder seines *in-situ* hergestellten Anions hpp^- verschiedene Hauptgruppenverbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden, von denen ausgewählte Beispiele in Abbildung 1.4 gezeigt sind.^[150–155]

Für Verbindungen der 3. Hauptgruppe wurden bereits zahlreiche Beispiele für Boran- und Gallanverbindungen von der Arbeitsgruppe *Himmel* berichtet, wobei der prominenteste Ver-

^[146] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 3659–3676.

^[147] B. Lemrová, M. Sural, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1869–1886.

^[148] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.

^[149] R. C. Pratt *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4556–4557.

^[150] S. L. Aeilts *et al.*, *Organometallics* **1998**, *17*, 3265–3270.

^[151] S. R. Foley *et al.*, *Polyhedron* **2002**, *21*, 619–627.

^[152] J. Maaranen *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 240–246.

^[153] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2007**, 5229–5231.

^[154] B. M. Day *et al.*, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4995–4997.

^[155] C. D. N. Gomes *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7098–7106.

¹⁰ Im Rahmen dieser Arbeit wird an den meisten Stellen auf die Angabe von verschiedenen mesomeren Grenzformeln verzichtet und auch bei äquivalenten Bindungen eine Beschreibung mit lokalisierten Doppelbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit bevorzugt.

¹¹ Häufig wird für hppH in der Literatur die Bezeichnung tbd als Synonym verwendet. Die beiden Bezeichnungen sind Abkürzungen aus den systematischen Namen der IUPAC- bzw. von-Baeyer-Nomenklatur. Um den 6,6-Ring nicht mit den 5,7- und 7,7-Ringsystemen zu verwechseln, sollte die Bezeichnung hppH bevorzugt für diesen verwendet werden.

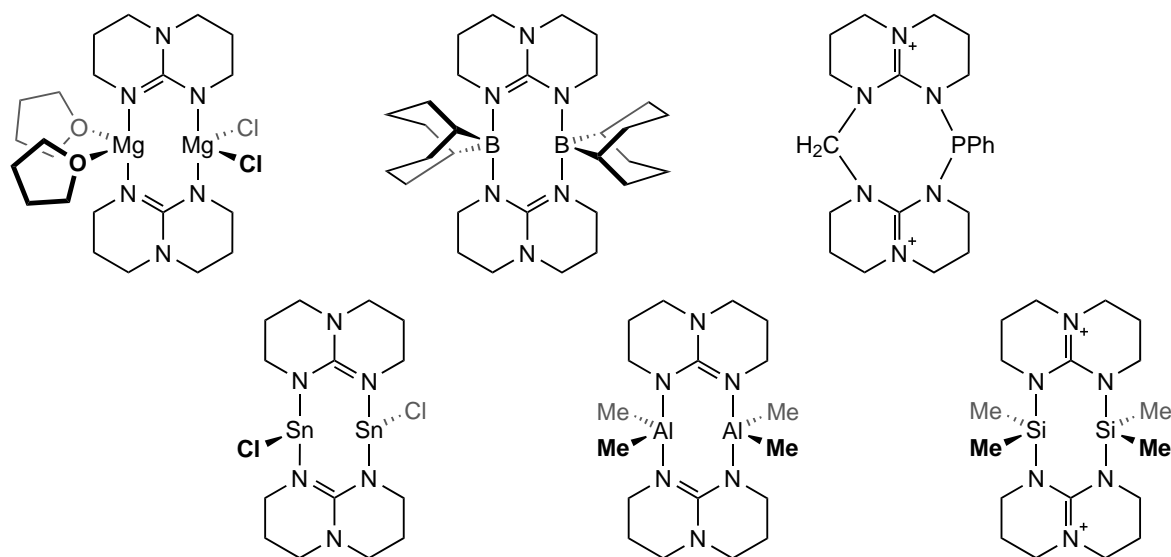
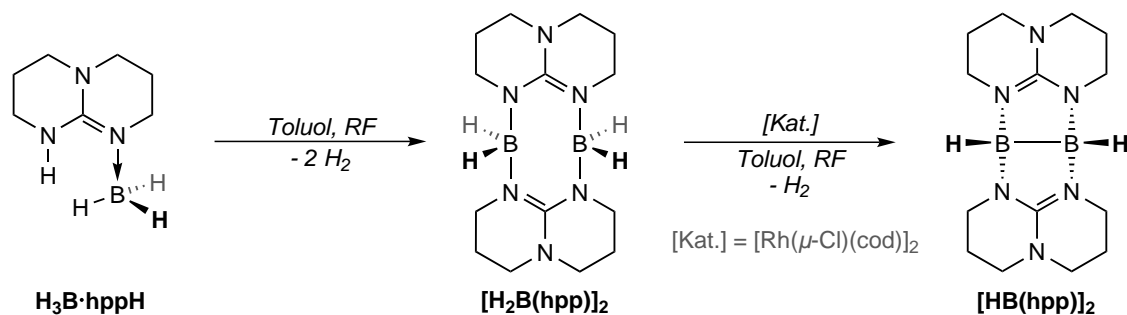


Abbildung 1.4. Ausgewählte strukturell charakterisierte Hauptgruppenverbindungen mit zwei hpp-Fragmenten verschiedener Gruppe-2- bis Gruppe-15-Elemente. Die Synthesen der gezeigten Verbindungen verlaufen in der Regel über eine Salzeliminierung ausgehend von *in-situ* dargestelltem $M[\text{hpp}]$ ($M = \text{Li}$ oder K) oder durch eine Dehydrokupplungsreaktion ausgehend von hppH-Verbindungen.

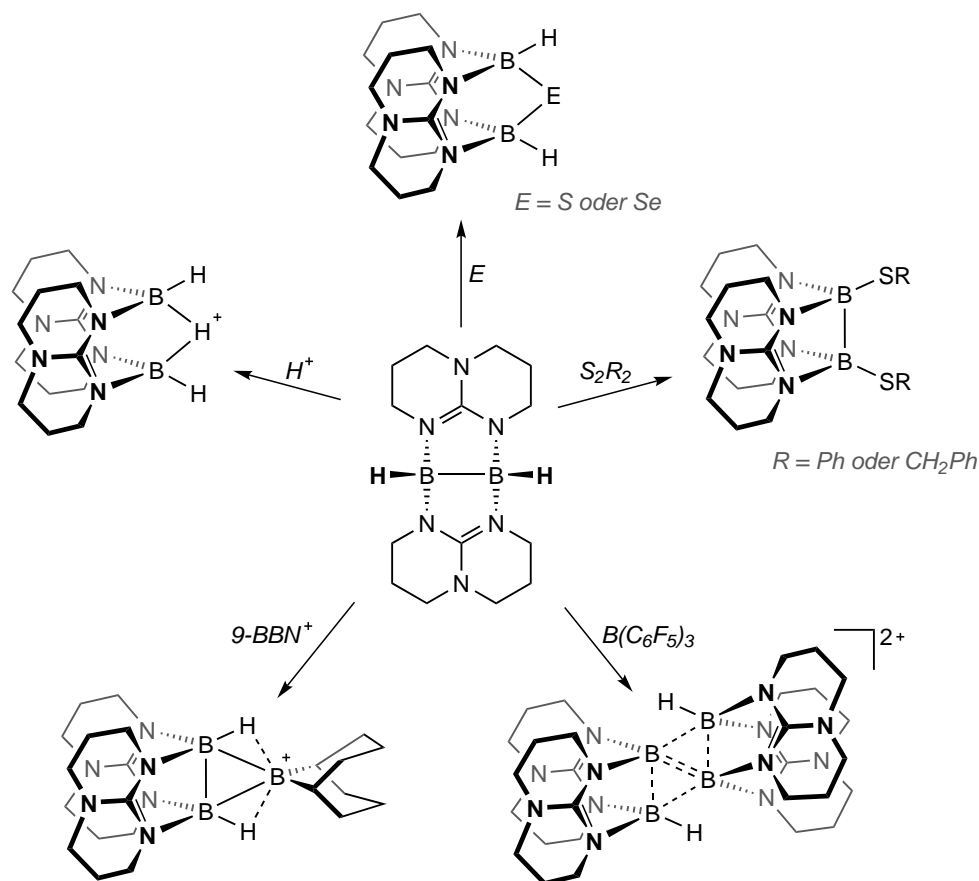
treter das doppelt-basenstabilisierte Diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ ist. Wie bereits gezeigt, lässt sich diese Verbindung ausgehend von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in einer übergangsmetallkatalysierten B–B-Dehydrokupplungsreaktion herstellen. Die Vorläuferverbindung wird ihrerseits wiederum aus dem Lewisaddukt $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ in einer thermischen N–B-Dehydrokupplung hergestellt, welche in Schema 1.12 zu sehen ist.^[114,156] Das B–B-Dehydrokupplungsprodukt besitzt eine vielseitige



Schema 1.12. Darstellung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ ausgehend vom Lewisaddukt $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$, welches durch eine Lewisbasenaustauschreaktion ausgehend von den kommerziell verfügbaren Verbindungen hppH und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ hergestellt werden kann. Durch eine anschließende Sequenz aus thermischen N–B- und katalytischen B–B-Dehydrokupplungsreaktionen wird das basenstabilisierte Diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ erhalten.

Folgechemie, welche im Schema 1.13 in Auszügen zusammengefasst ist. Durch die Protonierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit HCl , eine Umsetzung mit $[\text{9-BBN}][\text{NTf}_2]$ oder eine Hydridabstraktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eröffnet sich ein Zugang zu kleineren basenstabilisierten Borkationen, welche strukturelle Analoga von Verbindungen sind, die bislang ausschließlich quantenchemisch untersucht

^[156] O. Ciobanu *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482–5493.



Schema 1.13. Vereinfachte Darstellung der ausgehend vom basenstabilisierten Diboran(4) hergestellten kationischen Borhydride $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$, $[(9\text{-BBN})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ und $[\text{H}_2\{\text{B}(\text{hpp})\}_4]^{2+}$, sowie die Reaktionsprodukte der Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit Disulfiden, elementarem Schwefel bzw. Selen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Gegenionen in allen kationischen Verbindungen verzichtet.

werden konnten.^[157–161] Motiviert durch die Protonierung der B–B-Bindung, die formal eine oxidative Addition von H^+ ist, wurden weitere Additions- und Insertionsreaktionen untersucht. Hierbei konnten durch die Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit elementarem Schwefel und Selen die Insertionsprodukte $[\text{E}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ ($\text{E} = \text{S}$ oder Se) dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Die Addition von Disulfiden führt zu Substitutionsprodukten, in dem ein oder zwei der hydridischen Wasserstoffatome durch einen Thiolatrest ($\text{R} = \text{Ph}$ oder CH_2Ph) ersetzt wurden.^[162]

Neben der Synthese kationischer Borhydride und Reaktionen mit Hauptgruppenelementverbindungen wurden bereits in ersten Arbeiten Koordinationsverbindungen mit $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ als Diboranligand berichtet, die im Zuge des nächsten Abschnitts vorgestellt werden.

^[157] O. Ciobanu *et al.*, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541.

^[158] N. Schulenberg *et al.*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447.

^[159] S. Litters *et al.*, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 1029–1034.

^[160] E. D. Jemmis *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7939–7941.

^[161] A. A. Korkin *et al.*, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961–977.

^[162] N. Schulenberg *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.

1.3 Übergangsmetallverbindungen des Bors

Die Übergangsmetallkomplexe des Bors lassen sich, wie in Abbildung 1.5 schematisch gezeigt, prinzipiell in zwei Haupt- und davon ausgehend in weitere Untergruppen kategorisieren. Grund-

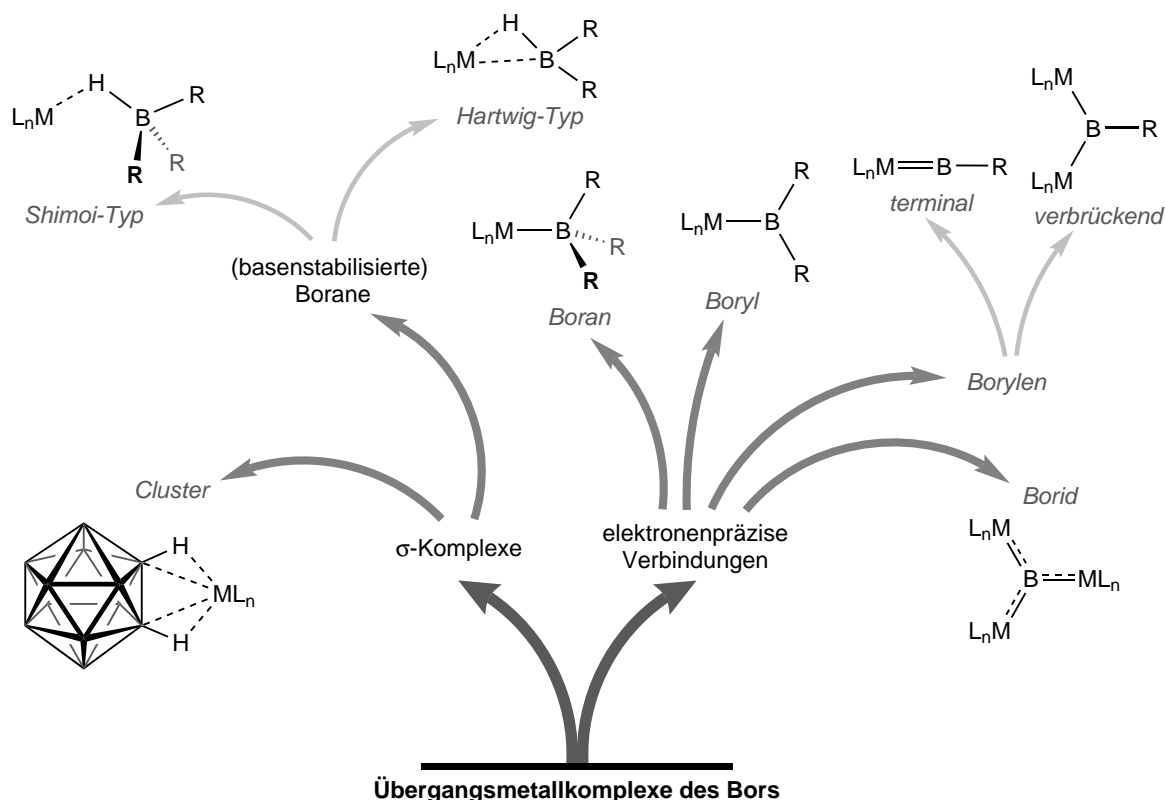


Abbildung 1.5. Vereinfachte schematische Klassifizierung von Übergangsmetallverbindungen mit verschiedenen Borliganden. Für jeden Komplex-Typ ist die Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallfragment (ML_n) und Borligand verallgemeinert gezeigt. Für die Clusterverbindungen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die explizite Darstellung von Boratomen und BH-Gruppen verzichtet. Im Fall der σ -Komplexe können die Reste (R) sowohl kovalent gebundenen Substituenten, als auch dativ gebundene Lewisbasen sein.

sätzlich können die Wechselwirkungen zwischen den Borliganden und den Metallfragmenten entweder, wie es in σ -Borankomplexen der Fall ist, durch B–H-Mehrzentrenbindungen vermittelt werden oder es liegen elektronenpräzise Bindungen zwischen Metall- und Boratomen vor. Letztere Verbindungen lassen sich bedingt durch die Anzahl der borgebundenen Substituenten und Metallatome in Boran-, Boryl-, Borylen- und Borid-Komplexe unterteilen, wobei in Borylenverbindungen zusätzlich zwischen terminalen und verbrückenden Komplexen unterschieden werden kann.^[163–165] Diese Verbindungen umfassen mittlerweile eine Vielzahl von Komplexen, welche hauptsächlich von der Arbeitsgruppe Braunschweig berichtet wurden und unter verschiedenen Gesichtspunkten von hohem Interesse sind. In die Kategorie der Borylverbindungen fallen beispielsweise die Produkte der oxidativen Addition einer B–B-Bindung

^[163] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.

^[164] H. Braunschweig *et al.*, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.

^[165] H. Braunschweig *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.

an ein Übergangsmetallfragment, weshalb sie wichtige Intermediate in Übergangsmetallkatalysierten Diborierungsreaktionen sind und deren Erforschung daher für das Verständnis und die systematische Verbesserung solcher Reaktionen von großer Bedeutung ist. Borylenkomplexe zeichnen sich wiederum durch eine vielseitige Reaktivität aus, welche sich beispielsweise zum Aufbau neuer B–B-Bindungen nutzen lässt.^[166] Beispiele ausgewählter Boran-, Boryl- und Borylenverbindungen können Abbildung 1.6 entnommen werden.^[167–169]

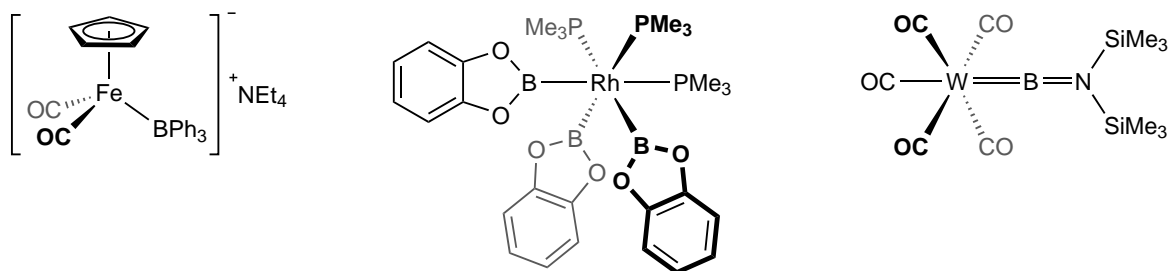


Abbildung 1.6. Ausgewählte Beispiele von Boran- (links), Boryl- (mitte) und Borylenkomplexen (rechts), in denen die Borliganden elektronenpräzise Bindungen mit den Übergangsmetallfragmenten eingehen.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Koordinationsverbindungen fallen in die Kategorie der σ -Komplexe, welche sich ihrerseits in zwei größere Unterkategorien einteilen lassen. Bedingt durch die, im Vergleich zu kleineren basenstabilisierten Boranen, hohe Stabilität und deutlich verschiedene Reaktivität können Übergangsmetallverbindungen, welche Borancluster als Liganden besitzen, als eigenständige Gruppe aufgefasst werden. Die σ -Komplexe kleinerer Borhydride lassen sich wiederum bedingt durch die Koordinationszahl der Boratome in zwei weitere Unterklassen kategorisieren, welche im Folgenden als *Shimoi*- bzw. *Hartwig*-Komplexe bezeichnet werden und auf die im weiteren Verlauf im Detail eingegangen wird. In den *Shimoi*-Komplexen liegt eine *end-on*-Wechselwirkung vor, wobei das vierfachkoordinierte (basenstabilisierte) Boran durch eine B–H-Bindung eine Dreizentren-Zweielektronen-Wechselwirkung mit dem Metallfragment eingeht. Hierbei fungiert der Boranligand ausschließlich als Elektronendonator, wohingegen in den *Hartwig*-Komplexen ein formal dreifachkoordiniertes Boran *side-on* an das Übergangsmetallfragment koordiniert und neben der B–H-Donierung zusätzlich als Elektronenakzeptor durch eine Metall-Boran-Rückbindung gebunden wird.^[170,171]

Auf die Gruppe der σ -Koordinationsverbindungen wird im Folgenden kurz eingegangen, wobei ausgewählte Übergangsmetallverbindungen mit Boran- und Diboranliganden vorgestellt werden.

^[166] N. N. Greenwood, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 61–69.

^[167] J. M. Burlitch *et al.*, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1702–1709.

^[168] C. Dai *et al.*, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 272–273.

^[169] H. Braunschweig *et al.*, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 3179–3180.

^[170] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 37–55.

^[171] R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2630–2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2578–2592.

1.3.1 Koordinationsverbindungen von Borhydriden

Koordinationsverbindungen von Borhydriden mit σ_{BH} -Wechselwirkungen sind bereits seit vielen Jahren bekannt und finden sich beispielsweise in Übergangsmetallverbindungen des $[\text{BH}_4]^-$ -Anions wieder.^[172,173] Hierbei kann das Tetrahydroborat, wie in Abbildung 1.7 gezeigt ist, als ein- oder mehrzähliger Ligand an geeignete Übergangsmetallfragmente koordinieren, wobei der Koordinationsmodus hierbei durch die sterischen und elektronischen Verhältnisse am Metallzentrum bestimmt wird.^[174–178] Neben Tetrahydroboratkomplexen sind ebenfalls Koordinationsverbin-

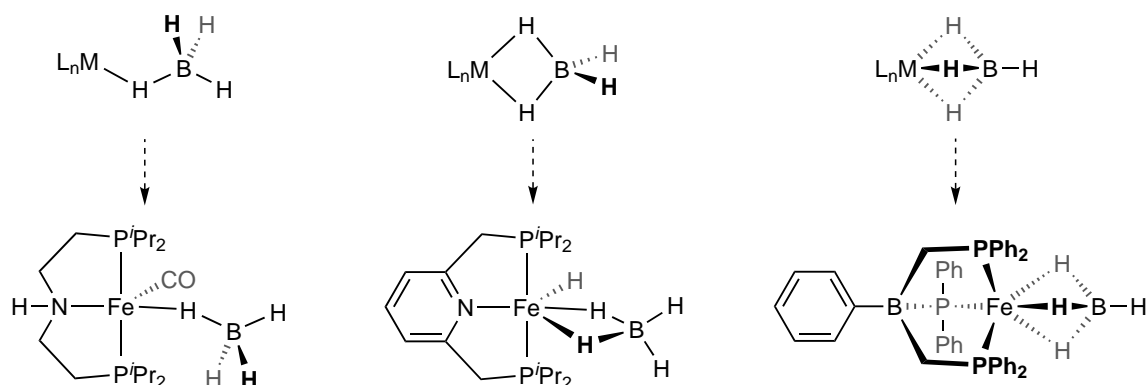


Abbildung 1.7. Bekannte Wechselwirkungen zwischen dem $[\text{BH}_4]^-$ -Anion und Übergangsmetallfragmenten (L_nM), in denen eine einzählige, zweizählige oder dreizählige Koordination erfolgen kann (oben). Für jeden der drei Koordinationsmodi ist im unteren Teil der Abbildung ein Beispiel anhand von strukturell charakterisierten Eisenkomplexen gezeigt.

dungen lewisbasenstabilisierter Borane ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$) bekannt, deren Koordinationschemie eingehend von Shimoi und Mitarbeitern untersucht wurde und welche deshalb zum Teil in der Literatur als Shimoi-Komplexe bezeichnet werden.^[179–182] Diese Verbindungen, von denen ausgewählte Beispiele in Abbildung 1.8 dargestellt sind, besitzen als gemeinsames Bindungsmotiv die koordinative *end-on*-Wechselwirkung über eine der drei B–H-Bindungen, welche als Elektronendonator eine Dreizentrenbindung mit den Übergangsmetallfragmenten eingeht.^[183,184] Die Bindungsverhältnisse lassen sich durch eine Donierung aus dem bindenden σ_{BH} -Orbital in ein geeignetes Akzeptororbital am Metallfragment beschreiben, wobei aufgrund der hohen Energie des anti-bindenden σ_{BH}^* -Orbitals Rückbindungseffekte von Metall zu Boranligand vernachlässigbar klein sind. Da Verbindungen dieses Typs als Zwischenstufen der in Abbildung 1.9 gezeigten oxidativen

^[172] R. W. Parry, G. Kodama, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 245–260.

^[173] R. W. Parry, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 87, 177–191.

^[174] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 263–291.

^[175] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2193–2242.

^[176] S. Chakraborty *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7869–7872.

^[177] R. Langer *et al.*, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10122–10126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9948–9952.

^[178] M. P. Mehn *et al.*, *Dalton Trans.* **2006**, 1347–1351.

^[179] M. Shimoi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11704–11712.

^[180] T. Kakizawa *et al.*, *Organometallics* **2001**, 20, 3211–3213.

^[181] Y. Kawano *et al.*, *Organometallics* **2006**, 25, 4420–4426.

^[182] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7326–7335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7170–7179.

^[183] T. Yasue *et al.*, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1769–1772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1727–1730.

^[184] Y. Kawano *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6920–6931.

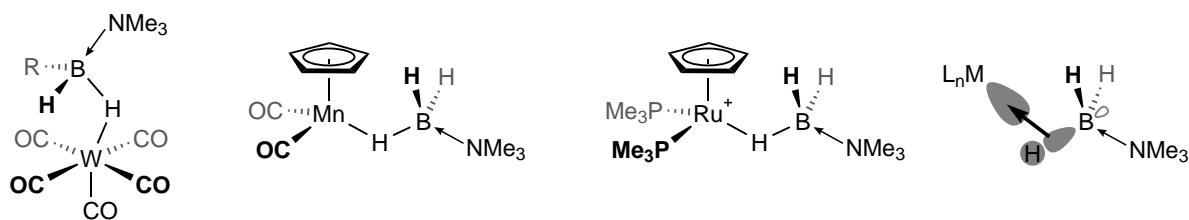


Abbildung 1.8. Ausgewählte Beispiele von neutralen und kationischen Koordinationsverbindungen basenstabilisierter Borane von Shimoi und Mitarbeitern. Obwohl die Wechselwirkung durch eine B–H-Bindung vermittelt wird, verhalten sich die hydridischen Wasserstoffatome in Lösung chemisch äquivalent, was auf eine schnelle Rotation des Boranliganden um die B–H–M-Bindung zurückzuführen ist. Rechts gezeigt ist die Orbitalwechselwirkung zwischen dem basenstabilisierten Boran und dem Übergangsmetallfragment, welche die Donierung von Elektronendichte aus der B–H-Bindung widerspiegelt.

Addition der B–H-Bindung an ein Übergangmetallzentrum aufgefasst werden können, wurden sie auf Basis struktureller, spektroskopischer und quantenchemischer Methoden umfassend untersucht, um den Grad der Bindungsaktivierung zu bestimmen.^[185–187] Aufgrund der Tatsache, dass sowohl die Atomkerne von Bor als auch von Wasserstoff NMR-aktiv sind, können neben schwingungsspektroskopischen Experimenten ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen Einblicke in die Bindungsaktivierung geben^[188,189] In kombinierten experimentellen und

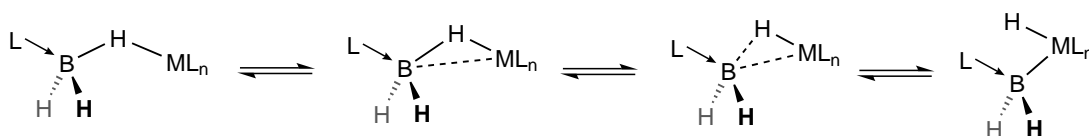


Abbildung 1.9. Schrittweise oxidative Addition einer B–H-Bindung eines basenstabilisierten Borans an ein Übergangmetallfragment (L_nM). Der Übergang zwischen den dargestellten Zwischenstufen verläuft fließend und befindet sich in σ_{BH} -Komplexen im Regelfall am Anfang der Bindungsaktivierung

theoretischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass in den σ_{BH} -Verbindungen trotz der Elektronendonierung die B–H-Bindung typischerweise noch relativ stark ist und die B–H–M-Bindung als eine frühe Stufe der oxidativen Addition aufgefasst werden kann. Die Aktivierung der B–H-Bindung im Zuge der Koordination an ein Übergangmetallfragment unter Ausbildung eines σ_{BH} -Komplexes wird hierbei als erster Schritt in der übergangsmetallkatalysierten N–B- und P–B-Dehydrokupplung angenommen.^[190]

Analog zu dem für das $[\text{BH}_4]^-$ -Anion gezeigten zweizähligen Koordinationsmodus können basenstabilisierte Borane wie $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ ebenfalls zweizählig an Übergangsmetalle koordinieren. Über die letzten Jahre konnten in der Arbeitsgruppe Weller verschiedene Koordinationsverbindungen synthetisiert werden, welche hauptsächlich kationische Gruppe-9-Fragmente als Übergangsmetalle enthalten und von denen ausgewählte Beispiele in Abbildung 1.10 zu sehen

[185] K. K. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1997–2005.

[186] K. K. Pandey, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **2007**, 807, 61–66.

[187] K. K. Pandey, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 288–292.

[188] S. Heřmánek, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 325–362.

[189] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2395–2409.

[190] Y. Kawano *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14946–14957.

sind. Diese Verbindungen stellen zum Teil Intermediate in der rhodiumkatalysierten Dehydrokupplung von Aminoboranen dar, welche somit erstmals kristallographisch charakterisiert werden konnten.^[67,191–193] In Arbeiten von *Sabo-Etienne* und Mitarbeitern wurde eine Vielzahl von Rutheniumaminoborankomplexen synthetisiert, in denen die BH₂-Gruppe eines dreifachkoordinierten Boratoms mit dem Übergangsmetallfragment unter Ausbildung von Bis- σ_{BH} -Komplexen wechselwirkt. In diesen Komplexen ist neben der Donierung von Elektronendichte aus den beiden

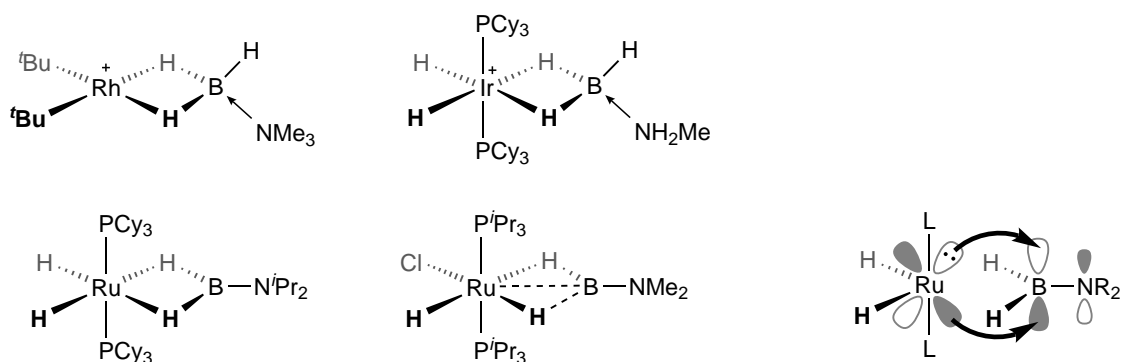


Abbildung 1.10. Kationische Gruppe-9-Komplexe mit zweizählig-koordinierenden basenstabilisierten Boranliganden von *Weller* und Mitarbeitern (oben) und Rutheniumaminoborankomplexe von der Arbeitsgruppe *Sabo-Etienne* (unten). Zusätzlich gezeigt ist eine schematische Darstellung der Metall-Ligand-Rückdonierung zum dreifachkoordinierten Boratom (unten rechts).

B–H-Bindungen eine effektive Rückdonierung vom Übergangsmetall zum Boratom bzw. in das π^* -Orbital der N–B-Bindung möglich, was schematisch in Abbildung 1.10 gezeigt ist.^[194–196] Die Bindungsverhältnisse lassen sich daher bedingt durch das Vorliegen von Hin- und Rückbindung mit den σ -Komplexen von *Hartwig et al.* vergleichen, welche zuerst für Übergangsmetalle des frühen d-Blocks berichtet wurden.^[197] Neben diesen Arbeiten wurde kürzlich ein Komplex beschrieben, in dem sowohl σ_{CH} - als auch σ_{BH} -Wechselwirkungen zwischen Metall und Boranligand vorliegen. Dieser kann ausgehend von einem Diwasserstoff-Rutheniumhydridokomplex gemäß Schema 1.14 durch eine Reaktion mit einem Phosphinobenzylaminoboran dargestellt werden.^[198,199]

Relativ zu den Koordinationsverbindungen basenstabilisierter Borane, sind bislang nur wenige Übergangsmetallkomplexe basenstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen bekannt und konnten spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden. Nahezu alle der im Vorfeld dieser Arbeit bekannten Verbindungen wurden durch die Umsetzung des Diborans [H₂B·PMe₃]₂ mit verschiedenen Übergangsmetallvorläuferverbindungen erhalten. Durch die in Schema 1.15 gezeigte

^[191] N. Merle *et al.*, *Dalton Trans.* **2004**, 3883–3892.

^[192] T. M. Douglas *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15440–15456.

^[193] H. C. Johnson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076–11079.

^[194] G. Alcaraz *et al.*, *Organometallics* **2010**, *29*, 5591–5595.

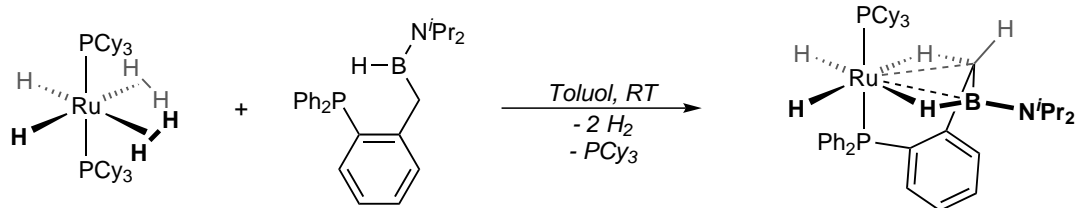
^[195] Y. Gloaguen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17232–17238.

^[196] G. Bénac-Lestrille *et al.*, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11039–11045.

^[197] J. F. Hartwig *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936–10937.

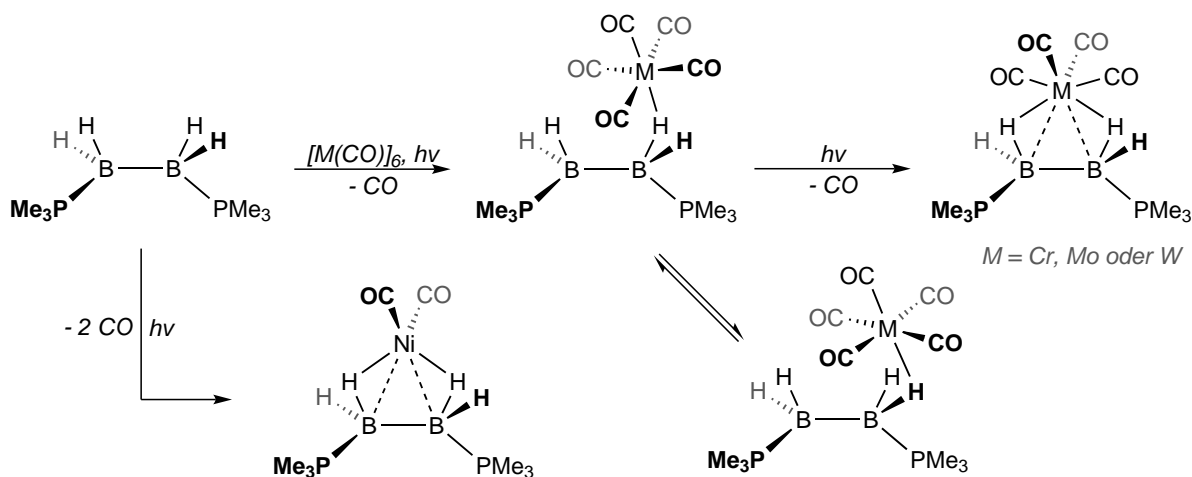
^[198] A. Cassen *et al.*, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7699–7703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7569–7573.

^[199] A. Cassen *et al.*, *Organometallics* **2014**, *33*, 7157–7163.



Schema 1.14. Darstellung eines Rutheniumkomplexes, welcher zwei benachbarte $\sigma_{CH^-} / \sigma_{BH}$ -Wechselwirkungen im koordinierten Phosphinobenzylaminoboran zum Metallzentrum aufweist.

photochemische Umsetzung mit den Gruppe-6-Hexacarbonylen $[M(CO)_6]$ kann neben den Tetracarbonylkomplexen $[M(CO)_4\{H_2B \cdot PMe_3\}_2]$ ($M = Cr, Mo$ oder W) auch die Bildung der Pentacarbonylverbindungen $[M(CO)_5\{H_2B \cdot PMe_3\}_2]$ beobachtet werden, welche für $M = Cr$ oder W kristallographisch charakterisiert werden konnten und die die Zwischenstufe bei der Bildung der Tetracarbonylkomplexe darstellen.^[200–202] Ähnlich zu den Koordinationsverbin-



Schema 1.15. Auf photochemischem Wege dargestellte Koordinationsverbindungen ausgehend von $[H_2B \cdot PMe_3]_2$ und verschiedenen Übergangsmetallcarbonylen. Das $[M(CO)_5\{H_2B \cdot PMe_3\}_2]$ -Intermediat konnte in geringen Ausbeuten für $M = Cr$ oder W kristallographisch charakterisiert werden und reagiert bei längeren Bestrahlungszeiten oder höheren Temperaturen zu den Tetracarbonylkomplexen weiter (oben). Die Umsetzung des Diborans mit $[Ni(CO)_4]$ führt zur Bildung des $[Ni(CO)_2\{H_2B \cdot PMe_3\}_2]$ -Komplexes, welcher aufgrund seiner geringen Stabilität bei Temperaturen über $10^\circ C$ nicht strukturell charakterisiert werden konnte. Im unteren rechten Teil ist der Austauschprozess des Metallcarbonylfragments zwischen den geminalen Wasserstoffatomen gezeigt, welcher in Lösung beobachtet werden kann.

dungen von basenstabilisierten Boranen und $[BH_4]^-$ besitzen die Pentacarbonylkomplexe ein dynamisches Verhalten in Lösung, was sich am Vorliegen von zwei Signalen für die hydridischen Wasserstoffatome im $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum im Verhältnis von 1:1 zeigt. Untersuchungen mittels VT-NMR-Spektroskopie zeigen, dass die freie Aktivierungsbarriere für den in Schema 1.15 gezeigten Austausch der $[M(CO)_5]$ -Gruppe zwischen den beiden geminalen Wasserstoffatomen in der Größenordnung von 30 kJ mol^{-1} liegt und der Prozess vermutlich über einen konz-

^[200] M. Shimoi *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 811–812.

^[201] K. Katoh *et al.*, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 670–675.

^[202] M. Shimoi *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *659*, 102–106.

tierten Mechanismus verläuft. Analog führt eine Bestrahlung des Diborans in Gegenwart von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ zur Bildung des $[\text{Ni}(\text{CO})_2\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2]$ -Komplexes, welcher spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden konnte.^[203] Eine weitere Carbonylverbindung, welche als Teil eines basenstabilisierten Diborankomplexes berichtet wurde, ist das von *Hata et al.* kristallographisch charakterisierte $[\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2\{\text{H}_4\text{B}_2\cdot\text{dmpm}\}]$, welches durch die Bestrahlung von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ in Gegenwart von $(\text{H}_3\text{B})_2\cdot\text{dmpm}$ in 1 % Ausbeute erhalten wurde.^[142] Diese Reaktion kann somit als eine photochemische B–B-Dehydrokupplung aufgefasst werden, in der das Reaktionsprodukt durch die koordinative Wechselwirkung zu zwei $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Fragmenten stabilisiert wird.

Durch die Umsetzung von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ mit Übergangsmetallsalzen von Kupfer und Zink konnten das ZnCl_2 -Addukt des Diborans $[\text{ZnCl}_2\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2]$ und der homoleptische kationische Cu-Komplex $[\text{Cu}\{\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2\}_2]^+$ dargestellt und charakterisiert werden, welche in Abbildung 1.11 gezeigt sind.^[204,205] Neben den Arbeiten von *Shimoi* und Mitarbeitern konnte

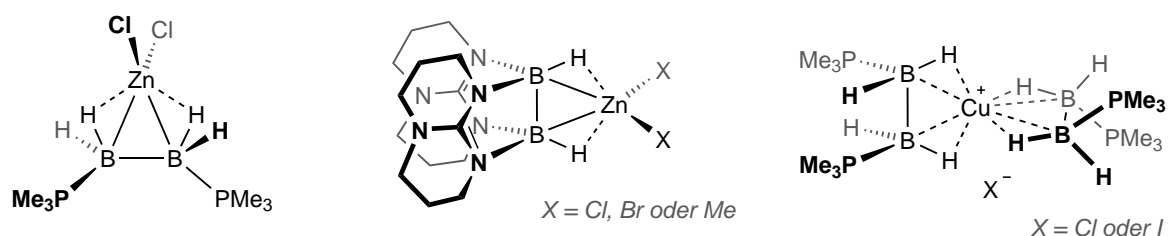


Abbildung 1.11. Literaturbekannte Komplexe doppel-basenstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen mit späten Übergangsmetallen, welche durch Umsetzungen der Diborane $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit den jeweiligen Metallsalzen erhalten werden können.

in ersten Untersuchungen innerhalb der Arbeitsgruppe *Himmel* gezeigt werden, dass sich das doppel-guanidinatstabilisierte Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ ähnlich zu $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ ebenfalls als Ligand in Übergangsmetallkomplexen einsetzen lässt. Durch eine Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit ZnX_2 -Verbindungen konnten die drei in Abbildung 1.11 gezeigten $[\text{ZnX}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder Me) dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit sind es, neue Erkenntnisse über die Synthese von Diboranverbindungen zu gewinnen, neue Koordinationsverbindungen herzustellen und die Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall auf Basis von spektroskopischen und strukturellen Parametern in Kombination mit theoretischen Methoden zu untersuchen. Die im Rahmen der Dissertation erhaltenen Ergebnisse werden nun im Folgenden vorgestellt.

^[203] S. A. Snow, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 796–797.

^[204] S. A. Snow *et al.*, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 512–515.

^[205] M. Shimoi *et al.*, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 814–817.

2

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

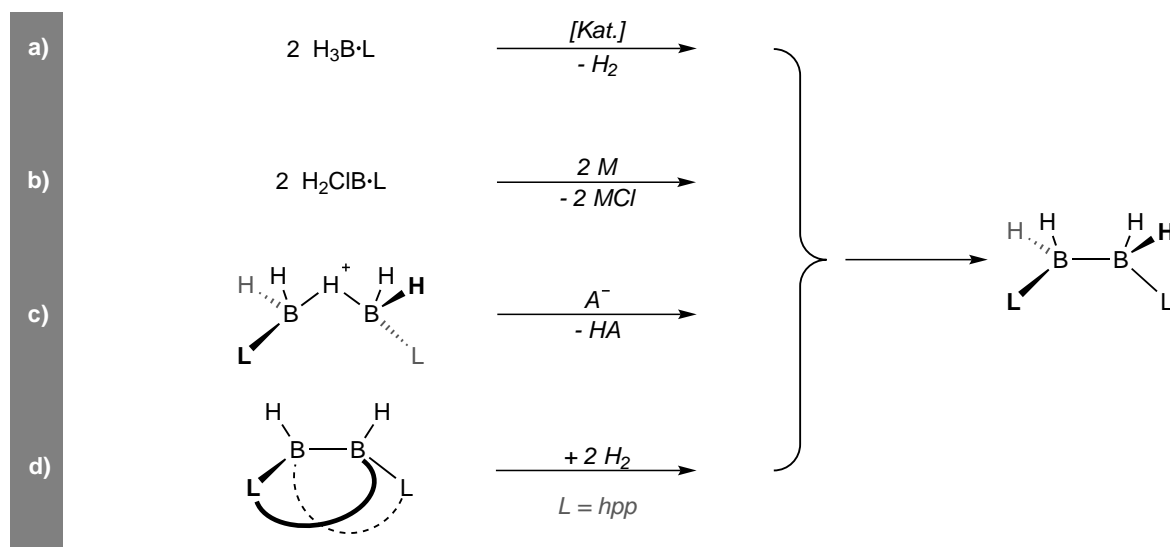
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit vorgestellt und diskutiert. Zunächst wird auf die Synthese, Charakterisierung und theoretische Untersuchung von Boran- und Chlorboranverbindungen, die thermischen und Übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplungsreaktionen und Hydrierungsversuche eingegangen. Anschließend werden die verschiedenen dargestellten Koordinationsverbindungen und die jeweils auftretenden Wechselwirkungen zwischen Diboranligand und Übergangsmetall, welche in einem kombinierten experimentellen und quantenchemischen Ansatz untersucht wurden, vorgestellt.

Inhalt des Kapitels

2.1 Untersuchungen zur Synthese basenstabilisierter Diborane	28
2.1.1 Die Chemie basenstabilisierter Borverbindungen	29
2.1.2 Dehydrokupplungsreaktionen von Guanidinboranen	39
2.1.3 Untersuchungen zur B–B-Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$	45
2.1.4 Versuche zur Dehydrierung und Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$	59
2.1.5 Weitere Untersuchungen zur Derivatisierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$	67
2.2 Die Koordinationschemie von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$	74
2.2.1 Photochemische Reaktionen mit Carbonylverbindungen	74
2.2.2 Koordinationsverbindungen des Rhodiums und Iridiums	88
2.2.3 Umsetzungen mit Cu(I)-Verbindungen und weitere Syntheseversuche	111
2.3 Bindungsverhältnisse in Metallkomplexen basenstabilisierter Diborane	117
2.3.1 Spektroskopische Parameter und qualitative Molekülorbitaltheorie	117
2.3.2 Quantifizierung der Bindungswechselwirkungen	125

2.1 Untersuchungen zur Synthese basenstabilisierter Diborane

Wie in Abschnitt 1.2 erwähnt, beschränkt sich die Verbindungsklasse der doppelt-basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen auf die Moleküle $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{EMe}_3]_2$ ($\text{E} = \text{N}$ oder P), $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PPh}_3]_2$, $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und das durch einen Bis(dimethylphosphino)methan-Liganden (dmpm) stabilisierte B_2H_4 , welches nur als Teil eines $[\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2]$ -Komplexes charakterisiert wurde. Im Versuch neue doppelt-basenstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen aufzubauen, wurden die in Schema 2.1 gezeigten Syntheseansätze verfolgt. Erstrebenswert ist grundsätzlich die Dehydrokupplung von



Schema 2.1. Schematische Darstellung der untersuchten Syntheserouten zum Aufbau von doppelt-basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen: übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplung von basenstabilisierten Boranen (a), Reduktion von basenstabilisierten Halogenboranen (b), Deprotonierung von basenstabilisierten Borenium-Kationen (c) und im Falle von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hppH}]_2$ die formale Hydrierung von zwei der vier N-B-Bindungen des bereits bekannten $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ (d).

zwei BH_3 -Verbindungen, da sie lediglich elementaren Wasserstoff als Nebenprodukt erzeugt und aus leicht zugänglichen und einfach zu handhabenden Verbindungen erfolgen kann. Jedoch gibt es bislang kaum Beispiele für eine solche Transformation und die Voraussetzungen und Bedingungen, unter denen B-B-Dehydrokupplungsreaktionen ablaufen können, sind nur wenig erforscht.

Mit Ausnahme der partiellen Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ erfordern alle anderen Syntheseansätze zunächst die Darstellung von geeigneten basenstabilisierten Boranen bzw. Halogenboranen, welche, sofern sie nicht kommerziell erhältlich sind, durch Lewisbasenaustauschreaktionen synthetisiert werden müssen. Aus diesem Grund beschäftigt sich der erste Teil dieser Arbeit mit der Synthese, Charakterisierung und der quantenchemischen Untersuchung von basenstabilisierten Boran- und Halogenboranverbindungen.

2.1.1 Die Chemie basenstabilisierter Borverbindungen

Theoretische Untersuchungen zu Lewisbasenaustauschreaktionen

Im Vorfeld der experimentellen Arbeiten wurde zunächst eine theoretische Untersuchung zur Bildung von basenstabilisierten Borverbindungen und den Einflüssen der Lewisbasen auf deren Folgechemie durchgeführt. Hierbei standen zwei Ziele im Mittelpunkt. Zum einen sollten durch umfassende quantenchemische Untersuchungen geeignete Vorläuferverbindungen und Syntheserouten für die experimentellen Untersuchungen identifiziert werden. Zum anderen kann durch einen Vergleich zwischen experimentell bestimmten und berechneten Reaktionsenthalpien die Güte der verwendeten quantenchemischen Methoden abgeschätzt werden, da die Thermochemie der Adduktbildung von Boranen mit Lewisbasen in der Gasphase und in Lösung über viele Jahre hinweg experimentell und theoretisch umfassend untersucht worden ist.^[206–212] Für die quantenchemischen Untersuchungen¹² wurden sowohl dichtefunktionaltheoretische (DFT)^[213–215] als auch störungstheoretische (MP2)^[216,217] Ansätze und Coupled-Cluster-Methoden (CC)^[218–220] mit lokaler Elektronenkorrelation verwendet, wobei soweit möglich Resolution of the Identity (RI)-Näherungen^[221,222] zur Berechnung von Vierzentrenintegralen oder für Integraltransformationen genutzt wurden.

Zunächst wurden Untersuchungen zu den in Schema 2.2 gezeigten Gasphasenbildungs- und Basenaustauschreaktionen durchgeführt, welche für die BH₃-Addukte von sieben ausgewählten Lewisbasen erfolgten. Die Qualität von gewählter Korrelationsmethode und Basissatz wurde durch einen Vergleich mit den von Potter *et al.* über die G3MP2-Methode erhaltenen Gasphasenbindungsenthalpien ($-\Delta H^\circ$) der Bildung der H₃B·L-Verbindungen (L = Lewisbase) bestimmt, welche ihrerseits innerhalb der Messgenauigkeit der kalorimetrischen Daten liegen. Im Rahmen der Studie wurden elektronische Energien auf BP86/TZVPP-, SCS-MP2/TZVPP- und DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau und durch eine Extrapolation zum Basissatzlimit (CBS) mit dem LPNO-

^[206] H. C. Brown *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 435–442.

^[207] H. C. Brown *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2464–2467.

^[208] H. C. Brown, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1248–1268.

^[209] W. A. G. Graham, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 164–177.

^[210] C.-L. Yu, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 807–835.

^[211] D. J. Grant *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6121–6132.

^[212] R. G. Potter *et al.*, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10512–10521.

^[213] W. Kohn *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 12974–12980.

^[214] F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526–563.

^[215] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 8A3011–8A30118.

^[216] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.

^[217] M. Head-Gordon *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503–506.

^[218] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256–4266.

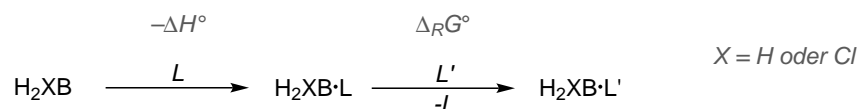
^[219] H. J. Monkhorst, *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *77*, 421–432.

^[220] J. Čížek, *Theor. Chim. Acta* **1991**, *80*, 91–94.

^[221] B. I. Dunlap, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **2000**, *529*, 37–40.

^[222] K. E. Riley *et al.*, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5023–5063.

¹² Hintergrundinformationen zu allen verwendeten Methoden und der allgemeinen Vorgehensweise können Abschnitt 4.4 entnommen werden.



Schema 2.2. Gasphasenbildungsreaktion der basenstabilisierten Boranverbindungen (links) und anschließender Lewisbasenaustausch (rechts) in der Gasphase.

CEPA/1-Ansatz unter Verwendung der cc-pVXZ-Basissätze ($X = \text{D, T oder Q}$) berechnet.^[223–228] Die Strukturen aller Moleküle wurden auf BP86/TZVPP- bzw. SCS-MP2/TZVPP-Niveau optimiert, wobei die SCS-MP2-Ergebnisse als Basis für die Lokalkorrelationsmethoden genutzt wurden. Thermochemische Beiträge wurden für alle untersuchten Korrelationsmethoden aus den auf BP86/TZVPP-Niveau durchgeführten DFT-Untersuchungen erhalten. Die Ergebnisse, welche in

Tabelle 2.1. Berechnete Gasphasenbindungsenthalpien ($-\Delta H^\circ$) in kJ mol^{-1} für $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ -Addukte von ausgewählten Lewisbasen (L) mit BH_3 auf verschiedenen theoretischen Niveaus. In der letzten Zeile ist der mittlere quadratische Fehler (RMSE) der verwendeten Korrelationsmethode in Bezug auf die Referenzdaten (Ref.) angegeben.

Lewisbase	Punktgruppe	BP86	SCS-MP2	DLPNO-CCSD(T)	LPNO-CEPA/1	Ref.
NH_3	C_{3v}	122.5	109.5	120.7	117.7	115.9
NMe_3	C_{3v}	141.1	148.2	155.9	155.2	159.0
NEt_3	C_3	123.1	136.4	144.4	144.6	150.2
PMe_3	C_{3v}	164.4	147.2	150.2	158.0	160.2
PEt_3	C_3	161.6	149.2	153.4	160.3	163.6
PPh_3	C_3	150.8	134.8	139.9	146.2	147.3
SMe_2	C_{2v}	110.7	93.6	98.5	102.9	105.3
RMSE		12.9	12.1	7.3	3.8	-/-

^a Die angegebenen Punktgruppen beziehen sich auf die in den Reaktionen gebildeten Lewisaddukte.

^b Für die DFT- und SCS-MP2-Untersuchungen wurden der TZVPP-Basissatz und für die DLPNO-CCSD(T)-Methode der cc-pVTZ-Basissatz verwendet. Die CBS-Extrapolation erfolgte gemäß dem in Ref. [228] beschriebenen Schema unter Verwendung der cc-pVXZ-Basissätze ($X = \text{D, T oder Q}$).

^c Kernelektronen wurden bei der Berechnung der Korrelationsenergie im SCS-MP2-Ansatz im Rahmen der frozen-core-Näherung behandelt.

^d Die thermochemischen Beiträge zur Bestimmung von $-\Delta H^\circ$ wurden für $T = 273.15 \text{ K}$ und $p = 0.1 \text{ MPa}$ berechnet.

^e Als Vergleichswerte $-\Delta H^\circ$ (ref.) sind die in Ref. [212] mit der G3MP2-Methode (QCISD/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)) bei $T = 298 \text{ K}$ (HF/6-31G(d)) berechneten Bindungsenthalpien angegeben.

Tabelle 2.1 zusammengefasst sind, zeigen erwartungsgemäß eine sehr gute Übereinstimmung der lokalen Korrelationsmethoden LPNO-CEPA/1 und DLPNO-CCSD(T) mit den Referenzwerten. Besonders die Ergebnisse der CBS-Extrapolation weisen mit 3.8 kJ mol^{-1} nur einen sehr geringen mittleren quadratischen Fehler (RMSE) auf, der bei Verwendung der DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ-Methode immer noch unterhalb von 10 kJ mol^{-1} liegt. Überraschenderweise sind die mittleren Fehler der BP86/TZVPP- und SCS-MP2/TZVPP-Ergebnisse mit 12.9 kJ mol^{-1} und 12.1 kJ mol^{-1}

^[223] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.

^[224] F. Neese *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114108–114118.

^[225] F. Neese *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 641–648.

^[226] D. G. Liakos, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4801–4816.

^[227] C. Riplinger *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134101–134113.

^[228] M. Sparta, F. Neese, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5032–5041.

nahezu gleich, was auf die sehr guten Übereinstimmungen der Gasphasenbindungsenthalpien der BH_3 -Phosphinaddukte mit den Referenzdaten innerhalb des DFT-Ansatzes zurückzuführen ist. Hierbei handelt es sich jedoch vermutlich nicht um einen systematischen Effekt, da sich das BP86-Funktional in größeren Vergleichsuntersuchungen für Hauptgruppenelementverbindungen deutlich höhere Abweichungen als der SCS-MP2-Ansatz in Bezug auf thermochemische Parameter zeigt.^[229,230] Selbst unter Verwendung von Korrekturtermen zur Modellierung von Dispersions-effekten sind die störungstheoretischen Ergebnisse als zuverlässiger einzuschätzen, wobei sich besonders in der Abschätzung von Reaktionsbarrieren die SCS-MP2-Methode gegenüber dem unskalierten MP2-Ansatz und der Mehrzahl an DFT-Methoden bewährt hat.^[231,232] Aufgrund dieser Ergebnisse werden die thermochemischen Parameter von Hauptgruppenverbindungen¹³ im Rahmen dieser Arbeit bevorzugt auf Basis von auf SCS-MP2- bzw. LPNO-CEPA/1-Niveau erhaltenen elektronischen Energien diskutiert. Für die Gasphasenbildung des in der Synthese von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ verwendeten $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ ergibt sich auf LPNO-CEPA/1/CBS-Niveau ein Wert von $-\Delta H^\circ = 173.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, welcher deutlich oberhalb der in Tabelle 2.1 gezeigten Enthalpien liegt und die hohe Basenstärke des bityklischen Guanidins widerspiegelt. Die Tatsache, dass Stickstoff- und Phosphorbasen besonders starke dative Bindungen zu der BH_3 -Gruppe ausbilden, ist in Einklang mit der Basenstärke der Elektronendonoren und spiegelt sich beispielsweise in der höheren Beständigkeit der $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{EMe}_3$ -Verbindungen (E = N oder P) im Vergleich zum analogen THF-Addukt wider.^[233,234]

Da der Aufbau von basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen neben der Verwendung von BH_3 -Verbindungen auch ausgehend von halogenierten Boranen untersucht werden sollte, wurden ebenfalls quantenchemische Untersuchungen für BH_2Cl -Addukte durchgeführt, deren Thermochemie bislang noch nicht systematisch untersucht worden ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst und zeigen erwartungsgemäß einen ähnlichen Trend im Vergleich zu den Gasphasenbildungsenthalpien der $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ -Verbindungen. Die berechneten Gasphasenbindungsenthalpien der $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{L}$ -Addukte sind mit Ausnahme des Wertes für das bityklische Guanidin hppH kleiner als die der entsprechenden BH_3 -Verbindungen. Dies lässt sich mit der Stärke der E–B-Bindung (E = N, P oder S) begründen, die in den Halogenboranverbindungen geringer als in den BH_3 -Addukten ist. Obwohl eine direkte Korrelation von Bindungsstärke und Bindungsabstand nicht uneingeschränkt möglich ist, sind die auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau berechneten Bindungslängen in den $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ -Verbindungen kürzer, mit Ausnahme der N–B-Bindungen in $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$. In den Phosphinboranen zeigt sich der Trend in den P–B-Bindungsstärken durch die

^[229] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 107–126.

^[230] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291–309.

^[231] T. P. M. Goumans *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6468–6475.

^[232] Y. Lan *et al.*, *J. Chem. Phys. A* **2011**, *115*, 13906–13920.

^[233] F. G. A. Stone, *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 101–129.

^[234] H. Flores-Segura, L. A. Torres, *Struct. Chem.* **1997**, *8*, 227–232.

¹³ Da bei Übergangsmetallverbindungen die Zulassung einer störungstheoretischen Behandlung nicht gewährleistet ist und es nur wenige experimentelle Daten gibt, welche für eine Abschätzung der Qualität der berechneten thermochemischen Daten herangezogen werden können, wurden für diese Fälle auf DFT-Methoden zurückgegriffen.

Tabelle 2.2. Berechnete Gasphasenbindungsenthalpien ($-\Delta H^\circ$) in kJ mol^{-1} für $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{L}$ -Addukte von ausgewählten Lewisbasen (L) mit BH_2Cl auf verschiedenen theoretischen Niveaus. In der letzten Zeile ist der mittlere quadratische Fehler (RMSE) der verwendeten Korrelationsmethode in Bezug auf die LPNO-CEPA/1/CBS-Ergebnisse angegeben.

Lewisbase	Punktgruppe	BP86	SCS-MP2	DLPNO-CCSD(T)	LPNO-CEPA/1
NH_3	C_s	101.1	102.4	109.2	110.5
NMe_3	C_s	117.5	137.9	145.1	148.2
NEt_3	C_1	90.7	124.9	129.1	131.4
hppH	C_1	158.0	164.2	171.5	175.7
PMe_3	C_s	121.0	122.9	121.2	132.1
PEt_3	C_1	115.1	124.7	123.1	133.8
PPh_3	C_1	102.3	108.4	106.3	117.0
SMe_2	C_s	77.8	76.6	76.9	85.4
RMSE		21.6	9.1	7.5	-/-

^a Die angegebenen Punktgruppen beziehen sich auf die in den Reaktionen gebildeten Lewisaddukte.

^b Die thermochemischen Beiträge zur Bestimmung von $-\Delta H^\circ$ wurden für $T = 273.15 \text{ K}$ und $p = 0.1 \text{ MPa}$ berechnet.

Werte der $^1J_{PB}$ -Kopplungskonstanten,¹⁴ welche von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$ ($^1J_{PB} = 63 \text{ Hz}$) über $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PMe}_3$ ($^1J_{PB} = 85 \text{ Hz}$) hin zu $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3$ ($^1J_{PB} = 117 \text{ Hz}$) zunehmen, was hierbei mit einer zunehmenden Schwächung der P–B-Bindung korreliert.^[235] Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Adduktbildungen in der Gasphase von BH_3 und BH_2Cl mit verschiedenen Lewisbasen sind in Abbildung 2.1 zusammengefasst. Grundsätzlich zeigt sich, dass nach dem starken Elektro-

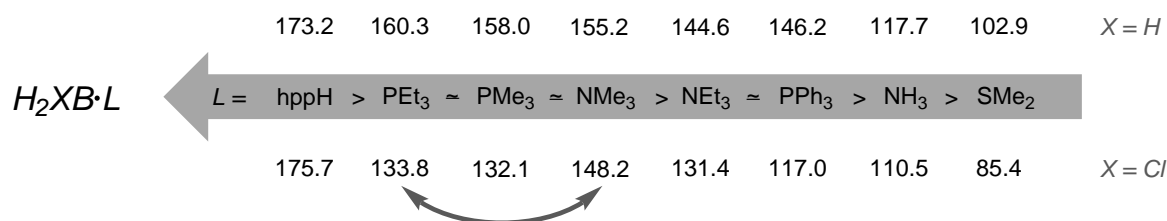


Abbildung 2.1. Quantenchemisch auf LPNO-CEPA/1/CBS-Niveau abgeleitete Reihenfolge der Adduktstabilität von $\text{H}_2\text{XB}\cdot\text{L}$ -Verbindungen (X = H oder Cl) durch berechnete Gasphasenbindungsenthalpien ($-\Delta H^\circ$, in kJ mol^{-1}). Beim Übergang von Boranen zu Monochlorboranen bleibt der Trend grundsätzlich erhalten, mit Ausnahme von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$, welches eine deutlich stärkere E–B-Bindung als die Alkylphosphinaddukte aufweist.

nendonor hppH die Alkylamine und Alkylphosphine die stärksten Addukte mit BH_3 und BH_2Cl ausbilden. Für die BH_3 -Verbindungen ist praktisch kein Unterschied zwischen den Methyl- und Ethylverbindungen zu erkennen und die Stärke des Triphenylphosphinaddukts ist mit denen der Alkyladdukte durchaus vergleichbar. Für die Monochlorboranverbindungen wird der Trend durch die sehr stabile Verbindung $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ gebrochen, die sich mit $-\Delta H^\circ = 148.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich von den anderen $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{ER}_3$ -Verbindungen (E = N oder P, R = Alkyl) unterscheidet. Hierbei zeigt sich auch die relativ geringe Stabilität von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PPh}_3$, welche bereits relativ dicht

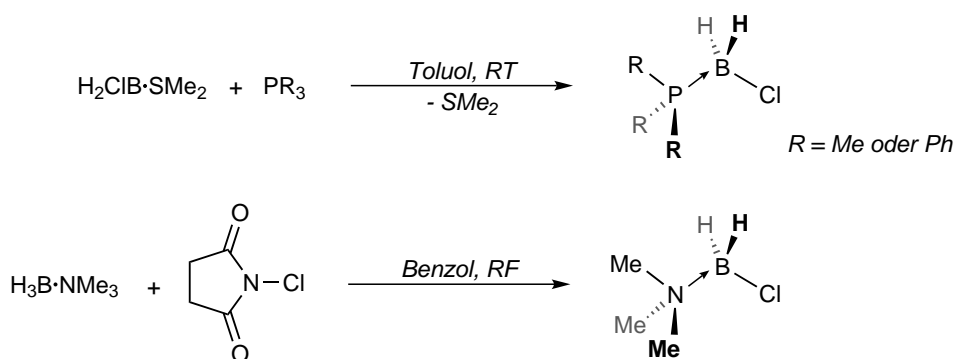
^[235] R. W. Rudolph, C. W. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6821–6822.

¹⁴ Die NMR-Spektren der Phosphinborane wurden in CD_2Cl_2 aufgenommen.

an der von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NH}_3$ liegt. Die niedrigsten Bindungsstärken im Rahmen der theoretischen Studie besitzen in beiden Fällen die Addukte von SMe_2 , weshalb diese Verbindungen besonders geeignete Startmaterialien in Lewisbasenaustauschreaktionen sind und daher in den im Folgenden beschriebenen Synthesen eingesetzt werden.

Synthese und Reaktivität basenstabilisierter Monochlorboran- und Boranverbindungen

Ausgehend von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ sollten zunächst Monochlorboranaddukte¹⁵ von verschiedenen Lewisbasen hergestellt werden, welche anschließend in Reduktionsreaktionen auf mögliche B–B-Kupplungsreaktionen hin untersucht werden sollten. Zusätzlich zu hppH und NMe_3 wurden hauptsächlich die Phosphinverbindungen untersucht, was auf die Möglichkeit der Reaktionsverfolgung durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie zurückzuführen ist. Die Verbindungen $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PR}_3$



Schema 2.3. Darstellung von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PR}_3$ (R = Me oder Ph) ausgehend von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ (oben) und Synthese von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ durch die Chlorierung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ mit *N*-Chlor-Succinimid (unten).

(R = Me oder Ph) lassen sich, wie in Schema 2.3 (oben) gezeigt, in guten Ausbeuten aus der Reaktion von PPh_3 bzw. einer 1 M Lösung von PMe_3 in THF und $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ in Toluol darstellen. Für $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ kann eine Halogenierung ausgehend von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ mit *N*-Chlor-Succinimid (NCS, in der unteren Hälfte von Schema 2.3 gezeigt) in Benzol unter Rückflussbedingungen durchgeführt werden. Alle drei Verbindungen konnten durch Trocknung unter vermindertem Druck als farblose Feststoffe isoliert werden und wurden spektroskopisch charakterisiert.¹⁶ Die chemischen Verschiebungen im ^{11}B -NMR-Spektrum betragen $\delta = -17.50$ ppm, $\delta = -17.60$ ppm und $\delta = -0.17$ ppm für $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PR}_3$ (R = Me oder Ph) und $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ und sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten Daten.^[236–239] Für die Trimethylphosphin-

^[236] H. Schmidbaur, E. Weiß, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 300–302.

^[237] L. Monnier *et al.*, *Tetrahedron* **2000**, 56, 6039–6046.

^[238] H. C. Kelly *et al.*, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2220–2223.

^[239] J. E. Douglass, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 962–963.

¹⁵ Bedingt durch die Tatsache, dass $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ leichte Verunreinigungen von $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ aufweist, ist in der Regel die Bildung mehrerer Reaktionsprodukte zu beobachten, welche sich außer im Fall von hppH von den gewünschten Zielverbindungen abtrennen lassen.

¹⁶ Die weiteren analytischen Daten zu den Verbindungen und Hintergrundinformationen zu ihrer Synthese sind in Abschnitt 4.3.1 gegeben.

und die Trimethylaminverbindung sind durch die Kopplung mit den ^1H - und ^{31}P -Kernen charakteristische Signalaufspaltungen zu sehen. Für $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PMe}_3$ ist ein Triplet von Dublett mit Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PB}} = 85$ Hz und $^1J_{\text{BH}} = 114$ Hz zu beobachten, die Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum beträgt $\delta = -9.76$ ppm. Im Trimethylaminderivat $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ liegt die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplung mit 123 Hz in einem ähnlichen Bereich. Im Fall des Triphenylphosphinderivats $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PPh}_3$ ist hingegen keine eindeutige Multipliettaufspaltung zu beobachten, was sich vermutlich durch die niedrige Symmetrie der Verbindung in Kombination mit dem Quadrupolmoment des ^{11}B -Kerns erklären lässt. Im Gegensatz zu den anderen beiden Verbindungen konnten jedoch für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer THF-Lösung bei -20 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur ist zusammen mit der optimalen Überlagerung¹⁷ der experimentellen mit der auf BP86/SVP-Niveau optimierten Struktur in Abbildung 2.2 gezeigt und die P–B-, Cl–B- und die durchschnittlichen P–C-Abstände liegen mit 1.947(3) Å, 1.842(3) Å und 1.812(3) Å im Bereich von vergleichbaren Verbindungen.^[240,241]

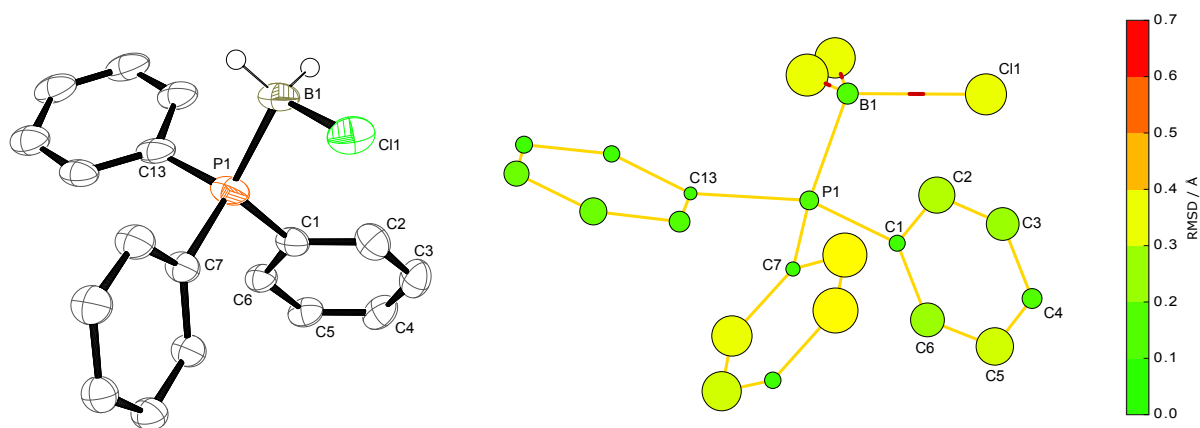


Abbildung 2.2. Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PPh}_3$ im Kristall (links). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P1–B1 1.947(3), Cl1–B1 1.842(3), P1–C13 1.810(2), P1–C7 1.820(2), P1–C1 1.807(2), C1–C2 1.406(3), C2–C3 1.387(3), C3–C4 1.393(3), C4–C5 1.389(3), C5–C6 1.389(3), C6–C1 1.393(3), P1–B1–Cl1 108.4(1). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.201 Å) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts).

Die Reaktion von hppH mit $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ führt hingegen nicht wie im Fall der Phosphine und Trimethylamin zu einem Lewisbasenaustausch und eine Bildung des Addukts $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{hppH}$ kann auch bei -78 °C in Toluol nicht beobachtet werden. ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung die protonierte Diboranverbindung $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ ist, was durch massenspektrometrische Untersuchungen und IR-Spektroskopie bestätigt wird. Die Tatsache, dass die Bildung von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{hppH}$ nicht beobachtet werden kann, ist in Einklang mit den Ergebnissen der Umsetzung von $\text{H}_2\text{ClGa}\cdot\text{NMe}_3$ mit hppH , welche ebenfalls

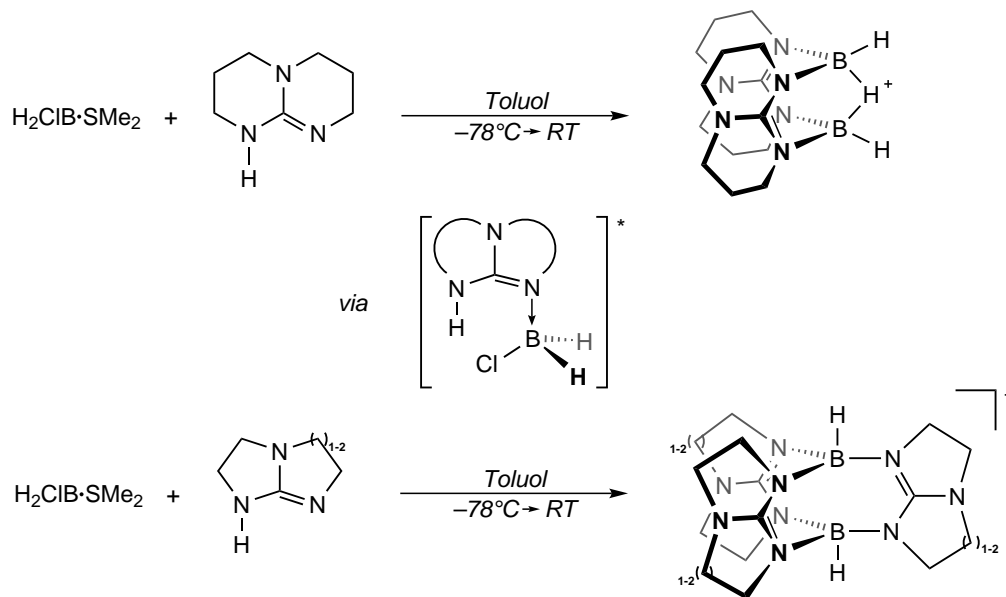
^[240] N. N. Greenwood *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 40–43.

^[241] H. Dorn *et al.*, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4327–4331.

¹⁷ Details zu den Strukturüberlagerungen und der graphischen Repräsentation können dem Abschnitt 4.5 entnommen werden. Größe und Farbe der Sphären geben die absoluten und relativen Abweichungen wieder. Bindungen, die in den Kristallstrukturen kürzer als in den optimierten Strukturen sind, werden in rot, längere Bindungen in grün dargestellt (Grenzwert: 0.02 Å).

nicht zur Bildung des Adduktes $\text{H}_2\text{ClGa}\cdot\text{hppH}$, sondern zur dimeren Verbindung $[\text{HClGa}(\text{hpp})]_2$ führt.^[242] Es ist anzunehmen, dass der Bildung von $[\text{HClGa}(\text{hpp})]_2$ mehrere Teilschritte zugrunde liegen, von denen der erste die erwartete Basenaustauschreaktion ist. Da die entsprechenden BH_3 -Addukte von hppH vergleichsweise unreaktiv sind, kann die Instabilität der $\text{H}_2\text{ClE}\cdot\text{hppH}$ -Intermediate ($\text{E} = \text{B}$ oder Ga) vermutlich auf das Halogenid zurückgeführt werden. Die EH_2Cl -Gruppe scheint somit in Kombination mit dem protischen Wasserstoffatom der Guanidinfunktion eine sehr hohe Reaktivität zu besitzen, welche zusammen für die Folgereaktionen der hppH -Addukte verantwortlich sind.

Da die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von bicyklischen Guanidinen im Wesentlichen durch die Ringgrößen m und n bestimmt werden, wurde versucht, diesen Einfluss durch Umsetzungen von Htbn und Htbo mit $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ abzuschätzen. Analog zu hppH kann jedoch auch für diese beiden Guanidine bei -78°C in Toluol keine Adduktbildung beobachtet werden und massenspektrometrische sowie ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die bereits bekannten Verbindungen $[\text{H}_2\text{B}(\text{L})_3]^+$ ($\text{L} = \text{tbn}$ oder tbo) die Hauptprodukte der Reaktion sind. Die Ergebnisse bestätigen, dass die elektronischen und sterischen Eigenschaften der eingesetzten Guanidine zwar die Bildung der Reaktionsprodukte beeinflussen, jedoch die zugrunde liegende Reaktivität durch die Variation der Ringgrößen nicht ausreichend herabgesetzt werden kann, um die direkten BH_2Cl -Addukte isolieren zu können. Die Ergebnisse der Umsetzungen verschiedener bicyklischer Guanidine mit $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ sind in Schema 2.4 zusammengefasst.

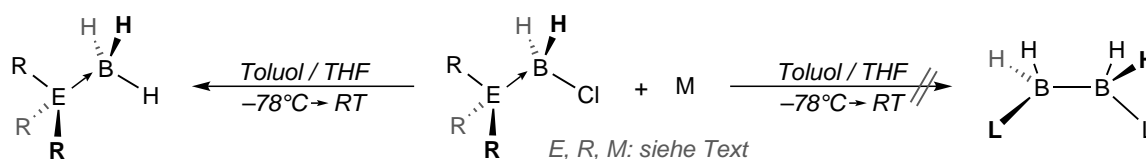


Schema 2.4. Reaktion von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ mit hppH unter Bildung des protonierten Diborans $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ (oben) und Umsetzung von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ mit Htbn und Htbo (unten) unter Bildung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{L})_3]^+$ ($\text{L} = \text{tbn}$ oder tbo). Die Reaktionen verlaufen vermutlich über das reaktive $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{L}$ ($\text{L} = \text{hppH}$, Htbn oder Htbo) Intermediat, das unmittelbar zu den beobachteten Reaktionsprodukten weiter reagiert.

Da die Bildung der Produkte $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ und $[\text{H}_2\text{B}(\text{L})_3]^+$ ($\text{L} = \text{tbn}$ oder tbo) zeigt, dass ei-

^[242] G. Robinson *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2648–2654.

ne Reaktion zwischen protischen und hydridischen Wasserstoffatomen in den $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{L}$ -Addukten stattfindet, sollte durch Substitution des N–H-Protons ein Zugang zu den BH_2Cl -Verbindungen möglich sein. Durch eine Umsetzung von hppMe in Toluol mit $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ bei Raumtemperatur und der anschließenden NMR-spektroskopischen Beobachtung der Bildung von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{hppMe}$ kann die N–H-Funktion als Ursache für die hohe Reaktivität von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{hppH}$ abgesichert werden. Dies bestätigt die Annahme, dass bei der Umsetzung von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ mit verschiedenen bizyklischen Guanidinen in einem ersten Reaktionsschritt der Lewisbasenaustausch stattfindet und legt nahe, dass dieses Addukt anschließend zu den in Schema 2.4 gezeigten Reaktionsprodukten weiter reagiert. Da ausgehend von bizyklischen Guanidinen, mit Ausnahme von hppMe , somit keine Vorläuferverbindungen zugänglich sind, welche für Reduktionsversuche vielversprechend sind, wurden hauptsächlich die Amin- und Phosphinverbindungen untersucht.



Schema 2.5. Versuchte Reduktion durch Amin- oder Phosphinliganden basenstabilisierter Monochlorborane zu den entsprechenden Diboranverbindungen unter Verwendung verschiedener Reduktionsmittel (M, rechte Reaktion). An Stelle der reduktiven Kupplung ist als Hauptprodukt der Umsetzungen die Bildung der entsprechenden BH_3 -Addukte und anderer Borhydride zu beobachten (linke Reaktion).

Die dargestellten Halogenborane $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$, $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PMe}_3$ und $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PPh}_3$ wurden wie in Schema 2.5 gezeigt durch die Umsetzung mit den Reduktionsmitteln Na bzw. KC_8 in Toluol oder $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ in THF auf mögliche B–B-Kupplungsreaktionen hin untersucht. Die ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen jedoch in allen Fällen keine Indizien für eine Reaktion zu den jeweiligen Diboranverbindungen. Die Hauptprodukte der Reduktion sind die entsprechenden BH_3 -Verbindungen, welche vermutlich durch eine Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel im Zuge der Reduktion gebildet werden. Zusätzlich sind in allen Fällen Signale von $[\text{BH}_4]^-$ und weiteren nichtidentifizierbaren Verbindungen enthalten. Durch einen Vergleich mit den ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten der literaturbekannten Diboran(4)-Verbindungen kann zwar deren Bildung nicht vollständig ausgeschlossen werden, jedoch stellt die mögliche Synthese durch Reduktion unter den untersuchten Reaktionsbedingungen keinen vielversprechenden Ansatz dar.^[83] Grundsätzlich sollte eine Reduktion basenstabilisierter BH_2Cl -Verbindungen zwar möglich sein, jedoch zeigen die Ausbeuten¹⁸ der bislang berichteten Darstellungen des NHC-stabilisierten Diborans $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{IPr}]_2$ und die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse, dass diese Reaktion nur bei wenigen Substraten möglich zu sein scheint und sich nicht mit akzeptablen Ausbeuten auf andere Halogenborane übertragen lässt.

Analog zur Darstellung der Monochlorborane lassen sich ausgehend von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ in *n*-Pentan bei Raumtemperatur die BH_3 -Addukte von PMe_3 und PPh_3 darstellen. Die spektroskopischen

¹⁸ Die literaturbekannten Reduktionen von Borhalogeniden zu basenstabilisierten Diboranen verlaufen mit Ausbeuten von 8 % (Ref. [82]) bzw. 26 % (Ref. [83]).

Eigenschaften beider Verbindungen stimmen mit den Literaturdaten überein, weshalb auf eine vollständige Charakterisierung der Moleküle verzichtet wurde.^[243,244] In Analogie zu den entsprechenden BH_2Cl -Addukten zeigt $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$ durch die H–B–P-Kopplungen ein charakteristisches ^{11}B -NMR-Signal (Dublett vom Quartett) bei $\delta = -36.69$ ppm mit Werten von $^1J_{\text{BH}} = 96$ Hz und $^1J_{\text{PB}} = 59$ Hz. Für $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_3$ sind, bedingt durch die gegenüber der Monochlorverbindung höhere Symmetrie, ebenfalls die beiden Kopplungen aufgelöst. Die chemische Verschiebung des Boratoms beträgt $\delta = -37.12$ ppm und die Kopplungskonstanten weisen Werte von $^1J_{\text{BH}} = 91$ Hz und $^1J_{\text{PB}} = 60$ Hz auf. Diese Verbindungen können theoretisch in mehreren Syntheserouten zu basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen umgesetzt werden.

Neben der Möglichkeit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ -Verbindungen durch eine B–B-Dehydrokupplungsreaktion in basenstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen zu überführen, ist ein weiterer Ansatz zunächst basenstabilisierte Boreniumionen des Typs $[\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{ER}_3\}_2(\mu\text{-H})]^+$ (E = N oder P, R = Me oder Ph) darzustellen. Dieser Verbindungstyp ähnelt der in der Arbeitsgruppe dargestellten protonierten Diboranverbindung $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ und wurde für $[\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3\}_2(\mu\text{-H})]^+$ bereits von *De Vries und Vedejs* berichtet.^[245–247] Da sich in diesen Verbindungen die beiden Boratome bereits in räumlicher Nähe zueinander befinden, könnte durch eine anschließende Deprotonierung das jeweilige basenstabilisierte Diboran(4) erhalten werden. Da BH_3 -Gruppen häufig nur eine sehr geringe Stabilität gegenüber Nucleophilen besitzen, ist die Stärke der E–B-Bindung und die Wahl der verwendeten Base für den Erfolg der Deprotonierungsreaktion ausschlaggebend. Ausgehend von der Umsetzung von zwei Äquivalenten $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ mit einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bzw. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol kann eine Umsetzung¹⁹ des basenstabilisierten Borans zu dem Boreniumkation beobachtet werden, welche besonders gut auf Basis des im Zuge der Reaktion entstehenden ^1H -NMR-Signals des verbrückenden Wasserstoffatoms im Bereich um -2 ppm verfolgt werden kann. Da die ^{11}B -NMR-Signale in allen Verbindungen sehr hohe Linienbreiten zeigen, sind in den ^{11}B -NMR-Spektren keine skalaren Kopplungen aufgelöst.

Neben der Hydridabstraktion ist eine Darstellung der basenstabilisierten Boreniumkationen durch eine Umsetzung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ mit $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{L}$ und AlCl_3 in CH_2Cl_2 möglich, wobei das Halogenid durch die Lewisäure abstrahiert werden kann.²⁰ Beide Syntheserouten sind in Schema 2.6 gezeigt, wobei durch die Verwendung von Halogenboranen und Boranen möglicherweise ein

^[243] C. A. Busacca *et al.*, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531.

^[244] S. R. Ghanta *et al.*, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8420–8425.

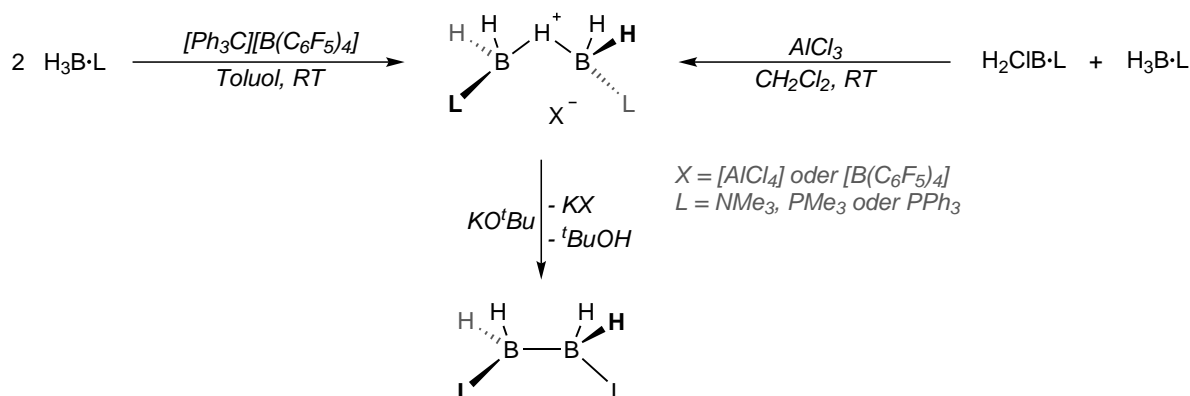
^[245] T. S. De Vries, E. Vedejs, *Organometallics* **2007**, *26*, 3079–3081.

^[246] A. Prokofjevs, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20056–20059.

^[247] A. Prokofjevs *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15686–15689.

¹⁹ Im Vergleich zu den Reaktionen mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zeigen die Umsetzungen von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ geringere Selektivitäten, weshalb die Hydridabstraktion mit dem $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation die bevorzugte der beiden Varianten ist. Im Folgenden wird der allgemeine Reaktionsverlauf für das System $[\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3\}_2(\mu\text{-H})]^+$ stellvertretend für alle Lewisbasen beschrieben.

²⁰ Neben dem Hydridabstraktionsprodukt sind bei allen Umsetzungen auf Basis von ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchungen noch Anteile von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ enthalten. Dies könnte sowohl auf die Verwendung von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, als auch auf das verwendete AlCl_3 zurückzuführen sein. Da keine Signale von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ mehr beobachtet werden können, ist eine unvollständig ablaufende Reaktion auszuschließen.



Schema 2.6. Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von doppelt-basenstabilisierten Boreniumkationen durch die Hydridabstraktion aus $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ (links) bzw. durch Chloridabstraktion aus einer äquimolaren Mischung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ und $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{L}$ (rechts), sowie die versuchte Deprotonierung der entstandenen Produkte unter Erhalt von basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen (unten).

Zugang zu gemischten Verbindungen mit verschiedenen Lewisbasen eröffnet wird, welche in weiterführenden Arbeiten untersucht werden könnten. Aufgrund der relativ geringen Stabilität von $[\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3\}_2(\mu\text{-H})]^+$ und der Schwierigkeit die Verbindung zu kristallisieren, erfolgte die Aufreinigung der Reaktionsprodukte durch Waschen mit *n*-Pentan und anschließender Trocknung unter vermindertem Druck. Obwohl auch durch Extraktionsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln keine NMR-reinen Verbindungen erhalten werden konnten, wurden die erhaltenen basenstabilisierten Boreniumkationen trotzdem in ersten Deprotonierungsversuchen eingesetzt. Als Base kam KO^tBu zum Einsatz, welches in der Lage ist, die protonierte Diboranverbindung $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ zum basenstabilisierten Diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu deprotonieren. Die Reaktionen, welche durch Zugabe einer Lösung von $[\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3\}_2(\mu\text{-H})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol zu einer Suspension von KO^tBu in Toluol ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt wurden, zeigen keine erfolgreiche Deprotonierung des Kations unter Bildung von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3]_2$ an. Untersuchungen mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie deuten jedoch auf die Zersetzung des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anions hin. Dieser Befund ist nichtsdestotrotz vielversprechend, da die N–B-Bindungen durch die Sauerstoffbase vermutlich nicht gespalten werden. Weitere zukünftige Arbeiten könnten möglicherweise durch eine Variation der Reaktionsbedingungen und durch eine umfassende Untersuchung verschiedener Basen die Synthese basenstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen ermöglichen.

Die erhaltenen $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ -Verbindungen ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$ und hppH) wurden weitergehend in thermischen und übergangsmetallkatalysierten N–B- und B–B-Dehydrokupplungsreaktionen auf ihre Eignung als Vorläuferverbindungen für die Synthese von basenstabilisierten Diboranen untersucht, welche nun im Folgenden vorgestellt werden.

2.1.2 Dehydrokupplungsreaktionen von Guanidinboranen

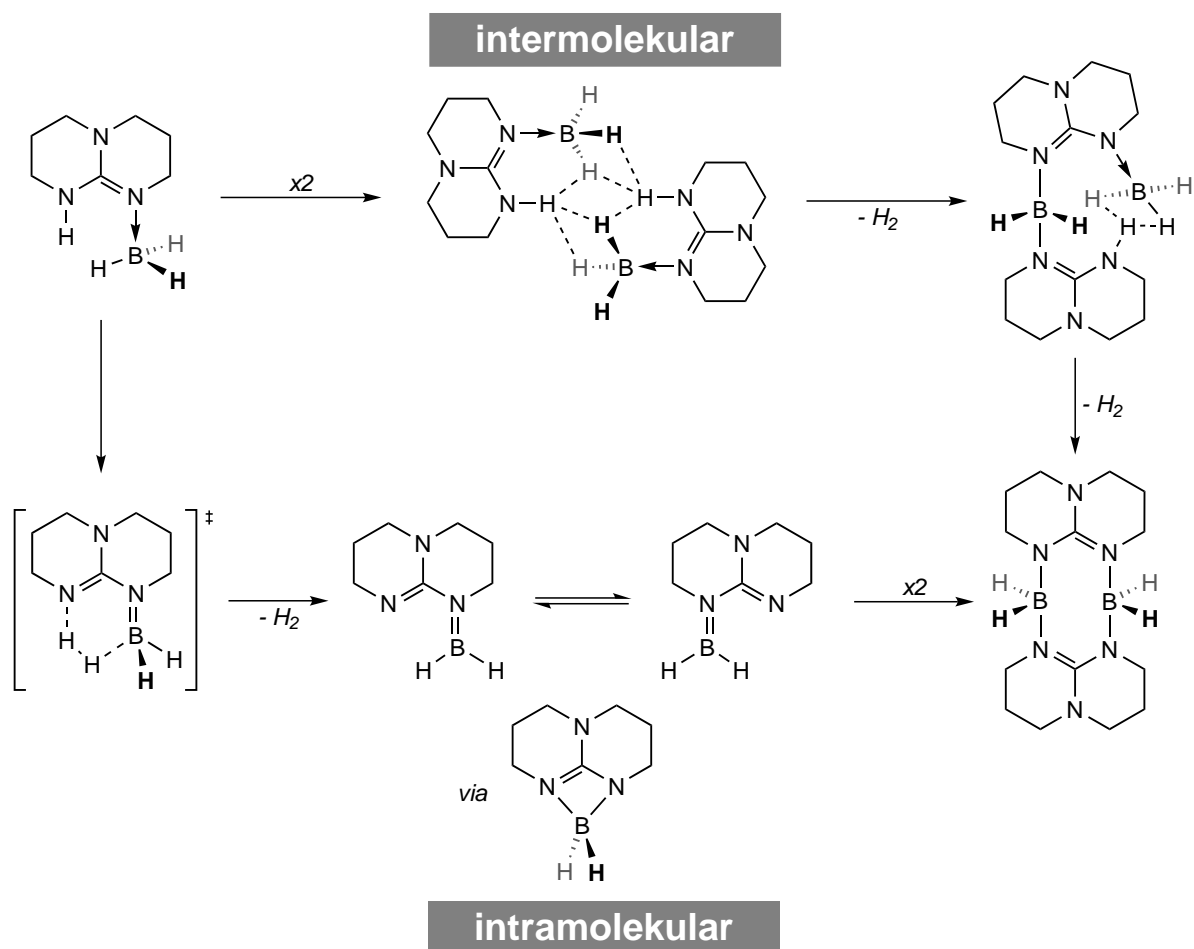
Ausgehend von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ ist eine thermische N–B-Dehydrokupplungsreaktion unter Abspaltung von zwei H_2 -Molekülen möglich, im Zuge dessen eine Dimerisierung zum doppelt-basenstabilisierten Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ stattfindet. Diese Reaktion wurde bereits experimentell in der Arbeitsgruppe untersucht und mechanistische Aspekte am Beispiel des azyklischen Guanidinborans $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ quantenchemisch betrachtet,^[248] wobei zwei mögliche Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen wurden. Übertragen auf die Reaktion von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ könnte diese intramolekular verlaufen, indem aus einem $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ -Molekül ein Äquivalent Wasserstoff abgespalten wird. Hierbei entsteht $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hpp}]$, welches anschließend barrierefrei zu $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ dimerisiert. Die mechanistische Alternative ist eine intermolekulare Dehydrokupplungsreaktion, welche durch eine konzertierte oder schrittweise ablaufende H_2 -Abspaltung aus einem *van-der-Waals*-Komplex aus zwei $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ -Molekülen erfolgt. Beide in Schema 2.7 gezeigten möglichen Reaktionsmechanismen wurden quantenchemisch auf LPNO-CEPA/1/CBS//SCS-MP2/TZVPP-Niveau untersucht. Der im intermolekularen Mechanismus auftretende *van-der-Waals*-Komplex ist bereits in der Kristallstruktur von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ zu erkennen und erklärt durch die Wechselwirkungen zwischen protischen und hydridischen Wasserstoffatomen den im Vergleich zum methylierten Guanidinboran $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppMe}$ höheren Schmelzpunkt der Verbindung. Die Bildung des Dimers aus zwei $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ -Monomeren ist hierbei mit $\Delta_R G^\circ = -3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit einem leichten Enthalpiegewinn verbunden. Anschließend kann aus dem *van-der-Waals*-Komplex durch eine mit $\Delta_R G^\circ = -17.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ leicht exergon ablaufende H_2 -Abspaltung die Zwischenstufe gebildet werden, in der die beiden hpp-Substituenten über eine BH_2 -Einheit miteinander verbunden sind. Ausgehend von dieser Verbindung verläuft die zweite N–B-Dehydrokupplung zum basenstabilisierten Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ mit $\Delta_R G^\circ = -87.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ erneut exergon ab. Für eine konzertierte Reaktion, welche eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta_R G^\circ = -109.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ besitzt, konnte im Rahmen der Untersuchungen kein Übergangszustand gefunden werden.

Obwohl der intermolekulare Mechanismus die Bildung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ widerspruchsfrei erklären kann, verläuft die Dehydrokupplung vermutlich über eine intramolekulare Dehydrokupplungsreaktion. Diese Annahme resultiert aus Untersuchungen an den Guanidinboranen $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{tbnH}$, in denen die BH_3 -Gruppe sowohl am Sechsring, als auch am Fünfring gebunden sein kann.^[249] Da auch unter Verwendung eines großen Überschusses von einem der beiden Isomere ein Produktgemisch aus beiden möglichen $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$ -Isomeren im ungefähren Verhältnis von 1:1 entsteht, kann der beschriebene intermolekulare Mechanismus die Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$ nicht erklären. Da eine Isomerisierung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{tbnH}$ in Lösung bei Raumtemperatur²¹ nicht beobachtet werden kann, findet diese vermutlich erst im Zuge der Reaktion

^[248] O. Ciobanu, Dissertation, [Universität Heidelberg](#), 2009.

^[249] N. Schulenberg, Dissertation, [Universität Heidelberg](#), 2011.

²¹ Da die N–B-Dehydrokupplungsreaktion auf Basis der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf einer ähnlichen Zeitskala abläuft wie die Isomerisierung des Startmaterials, ist diese als Ursache für das beobachtete Produktverhältnis unwahrscheinlich. Siehe Ref. [249] für weitere Informationen.



Schema 2.7. Mögliche Reaktionsmechanismen der N–B-Dehydrokupplungsreaktion zur Synthese von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$, welche intermolekular über einen *van-der-Waals*-Komplex (oben), oder intramolekular über ein $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hpp}]$ -Intermediat (unten) ablaufen kann. Die gezeigte Isomerisierung über den C_5 -symmetrischen viergliedrigen Heterozyklus ist lediglich für bicyclische Guanidine mit unterschiedlichen Ringgrößen (m,n) relevant und an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber gezeigt.

statt. Übertragen auf die Dehydrokupplung des hpp-Systems findet dabei zunächst eine H_2 -Abspaltung unter Bildung von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hpp}]$ statt, das eine dienartige Molekülstruktur besitzt. Die berechnete freie Aktivierungsenthalpie dieser Reaktion beträgt $\Delta G^\ddagger = +114.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Bildung der $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hpp}]$ -Zwischenstufe verläuft mit $\Delta_R G^\circ = +13.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ leicht endergon. Dieses Intermediat kann durch die Bildung eines C_5 -symmetrischen viergliedrigen Ringes ($\Delta_R G^\circ = -2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) isomerisieren, wobei die H_2B -Gruppe zwischen den beiden Stickstoffatomen ausgetauscht wird. Experimentelle Versuche dieses hypothetische Reaktionsintermediat gezielt herzustellen, waren jedoch nicht erfolgreich. Die Umsetzung des lithiierten Guanidins hppLi mit $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ in Toluol ergaben bei höheren Temperaturen ($60\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$) das Dehydrokupplungsprodukt $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$, wohingegen bei tiefen Temperaturen ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$ bis Raumtemperatur) die Bildung des Lewisadduktes $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ als neue Borspezies zu beobachten war. Hierbei entsteht $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ vermutlich durch eine Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel, was jedoch im Zuge der Untersuchungen nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Da

die Zielverbindung dieser Umsetzung jedoch nur um $\Delta G^\circ = 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch günstiger als die dienartige Verbindung ist, ist eine Isolation des Vierrings vermutlich nicht möglich. Dies ist auf die hohe Reaktivität von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hpp}]$ zurückzuführen, welches in einer exergonen Reaktion mit $\Delta_R G^\circ = -136.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ dimerisiert, wobei für diese Reaktion kein Übergangszustand gefunden werden konnte und sie vermutlich barrierefrei abläuft.

Experimentell verläuft die thermische Dehydrokupplung einer Reaktionsmischung von hppH und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ zu $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in Toluol unter Rückflussbedingungen auf Basis von ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchungen innerhalb von 2 h unter vollständigem Umsatz von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$. Unter Verwendung eines leichten Überschusses des Trimethylaminborans lässt sich die vollständige Umsetzung der Guanidinbase garantieren und überschüssiges $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ kann unter vermindertem Druck aus der Reaktionslösung entfernt werden. Durch Kristallisation bei -20°C kann das doppelt-basenstabilisierte Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in 81 % Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden oder in Gegenwart eines geeigneten Übergangsmetallkatalysators in einer B–B-Dehydrokupplungsreaktion, welche im nächsten Unterabschnitt eingehend diskutiert wird, zum basenstabilisierten Diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ umgesetzt werden. Das Diboran $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$, welches bereits in der Arbeitsgruppe vollständig charakterisiert werden konnte, besitzt ein charakteristisches Triplettssignal im ^{11}B -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei $\delta = -3.97 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 99 \text{ Hz}$.^[156]

Der bereits erwähnte nächste Reaktionsschritt stellt die übergangsmetallkatalysierte B–B-Dehydrokupplungsreaktion dieser Verbindung zum basenstabilisierten Diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ dar. Unter dem Gesichtspunkt einer Speicherung von molekularem Wasserstoff sollte diese H_2 -freisetzende Reaktion möglichst thermodynamisch reversibel ablaufen. Grundsätzlich kann die Thermochemie der Reaktion durch die Wahl der bizyklischen Guanidine gesteuert werden, welche die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der beiden beteiligten Diboranverbindungen und somit letztendlich auch die freie Reaktionsenthalpie der B–B-Dehydrokupplungsreaktion bestimmen. Bereits in der Arbeitsgruppe auf BP86/SV(P)-Niveau durchgeführte Studien legten dabei nahe, dass für den hpp-Bizyklus ein durchaus akzeptabler Wert von $\Delta_R G^\circ = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die B–B-Dehydrokupplungsreaktion vorliegt. Zusätzlich wurde eine qualitative Korrelation zwischen N–C–N-Winkel und der freien Reaktionsenthalpie gefunden, welche die Thermochemie der Reaktion mit den strukturellen Eigenschaften der Guanidinate in Verbindung setzt.^[162,248] Um, in Einklang mit den thermochemischen Untersuchungen zum Lewisbasenaustausch, zuverlässigere Aussagen in Bezug auf die freien Reaktionsenthalpien ($\Delta_R G^\circ$) der Reaktionen treffen zu können, wurden zunächst weitere theoretische Untersuchungen für den hpp-Bizyklus mit verschiedenen Korrelationsmethoden durchgeführt, welche in Tabelle 2.3 zusammengefasst sind. Für $\Delta_R G^\circ$ finden sich hierbei in Abhängigkeit von Korrelationsmethode und Basissatz Werte zwischen $\Delta_R G^\circ = -26.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (BP86/TZVPP) und $\Delta_R G^\circ = -3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DLPNO-CCSD(T)/TZVPP), wobei innerhalb der DFT-Untersuchungen primär das verwendete Funktional und weniger der Basissatz²² die Thermochemie beeinflusst. Die Ergebnisse zeigen übereinstim-

²² Der Einfluss des Basissatzes wurde für SV(P), TZVP und TZVPP untersucht.

Tabelle 2.3. Abhängigkeit der Reaktionsenergie ($\Delta_R E$), Reaktionsenthalpie ($\Delta_R H^\circ$) und freien Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G^\circ$) der Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in der Gasphase in Bezug zur verwendeten Korrelationsmethode.

Korrelationsmethode/Basissatz	$\Delta_R E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_R H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_R G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
BP86/TZVPP	-0.2	+7.1	-26.7
B3LYP/TZVPP	+5.2	+11.8	-22.2
BHLYP/TZVPP	+10.1	+18.0	-16.3
TPSSH/TZVPP	+8.9	+15.8	-18.0
PBE0/TZVPP	+3.2	+10.3	-23.7
MP2/TZVPP	+17.4	+24.7	-9.1
SCS-MP2/TZVPP	+16.4	+23.8	-10.1
B2PLYP-D3/TZVP	+16.4	+23.8	-10.0
DLPNO-CCSD(T)/TZVPP	+22.7	+30.1	-3.8
LPNO-CEPA/1/CBS	+45.7	+24.9	-9.0

^a Alle elektronischen Energien wurden um die Beiträge der Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert, welche mit Ausnahme der MP2- und Lokalkorrelationsmethoden auf dem jeweiligen theoretischen Niveau erhalten wurden. Für alle Untersuchungen, welche nicht innerhalb des (Hybrid)-DFT-Ansatzes durchgeführt wurden, wurden die Nullpunktsschwingungsenergien auf BP86/TZVPP-Niveau berechnet.

^b Die Struktur von H_2 wurde in C_1 -Symmetrie optimiert.

^c Die CBS-Extrapolation wurde mit den cc-Basissätzen cc-pVDZ, cc-pVTZ und cc-pVQZ durchgeführt.

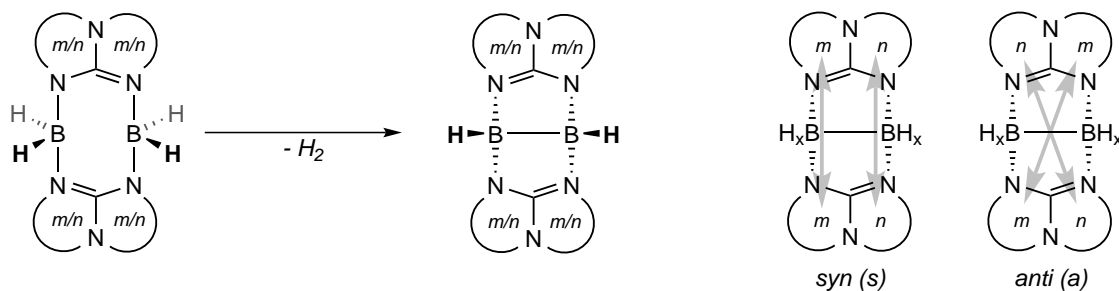
^d Die thermochemischen Beiträge zur Bestimmung von $\Delta_R H^\circ$ und $\Delta_R G^\circ$ wurden für $T = 273.15 \text{ K}$ und $p = 0.1 \text{ MPa}$ berechnet.

mend, dass die Dehydrokupplungsreaktion exergon abläuft und in einem Bereich der freien Enthalpie liegt, welcher für eine reversible H_2 -Freisetzung bzw. dessen Aufnahme interessant ist. Unter der Annahme, dass die (SCS)-MP2- und Coupled-Cluster Methoden mit lokaler Elektronenkorrelation grundsätzlich zuverlässigere Energien als die DFT-Ansätze für das untersuchte System liefern, wird die Reaktion von den meisten DFT-Funktionalen zu exergon berechnet. Eine Ausnahme bildet das Doppelhybridfunktional B2PLYP, welches jedoch bedingt durch seinen hohen Anteil an Hartree-Fock-Austausch und MP2-Korrelationsenergie erwartungsgemäß dicht an den MP2-Reaktionsenthalpien liegt. Unter Verwendung des LPNO-CEPA/1-Ansatzes, welcher sich bereits in den Lewisbasenaustauschreaktionen bewährt hat, wird bei Extrapolation zum Basissatzlimit ein Wert von $\Delta_R G^\circ = -9.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten. Auf Grundlage dieser Ergebnisse und mit denen der theoretischen Untersuchungen der H_3B - und H_2ClB -Addukte wurden die freien Reaktionsenthalpien verschiedener basenstabilisierter Diborane $[\text{H}_2\text{B}(\text{L})]_2$ (L = verbrückendes Guanidinat) neu berechnet, wobei alle Kombinationen verschiedener Ringgrößen zwischen $(m,n) = 5-7$, gezeigt in Schema 2.8, berücksichtigt wurden. Für alle uneinheitlichen Ringsysteme ($m \neq n$) wurden die beiden *syn*- bzw. *anti*-Isomere berücksichtigt, welche durch die relative Orientierung beider Guanidine definiert sind.

Als Startstrukturen wurde, soweit verfügbar, auf literaturbekannte kristallographisch charakterisierte Guanidine und Guanidinate zurückgegriffen, wobei in allen Fällen verschiedene Konformationsmöglichkeiten der Ringe und individueller CH_2 -Gruppen untersucht wurden.^[144,250,251] Die Ergebnisse der Neuevaluation, welche in Tabelle 2.4 zusammengefasst sind, zeigen im

^[250] F. A. Cotton *et al.*, *Dalton Trans.* **2006**, 4623–4631.

^[251] S. H. Oakley *et al.*, *Dalton Trans.* **2004**, 1113–1114.



Schema 2.8. Allgemeine Übersicht der Dehydrokupplung verschiedener guanidinatstabilisierter Diboran(6)-Verbindungen (links). Bei unterschiedlich großen Ringsystemen (m,n) können, bedingt durch deren relative Orientierung zwei Isomere vorkommen, welche im Folgenden unter Angabe eines Präfix als *syn*- (*s*) und *anti*- (*a*) Isomer bezeichnet werden (rechts).

Vergleich zu den vorherigen DFT-Untersuchungen ein leicht verändertes Bild der Thermochemie, das hpp^- als vielversprechendstes Guanidinat ausweist. Im Vergleich zum hpp -System

Tabelle 2.4. Zusammenfassung der quantenchemischen Untersuchungen zur B–B-Dehydrokupplung für verschiedene bicyclische Guanidinliganden auf LPNO-CEPA/1-Niveau unter Extrapolation zum Basissatzlimit. Die Strukturoptimierungen wurden auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau in den jeweils angegebenen Punktgruppen durchgeführt und thermochemische Korrekturen wurden in allen Fällen auf BP86/TZVPP-Niveau erhalten. Alle Reaktionsenergien ($\Delta_R E$) und freien Reaktionsenthalpien ($\Delta_R G^\circ$) sind in kJ mol^{-1} angegeben.

Reaktion	(m,n)	$\Delta_R E$	$\Delta_R G^\circ$
$[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2 (C_{2v}) \longrightarrow [\text{HB}(\text{tbo})]_2 (C_{2v}) + \text{H}_2$	(5,5)	+144.3	+120.4
$[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2 (C_i) \longrightarrow [\text{HB}(\text{tbn})]_2 (C_1) + \text{H}_2$	a-(5,6)	+62.3	+36.0
$[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2 (C_s) \longrightarrow [\text{HB}(\text{tbn})]_2 (C_s) + \text{H}_2$	s-(5,6)	+47.3	+22.2
$[\text{H}_2\text{B}(\text{tbd})]_2 (C_2) \longrightarrow [\text{HB}(\text{tbd})]_2 (C_2) + \text{H}_2$	a-(5,7)	+39.7	+15.0
$[\text{H}_2\text{B}(\text{tbd})]_2 (C_s) \longrightarrow [\text{HB}(\text{tbd})]_2 (C_s) + \text{H}_2$	s-(5,7)	+42.1	+17.7
$[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2 (C_{2h}) \longrightarrow [\text{HB}(\text{hpp})]_2 (C_{2v}) + \text{H}_2$	(6,6)	+17.6	-9.0
$[\text{H}_2\text{B}(\text{tbu})]_2 (C_2) \longrightarrow [\text{HB}(\text{tbu})]_2 (C_2) + \text{H}_2$	a-(6,7)	+44.4	+17.3
$[\text{H}_2\text{B}(\text{tbu})]_2 (C_s) \longrightarrow [\text{HB}(\text{tbu})]_2 (C_s) + \text{H}_2$	s-(6,7)	+35.5	+9.3
$[\text{H}_2\text{B}(\text{tbd}^*)]_2 (C_2) \longrightarrow [\text{HB}(\text{tbd}^*)]_2 (C_2) + \text{H}_2$	(7,7)	-32.0	-57.0

^a Die thermochemischen Beiträge zur Bestimmung von $\Delta_R G^\circ$ wurden für $T = 273.15 \text{ K}$ und $p = 0.1 \text{ MPa}$ berechnet. Alle elektronischen Energien wurden um die Beiträge der Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert, welche auf BP86/TZVPP-Niveau erhalten wurden.

^b Die Struktur von H_2 wurde in C_1 -Symmetrie optimiert.

^c Der nach der *von-Baeyer*-Nomenklatur systematische Name des 7,7-Rings lautet 1,6,8-Triazabicyklo-[5.5.0]dodec-7-en und hat somit die gleiche systematische Abkürzung wie der 5,7-Ring (1,6,8-Triazabicyklo-[5.3.0]dec-7-en). Zur Unterscheidung wird der 7,7-Ring daher mit tbd^* abgekürzt.

liegt bei den meisten anderen Verbindungen eine endotherme Reaktion vor, welche im Betrag einen ungünstigeren Wert für die angestrebte reversible Dehydrokupplung aufweist. Im tbo -Ringsystem liegt der auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau berechnete B··B-Abstand des Reaktionsprodukts $[\text{HB}(\text{tbo})]_2$ mit 1.853 \AA über der Summe der *van-der-Waals*-Radien. Da die Orientierung der freien Elektronenpaare im tbo^- -Anion leicht in entgegengesetzte Richtungen erfolgt, wäre es für die beiden Boratome in $[\text{HB}(\text{tbo})]_2$ nur unter hohem Energieaufwand möglich, sich in einen Abstand, welcher im Bereich einer elektronenpräzisen B–B-Bindung liegt, zu verzerren. Da die Triebkraft der B–B-Dehydrokupplung neben der Abspaltung von molekularem H_2 die

Bildung der thermodynamisch sehr stabilen B–B-Bindung ist, fehlt dieser stabilisierende Energiebetrag, weshalb die Reaktion mit $\Delta_R G^\circ = +120.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich endergon abläuft. Die tbn-, tbd- und tbu-Ringsysteme zeigen im Vergleich zur Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ im Betrag ähnliche freie Reaktionsenthalpien, die im Bereich zwischen $\Delta_R G^\circ = +9.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_R G^\circ = -36.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegen. Diese Reaktionen verlaufen jedoch endergon und zumindest für das tbn-System konnte bislang experimentell keine thermische oder übergangsmetallkatalysierte B–B-Dehydrokupplungsreaktion realisiert werden. Da die Homokupplung von Catecholboran zu Biscatecholdiboran mit $\Delta_R G^\circ = +37.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau bei Standardbedingungen ebenfalls endergon ist, diese aber in Lösung und Gegenwart geeigneter Übergangsmetallkatalysatoren bei hohen Temperaturen abläuft, könnte eine Dehydrokupplungsreaktion unter Umständen auch für guanidinatstabilisierte Diborane mit $m, n \neq 5, 5$ durchaus möglich sein.^[115,252] Durch die Vergrößerung des Ringsystems ist mit Ausnahme der Dehydrokupplungen von $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbu})]_2$ eine Abnahme der freien Reaktionsenthalpie zu beobachten und für den tbd*-Ring ($m, n = 7, 7$) wird im Rahmen der theoretischen Untersuchungen eine deutlich exergone B–B-Dehydrokupplung vorhergesagt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse für alle untersuchten Ringsysteme lässt sich jedoch im Vergleich zu der auf DFT-Niveau berichteten linearen Korrelation zwischen N–C–N-Winkel, welcher die strukturellen Einflüsse des Guanidins wiedergibt, und freier Reaktionsenthalpie kein expliziter Zusammenhang²³ finden. Das System $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2 / [\text{HB}(\text{hpp})]_2$, welches im Rahmen der untersuchten Dehydrokupplungsreaktionen das vielversprechendste für die reversible H_2 -Speicherung ist, wurde daher sowohl mit theoretischen, als auch mit experimentellen Methoden eingehender untersucht.

^[252] H. Braunschweig *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.

²³ Zusätzlich zum N–C–N-Winkel der $[\text{H}_2\text{B}(\text{L})]_2$ -Verbindungen wurden die analogen Winkel der $[\text{HB}(\text{L})]_2$ -Moleküle und die der freien Guanidinate untersucht. Eine lineare Korrelation konnte nicht gefunden werden.

2.1.3 Untersuchungen zur B–B-Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$

Quantenchemische Voruntersuchungen

Da mit den beiden Verbindungen $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ das im Rahmen der quantenchemischen Untersuchungen beste System zur reversiblen H_2 -Speicherung vorliegt, wurde versucht, durch eine Berechnung des Reaktionsprofils der B–B-Dehydrokupplung weitere Einblicke in diese Reaktion zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.3 zusammengefasst, wobei die wesentlichen Reaktionsintermediate und der gefundene Übergangszustand strukturell analog zu den Verbindungen der berechneten Ga–Ga-Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{hpp})]_2$ sind.^[253] Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten Strukturen von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit den auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau optimierten Strukturen,²⁴ wurde dieses Niveau in der theoretischen Untersuchung gewählt. Elektronische Energien wurden auf Basis der so erhaltenen Strukturen²⁵ über den LPNO-CEPA/1-Ansatz unter CBS-Extrapolation und thermochemische Beiträge auf BP86/TZVPP-Niveau erhalten. Das doppelt-basenstabilisierte

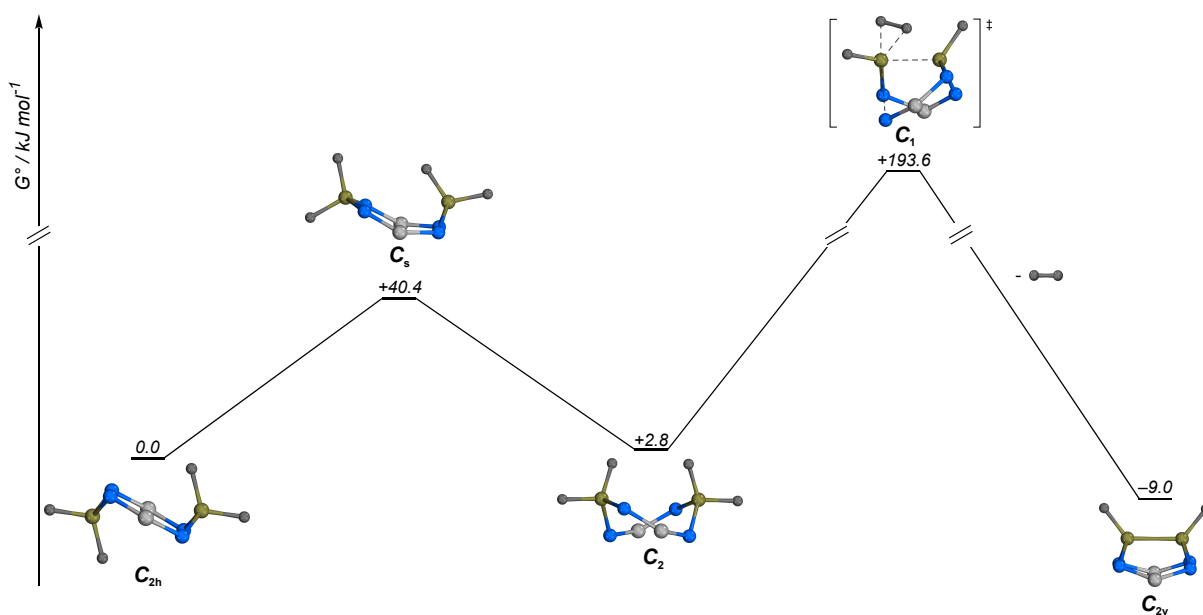


Abbildung 2.3. Berechnetes Reaktionsprofil für die B–B-Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Alle Minimumstrukturen wurden auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau optimiert, der Übergangszustand wurde auf BP86/TZVPP-Niveau berechnet. Die angegebenen freien Enthalpien wurden über LPNO-CEPA/1-Ansatz mit Extrapolation zum Basissatzlimit und thermochemischen Beiträgen auf BP86/TZVPP-Niveau berechnet. Auf die Darstellung der Peripherie der verbrückenden Guanidine wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Diboran $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ liegt in einer Sesselkonformation²⁶ in C_{2h} -Symmetrie vor, welche die ener-

^[253] D. Rudolf, Dissertation, [Universität Heidelberg](#), 2013.

²⁴ Die RMSD-Werte von 0.075 \AA und 0.116 \AA für die entsprechenden Superpositionen von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ sind zum Teil deutlich geringer, als mit den auf DFT-Niveau (TZVPP-Basissatz und B3LYP, PBE0-, B3LYP, TPSSH- und BP86-Funktional) erhaltenen Ergebnissen

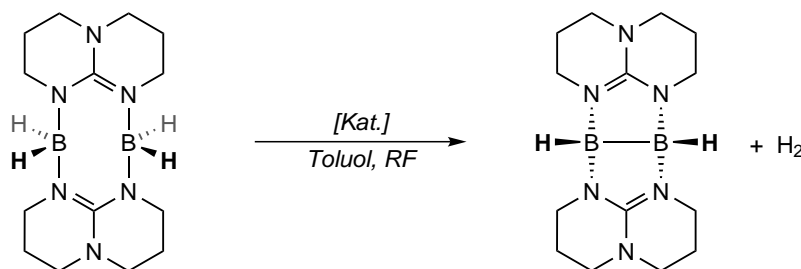
²⁵ Die Übergangszustandsstruktur wurde auf BP86/TZVPP-Niveau optimiert.

²⁶ Alle angegebenen Konformationen beziehen sich auf die relative Orientierung der $[\text{H}_2\text{B}\{\text{NCN}\}_2\text{BH}_2]$ -Einheit im Molekül, welche in Abbildung 2.3 gezeigt ist.

getisch günstigste Konformation des Moleküls darstellt. Der B···B-Abstand beträgt 3.097 Å und die BH₂-Gruppen zeigen in entgegengesetzte Richtungen. Die zwei weiteren Konformere, welche für den Reaktionspfad relevant sind, sind die Halbsessel- (C_s) und Bootkonformation (C₂), die relativ um $\Delta G^\circ = +40.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G^\circ = +2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher liegen. Das Halbsesselkonformer liegt in Bezug auf die Orientierung der BH₂-Gruppen zwischen der Sessel- und der Bootkonformation und seine freie Enthalpie entspricht vermutlich in etwa der Isomerisierungsbarriere für den Übergang zur C₂-symmetrischen Verbindung. Im Halbsesselkonformer beträgt der Abstand der beiden Boratome 3.135 Å, jedoch liegt eine der beiden BH₂-Gruppen in einer Ebene mit den beiden benachbarten Stickstoffatomen und den quartären Kohlenstoffatomen der Guanidineinheit. Durch die relative Bewegung der Borangruppe innerhalb der Ebene in Richtung der zweiten BH₂-Gruppe erhält man die Bootkonformation von [H₂B(hpp)]₂. In dieser sind die Guanidinatringe gegeneinander verdreht und auch hier ist der B···B-Abstand mit 3.024 Å im Vergleich zur energetisch günstigsten Konformation nahezu unverändert. Diese Konformation stellt den Ausgangspunkt der Dehydrokupplungsreaktion dar. Im Übergangszustand sind zwei der vier Wasserstoffatome nur noch schwach an die Boratome gebunden und eine der N–B-Bindungen zum Guanidinatliganden ist nahezu vollständig gebrochen. Die Auslenkung entlang der einzigen imaginären Frequenz ($\nu(\text{A}) = -485.1 \text{ cm}^{-1}$) führt zur Dissoziation der beiden H-Atome als H₂-Molekül und, unter der erneuten Knüpfung der N–B-Bindung, der Ausbildung der B–B-Bindung, wobei [HB(hpp)]₂ erhalten wird. Die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion beträgt $\Delta G^\ddagger = +193.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, was erklärt, weshalb eine Reaktion auf thermischem Weg nicht erfolgen kann. Dies ist in Einklang mit den experimentellen Befunden, welche den Einsatz eines Übergangsmetallkatalysators erfordern.

Experimentelle Untersuchungen zur übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplung

Die übergangsmetallkatalysierte B–B-Dehydrokupplung von [H₂B(hpp)]₂ wurde, wie bereits in Abschnitt 1.2 erwähnt, in der Arbeitsgruppe *Himmel* entwickelt und stellt bis zum heutigen Tag eine der wenigen literaturbekannten Beispiele dar, in denen eine elektronenpräzise B–B-Bindung durch die Abspaltung von molekularem Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators aufgebaut werden kann. Bislang beschränkte sich die Auswahl an Übergangsmetallkatalysatoren für diese Umsetzung auf [Rh(μ -Cl)(cod)]₂ und [Ru(CO)₄]₃, welche beide in Konzentrationen von 2 mol% die H₂-Abspaltung aus [H₂B(hpp)]₂ katalysieren. Ein Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchung der B–B-Dehydrokupplungsreaktion war es, weitere katalytisch aktive Verbindungen zu finden und Beiträge zur Aufklärung des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus zu leisten. Der Fortschritt der in Schema 2.9 gezeigten Reaktion lässt sich sowohl auf Basis von ¹H- als auch mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgen, wobei aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Verschiebung von Edukt und Produkt im ¹¹B-NMR-Spektrum ($\delta = -2.36 \text{ ppm}$ und $\delta = -1.16 \text{ ppm}$ in d₈-Toluol) eine Reaktionsverfolgung unter Verwendung



Schema 2.9. Untersuchte B–B-Dehydrokupplungsreaktion von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, welche in Toluol unter Rückflussbedingungen in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators ([Kat.]) durchgeführt wird.

der ^1H -NMR-Signale²⁷ der Guanidinreste bevorzugt ist. Der typische Reaktionsverlauf ist am Beispiel von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ als Präkatalysator²⁸ in Abbildung 2.4 (links) gezeigt, wobei die Signale zwischen $\delta = 3.25\text{--}3.05$ ppm bzw. $\delta = 3.55\text{--}3.25$ ppm $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zugeordnet werden können.

Beim Versuch weitere Präkatalysatoren für die Dehydrokupplungsreaktion zu finden, wurden zunächst die Übergangsmetallhalogenide CoCl_2 , FeCl_2 und CuCl untersucht, welche erfolgreich in der Dehydrokupplung von Aminboranen eingesetzt werden können.^[60,254,255] Da sich in $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ die Übergangsmetalle in der formalen Oxidationsstufe +I bzw. 0 befinden, wurden zusätzlich weitere Verbindungen des späten d-Blocks mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen eingesetzt. Hierbei fiel die Wahl auf verschiedene Rh(I)- und Ir(I)-Verbindungen mit Phosphinen, Olefinen und Kohlenstoffmonoxid als Coliganden, sowie auf das Ir(III)-System $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$,²⁹ welches eine hohe Aktivität für die Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ besitzt.^[256] Zusätzlich wurden die Gruppe-9-Übergangsmetallkomplexe von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, welche in Abschnitt 2.2 vorgestellt werden, auf ihre Eignung als Präkatalysatoren getestet, wobei auf eine Untersuchung von $[\text{IrCl}(\text{dbcot})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ aufgrund der geringen Ausbeute und leicht höheren Abweichungen in den Elementaranalysen verzichtet wurde. Alle im Rahmen dieser Studie untersuchten Präkatalysatoren sind in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Alle Reaktionen wurden im NMR-Maßstab in versiegelten Röhrcchen in d_8 -Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, wobei 2 mol% des jeweiligen Präkatalysators in Bezug auf $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ eingesetzt wurden. Mögliche Beeinflussungen der Reaktionskinetik durch den sich im Rahmen der fortschreitenden Dehydrokupplung aufbauenden H_2 -Druck konnten durch Vergleichsexperi-

^[254] A. C. Malcolm *et al.*, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12905–12916.

^[255] J. R. Vance *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048–3064.

^[256] M. C. Denney *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048–12049.

²⁷ Neben der ähnlichen chemischen Verschiebung sind die hohen Linienbreiten der Signale und die geringere Integrationsgenauigkeit von $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zusätzlich ausschlaggebend für die Auswertung auf Basis der ^1H -NMR-Daten. Die in ^{11}B -NMR-Spektren häufig notwendige manuelle Phasen Anpassung des Datensatzes stellt des Weiteren eine zusätzliche Fehlerquelle bei der Auswertung dar.

²⁸ Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die eingesetzten Übergangsmetallverbindungen eine aktive Spezies bilden, welche sich deutlich von den eingesetzten Verbindungen unterscheidet, weshalb diese als Präkatalysatoren bezeichnet werden.

²⁹ *p*-HPCP wird als Abkürzung für den Chelatliganden $\kappa^3\text{-}2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2$ verwendet.

mente mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ unter Druckausgleich nicht festgestellt werden, weshalb die Effekte durch die H_2 -Atmosphäre als vernachlässigbar gering angenommen werden.

Tabelle 2.5. Übersicht der in der Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ untersuchten Präkatalysatoren. Alle Reaktionen wurden im NMR-Maßstab in versiegelten Röhrchen unter Verwendung von 2 mol% des jeweiligen Präkatalysators in d_8 -Toluol als Lösungsmittel unter Rückflussbedingungen durchgeführt. In der letzten Spalte ist das Bestimmtheitsmaß (R^2) der auf Basis der experimentellen Daten durchgeführten Simulationen angegeben.

Präkatalysator	$t_{\text{konv}} / \text{min}$	R^2
$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	44	0.999
$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$	83	0.991
$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$	–/–	–/–
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$	–/–	–/–
$[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	–/–	–/–
$[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	112	0.996
$[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	3558	0.968
$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	(40)	–/–
$[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	(30)	–/–
$[\text{IrI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	37	0.985
$[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$	–/–	–/–
CoCl_2	>8000	–/–
FeCl_2	–/–	–/–
CuCl	≈ 5300	–/–
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	–/–	–/–

^a Für die Experimente mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ wurde die Reaktionsmischung vor dem Erhitzen für 10 min mit UV-Licht bestrahlt.

^b Vor der Messung der ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren wurden die Reaktionslösungen im Eisbad abgekühlt, um einen möglichst schnellen Abbruch der Reaktion zu gewährleisten. Für die Iridiumpräkatalysatoren $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ konnte aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten keine zuverlässige Bestimmung der Zeit bis zum 80 %igen Umsatz (t_{konv}) durchgeführt werden. Die für diese beiden Verbindungen angegebenen Werte wurden auf Basis mehrerer Simulationen mit verschiedenen Parametern abgeschätzt.

^c Weitere für eine Eignung als Präkatalysatoren in der Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ untersuchte Verbindungen können Ref. [162] entnommen werden.

Die Untersuchungen mit FeCl_2 zeigen auf Basis der durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine erfolgreiche Dehydrokupplungsreaktion. Stattdessen ist die Zersetzung des Startmaterials unter Bildung von mehreren nichtidentifizierbaren borhaltigen Verbindungen zu beobachten. Bei Zugabe der Präkatalysatorenlösung ist ein Farbumschlag von farblos zu schwarz zu beobachten, was sich vermutlich auf die Entstehung von Eisennanopartikeln³⁰ zurückzuführen ist.^[257–259] Da es in diesen Partikeln sehr leicht zum Einbau von Boratomen kommen kann, ist die Zersetzung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ vermutlich auf diese Reaktivität zurückzuführen.^[260,261] Die ausbleibende Reaktivität der thermischen Reaktion in Gegenwart katalytischer Mengen

^[257] C. Buzea *et al.*, *Biointerphases* **2007**, *2*, MR17–MR71.

^[258] L. B. Kiss *et al.*, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 25–28.

^[259] D. L. Huber, *Small* **2005**, *1*, 482–501.

^[260] G. N. Glavee *et al.*, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 28–35.

^[261] T. He *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2012**, *16*, 12814–12817.

³⁰ Da die genaue Natur des entstandenen Niederschlags nicht untersucht wurde, ist auch die Bildung von größeren oder kleineren Eisenclustern denkbar.

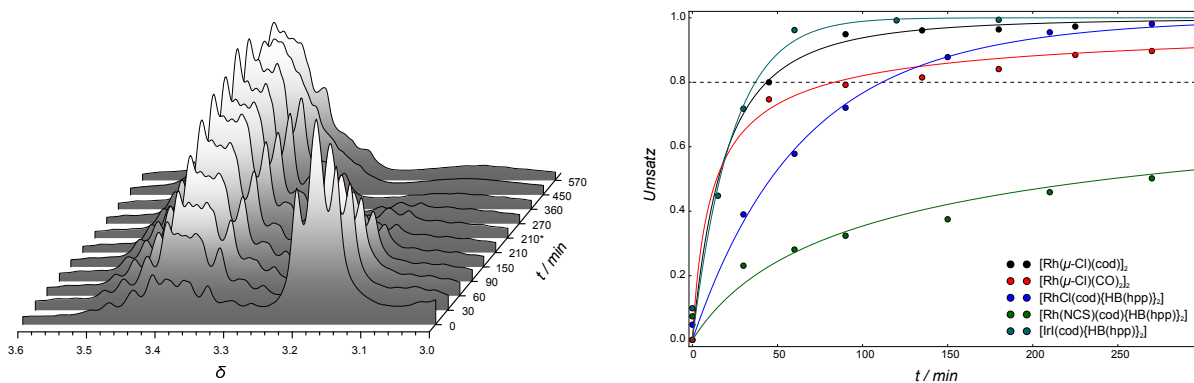


Abbildung 2.4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (199.9 MHz, in d_8 -Toluol) des zeitlichen Verlaufs der Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in Gegenwart von 2 mol% des Präkatalysators $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ unter Rückflussbedingungen (links). Das mit * markierte Spektrum für $t = 210$ min wurde aufgenommen, nachdem die Reaktion für 12 h unterbrochen wurde. Im rechten Teil der Abbildung ist der Reaktionsverlauf für verschiedene Präkatalysatoren gezeigt. Die durchgezogenen Linien sind die auf Basis von Gleichung 2.1 simulierte Verläufe. Die in Tabelle 2.5 angegebenen Konversionszeiten (t_{konv}) entsprechen den Schnittpunkten der simulierten Kurven mit der gestrichelten Linie, welche einen Umsatz von 80 % kennzeichnet.

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ nach einer photochemischen Induktionsperiode von 10 min, in welcher ein Farbumschlag zu gelb zu beobachten ist, ist durch den in der Literatur postulierten Mechanismus der photochemisch-katalysierten Dehydrokupplung von Aminoboranen erklärbar.^[190] Dieser beinhaltet zunächst die Koordination des Substrats durch die Bildung eines σ_{BH} -Komplexes, was im Fall des doppelt-basenstabilisierten Diborans möglich sein sollte. Im zweiten Schritt müsste jedoch die Aktivierung der zweiten B–H-Bindung analog zur N–H-Aktivierung der in der Literatur untersuchten Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$ oder Et) erfolgen. Dies ist vermutlich zum einen aufgrund von sterischen Effekten schwierig, zum anderen konnten Erkenntnisse der N–B- und P–B-Dehydrokupplungen noch nicht erfolgreich auf B–B-Dehydrokupplungsreaktionen übertragen werden. Die stöchiometrische photochemische Umsetzung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ mit verschiedenen Äquivalenten an $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ liefert keine Indizien für die Bildung von entsprechenden $[\{\text{Cr}(\text{CO})_x\}_y\{\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})\}_2]$ -Koordinationsverbindungen,³¹ jedoch konnte bei der Reaktion von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ mit vier Äquivalenten $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ die Zersetzung des Diborans beobachtet werden, wobei unter anderem $[\text{H}\{\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})\}_2]^+$ und, analog zur Umsetzung von $(\text{H}_3\text{B})_2\cdot\text{dmpm}$ mit Chromhexacarbonyl, in geringer Ausbeute $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ gebildet werden.^[142] Der $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Komplex von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, welcher in Abschnitt 2.2 besprochen wird, ist hierbei das $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Addukt des Dehydrokupplungsproduktes. Aufgrund der geringen Selektivität der Reaktion und der Tatsache, dass diese nicht katalytisch abläuft, wurde dieser Ansatz trotz der Bildung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ nicht weiter verfolgt.

In den Fällen, in denen eine erfolgreiche katalytische Dehydrokupplungsreaktion beobachtet werden konnte, wurden die experimentellen Daten durch die in Gleichung (2.1) gezeigten

³¹ Ebenfalls konnte für die photochemische Reaktion von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ keine Bildung des erwarteten $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}\}]$ -Komplexes beobachtet werden.

integrierten Geschwindigkeitsgesetze simuliert.

$$\frac{[B]}{[A] + [B]} = \begin{cases} 1 - \left(\frac{1}{1 + (n-1)k_n t} \right)^{\frac{1}{n-1}} & \text{für } n \neq 1 \\ 1 - \exp(-k_1 t) & \text{für } n = 1 \end{cases} \quad (2.1)$$

Durch Anpassungen der experimentellen Daten an Gleichung (2.1) ist es möglich, Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten (k_n) zu bestimmen. Hierbei erfolgt die Annahme, dass $[\text{H}_2\text{B(hpp)}]_2$ ($[A]$) in einer quantitativen Reaktion zu $[\text{HB(hpp)}]_2$ ($[B]$) und H_2 reagiert, ohne einer Beteiligung von vor- oder nachgelagerten Gleichgewichtsreaktionen. In den meisten durchgeführten Reaktionen ist ein schneller Anstieg des Umsatzes nach dem unmittelbaren Reaktionsbeginn zu beobachten, was eine genaue Untersuchung der Dehydrokupplung in ihrer Anfangsphase erschwert und unter Umständen auf einen komplexeren Reaktionsmechanismus hindeutet. Aus diesem Grund ist eine zuverlässige Bestimmung der Reaktionsordnung und der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten nur eingeschränkt möglich,³² welche daher im Folgenden nicht diskutiert werden. Nichtsdestotrotz zeigen die Simulationen im Allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Als Kenngröße für die Effektivität des Präkatalysators wird die Zeit bis zum 80 %igen Umsatz (t_{konv}) von $[\text{H}_2\text{B(hpp)}]_2$ herangezogen, welche sich unter Berücksichtigung von Integrations- und Simulationsgenauigkeit relativ zuverlässig bestimmen lässt. Die Ergebnisse sind hierbei vergleichbar mit den Daten, welche für die $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ -katalysierte Reaktion durch eine Auswertung nach 1. Ordnung^[162] erhalten wurden.³³ Die Ergebnisse zeigen, dass die rhodium- und iridiumbasierenden Präkatalysatoren die aktivsten Verbindungen für die Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B(hpp)}]_2$ sind. Bei der Verwendung von CuCl und CoCl_2 ist zwar eine Umsetzung zu beobachten, diese ist jedoch mit Werten von $t_{konv} \approx 5300$ min und $t_{konv} > 8000$ min sehr langsam,³⁴ weshalb die Verbindungen für die Synthese von $[\text{HB(hpp)}]_2$ ungeeignet sind.

Die schnellsten Umsetzungen konnten für $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$, sowie ihre Koordinationsverbindungen $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB(hpp)}\}_2]$ und $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB(hpp)}\}_2]$ beobachtet werden, welche Werte zwischen $t_{konv} = 30$ min und $t_{konv} = 112$ min aufweisen. Im Vergleich der vier Komplexe $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB(hpp)}\}_2]$, $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB(hpp)}\}_2]$, $[\text{IrI}(\text{cod})\{\text{HB(hpp)}\}_2]$ und $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})\{\text{HB(hpp)}\}_2]$ zeigt sich eine Tendenz von $\text{Cl}^- > \text{I}^- \gg \text{NCS}^-$ für den bevorzugten anionischen Liganden. Um zu untersuchen, ob diese auf die Bindungsstärke zwischen Metall und Halogenid zurückzuführen ist, wurden quantenchemische Untersuchungen auf BP86/TZVP-Niveau durchgeführt und die Bindungsdissoziationsenergien in den entspre-

³² Die durch Simulation bestimmten Reaktionsordnungen liegen im Bereich zwischen $n = 0.9$ - 3.7 und die analytisch berechneten Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) zeigen zum Teil eine große Abweichung zu den Konversionszeiten.

³³ Der Wert für k_1 wurde in Ref. [162] auf $3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ und die Halbwertszeit auf $t_{1/2} = 210$ min, ohne Angabe des Bestimmtheitsmaßes, bestimmt.

³⁴ Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften von Co(II) konnte die Reaktion nicht mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden. Daher wurde der Reaktionsverlauf auf Basis einer Linearkombination der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der beiden Verbindungen abgeschätzt.

chenden Rh-Koordinationsverbindungen berechnet. Diese liegen zwischen 308 kJ mol^{-1} und 396 kJ mol^{-1} für die Rh–I- bzw. Rh–Cl-Bindung und zeigen allerdings keinen Zusammenhang mit den beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten. Da experimentell keine freien Cl^- -Ionen in Lösung nachgewiesen³⁵ werden konnten, könnte die M–X-Bindung (X = (Pseudo)halogenid) im Zuge der Reaktion erhalten bleiben. Um weitere Erkenntnisse über die katalytisch aktive Spezies der Reaktion zu erhalten, wurden mechanistische Untersuchungen durchgeführt, welche im Folgenden vorgestellt werden.

Untersuchungen zum Mechanismus der Dehydrokupplungsreaktion

Bei allen Umsetzungen, in denen die Entstehung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ festzustellen war, konnte zunächst die Bildung eines schwarzen Niederschlages bei der Zugabe der Präkatalysatoren zu den Lösungen von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ beobachtet werden. Für den Mechanismus der Reaktion, welcher anhand der rhodiumkatalysierten³⁶ Reaktion untersucht wurde, deuten diese Beobachtungen auf eine partielle Reduktion der eingesetzten Rhodiumverbindungen hin. Hierbei wird die katalytisch aktive Spezies gebildet, welche die eigentliche Dehydrokupplungsreaktion vermittelt. Eine Bestimmung der Natur der aktiven Spezies, im Folgenden als $[\text{Rh}_x\text{L}_n]$ bezeichnet, ist jedoch schwierig, wie es sich bereits für die N–B- bzw. P–B-Dehydrokupplung gezeigt hat. So kommen die Gruppen von *Autrey*^[262–264] und *Manners*^[265–267] auf Basis der gleichen Reaktion zu gegensätzlichen Ergebnissen in Bezug auf die Frage, ob es sich bei der Dehydrokupplung von Dimethylaminoboran um eine homogene oder eine heterogene³⁷ Katalyse handelt. Obwohl eine endgültige Aufklärung der katalytisch aktiven Spezies sehr schwierig ist, soll versucht werden, zumindest eine Tendenz zwischen homogener und heterogener Katalyse für die Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ bestimmen zu können.

Als Erstes wurden stöchiometrische Umsetzungen zwischen $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ und verschiedenen Äquivalenten von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ durchgeführt. Aufgrund der Farbänderung der gelben Lösung des Präkatalysators wurde die Reaktion zunächst im UV/Vis-Experiment in verdünnter CH_2Cl_2 -Lösung³⁸ verfolgt. Über die Abnahme der Absorption von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ bei

^[262] Y. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3254–3255.

^[263] J. L. Fulton *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11936–11949.

^[264] R. Rousseau *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10516–10524.

^[265] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1334–1335.

^[266] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776–9785.

^[267] C. A. Jaska *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5116–5124.

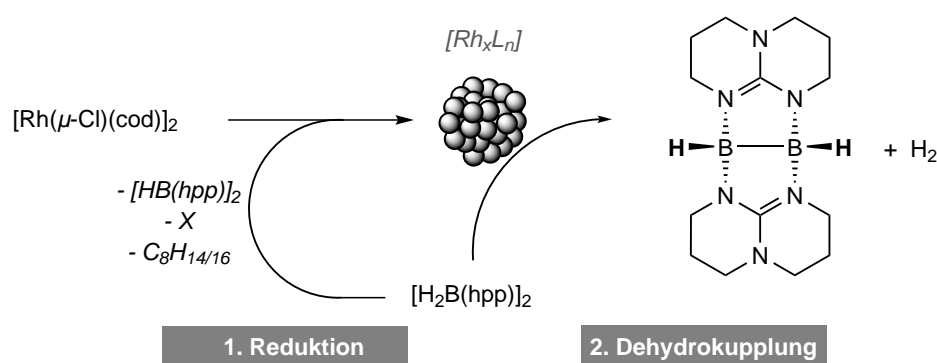
³⁵ Die konzentrierte Reaktionslösung einer stöchiometrischen Umsetzung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ wurde mit einer wässrigen AgNO_3 -Lösung versetzt, wobei keine Niederschlagsbildung beobachtet werden konnte.

³⁶ Es wird angenommen, dass im Fall der Iridiumkatalyse der gleiche Reaktionsmechanismus zugrunde liegt, weshalb die Untersuchungen auf Basis der Rhodiumverbindungen durchgeführt wurden. In den Experimenten wurde $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ als Präkatalysator eingesetzt.

³⁷ Der zentrale Punkt ist die Größe der gebildeten Rhodiumpartikel und die Frage, ob die Reaktion von kleineren Clustern oder größeren Nanopartikeln vermittelt wird.

³⁸ In den UV/Vis-Experimenten wurde aufgrund der relativ geringen Löslichkeit von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in Toluol auf CH_2Cl_2 als Lösungsmittel zurückgegriffen.

$\lambda = 350$ nm bis zur Zugabe von drei Äquivalenten des basenstabilisierten Diborans lässt sich ein ungefähres stöchiometrisches Verhältnis von 1:3 für die Reduktion abschätzen. Bei weiterer $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ -Zugabe steigt die Absorption im Bereich um $\lambda = 350$ nm erneut an. Durchgeführte stöchiometrische Reaktionen in Toluol zeigen in den ^{11}B -NMR-Spektren unter anderem ein breites Signal im Bereich um $\delta = -8$ ppm, was auf die Bildung des $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexes³⁹ zurückzuführen sein könnte. Da diese Verbindung bei $\lambda = 333$ nm absorbiert, wäre zudem der erneute Absorptionsanstieg im Bereich um $\lambda = 350$ nm im UV/Vis-Experiment erklärbar. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass als Nebenprodukt in der Reduktion von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ unter anderem die Zielverbindung der Dehydrokupplungsreaktion $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ entsteht, welches auf Basis der ^{11}B -NMR-Spektren das Hauptprodukt unter den gebildeten Borverbindungen ist. GC-MS-Untersuchungen, die direkt nach der Reaktion von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ mit $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ durchgeführt wurden, zeigen, dass im Laufe der Reaktion Cyclooctan und Cycloocten aus den cod-Liganden gebildet wird. Diese Beobachtungen legen nahe, dass es zur Abspaltung von H_2 aus $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ unter Bildung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ kommt und der entstandene Wasserstoff zum einen die Reduktion des Rhodiums und zum anderen eine partielle Hydrierung der cod-Liganden bewirkt. Dies ist in Einklang mit Untersuchungen der rutheniumkatalysierten Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$, welche die Bildung der aktiven Spezies durch aus dem Substrat freigesetzten Wasserstoff andeutet.^[268] Die Ergebnisse der bisherigen mechanistischen Untersuchungen sind in Schema 2.10 zusammengefasst. Um zwischen einer homogenen und



Schema 2.10. Auf Basis der experimentellen Daten vermutete Reaktionssequenz der übergangsmetallkatalysierten B-B-Dehydrokupplungsreaktion von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ am Beispiel von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ als Präkatalysator. In einem ersten Schritt findet die Reduktion der Rh(I)-Verbindung zu Rhodiumclustern und/oder Nanopartikeln ($[\text{Rh}_x\text{L}_n]$) unter teilweiser Bildung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und nicht näher identifizierter Verbindungen (X) statt. An der $[\text{Rh}_x\text{L}_n]$ -Oberfläche läuft im Anschluss die eigentliche katalytische Reaktion ab.

einer heterogenen Katalyse zu unterscheiden, wurden Vergiftungsexperimente mit verschiedenen Lewisbasen und Quecksilber^[269–271] durchgeführt, welche im Fall einer heterogenkatalysierten Reaktion eine Umsetzung vollständig verhindern sollten. In Gegenwart von 0.5, 1.0, 3.0 und 6.0

^[268] M. Zahmakiran *et al.*, *Langmuir* **2012**, *28*, 4908–4914.

^[269] C. Paal, W. Hartmann, *Chem. Ber.* **1918**, *51*, 711–737.

^[270] C. Paal, H. Steyer, *Chem. Ber.* **1918**, *51*, 1743–1752.

^[271] G. M. Whitesides *et al.*, *Organometallics* **1985**, *4*, 1819–1830.

³⁹ Weitere Informationen zu $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ können den Abschnitten 2.2 und 4.3.6 entnommen werden.

Äquivalenten PPh_3 oder 2.0 Äquivalenten 1,10-Phenanthrolin^[272] in Bezug auf die eingesetzten 2 mol% $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ ist eine signifikante Verlangsamung der B–B-Dehydrokupplung zu beobachten, jedoch kann die Bildung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ nicht vollständig unterdrückt werden. Da bei Verwendung des Wilkinsonkatalysators $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ keine Aktivität zu beobachten ist, zeigt sich, dass die Bildung der aktiven Spezies aus $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ schneller erfolgt, als deren Vergiftung durch Phosphine. In Fällen, in denen PPh_3 bereits im Präkatalysator als Ligand gebunden ist, kann keine aktive Spezies gebildet werden, wohingegen die aktive Spezies nach ihrer Entstehung durch einen Überschuss an koordinierenden Lewisbasen nicht vollständig vergiftet werden kann. Da ausgehend von der Verbindung $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ebenfalls keine katalytische Aktivität festzustellen ist, jedoch $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ einen geeigneten Präkatalysator darstellt, kann die Vergiftungswirkung primär den Phosphinliganden zugeschrieben werden. Auch durch die Zugabe von 90-100 Äquivalenten an elementarem Quecksilber ist ebenfalls keine vollständige Unterdrückung der Dehydrokupplung zu beobachten. Hierbei ist jedoch die stärkste Verlangsamung der Reaktion im Rahmen aller durchgeführten Versuche zu beobachten, was auf den Anteil einer Heterogenkatalyse am Reaktionsmechanismus hindeutet.

Neben Vergiftungsexperimenten wurden Mikrofiltrationsversuche zur Unterscheidung zwischen homogener bzw. heterogener Katalyse durchgeführt. Hierbei wurde die Reaktionslösung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ und 2 mol% $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in Toluol nach einer kurzen Induktionszeit durch einen Filter mit einer Porengröße von 450 nm filtriert und das Filtrat erneut unter Rückflussbedingungen gehalten. Analog zu der Quecksilber- und Lewisbasenvergiftung ist eine zwar stark verlangsamte doch immer noch stattfindende Reaktion zu beobachten. Die Tatsache, dass durch die Vergiftungs- und Mikrofiltrationsexperimente die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich abnimmt, jedoch eine messbare Restaktivität verbleibt, deutet darauf hin, dass es sich bei der Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ um eine Reaktion handelt, in der sowohl homogene, als auch heterogene Mechanismen eine Rolle spielen. Die Ergebnisse legen eine schnelle heterogenkatalysierte Reaktion nahe, welche nach Entfernung der größeren Nanopartikel durch kleinere Rhodiumcluster, die in der Reaktionslösung verbleiben, auch homogen erfolgen kann. In Abbildung 2.5 (links) sind die Reaktionsverläufe der Vergiftungs- und Mikrofiltrationsexperimente dargestellt. Die Vermutung einer Katalyse durch Nanopartikel und kleinere Metallcluster wird durch die fehlende Aktivität von $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ gestützt, welcher ein typischer Homogenkatalysator ist, der unter anderem bereits bei der Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{hppH}$ bei tiefen Temperaturen erfolgreich eingesetzt werden konnte.^[273] Obwohl das Ausbleiben einer Reaktion durch sterische Effekte verursacht sein kann, ist es wahrscheinlicher, dass der homogene Iridiumkatalysator nur in Reaktionen, in denen bereits protische und hydridische Wasserstoffatome vorliegen, katalytische Aktivität besitzt.^[274] In der untersuchten Reaktion ist die aktive Spezies

^[272] Z. Lu *et al.*, *Organometallics* **2012**, *31*, 6705–6714.

^[273] D. Rudolf *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2368–2372.

^[274] A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8301–8304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153–8156.

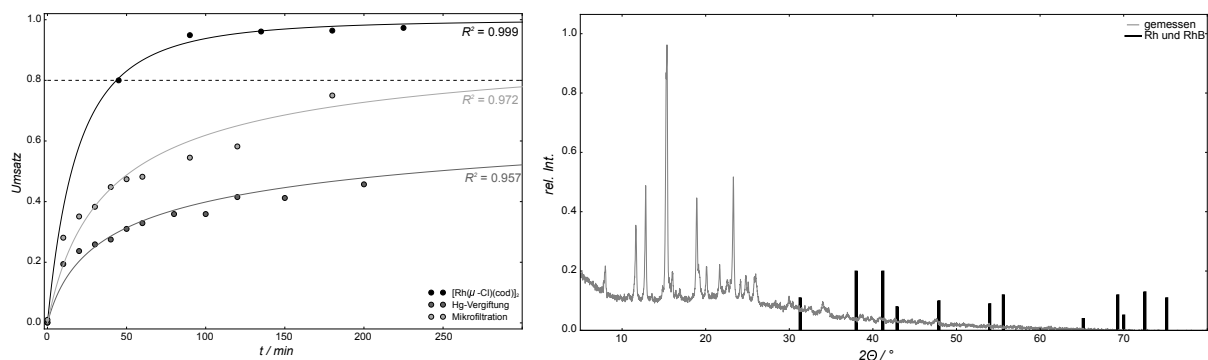


Abbildung 2.5. Ergebnisse der durchgeführten Hg-Vergiftungs- und Mikrofiltrationsexperimente (links). Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen, die Simulation des zeitlichen Reaktionsverlaufs wurde auf Basis von Gleichung 2.1 durch eine Anpassung an die experimentellen Daten erhalten. Im rechten Teil der Abbildung ist das aufgenommene Pulverdiffraktogramm (grau) der isolierten schwarzen Verbindung im Bereich von $2\theta = 5\text{-}80^\circ$ gezeigt, welche im Verlauf der Reaktion gebildet wird. In schwarz sind die Reflexlagen von elementarem Rhodium und RhB eingetragen.

vermutlich eine Clusterverbindung, welche aus $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ nicht gebildet⁴⁰ werden kann.

Im Versuch weitere Informationen über die katalytisch aktive Spezies zu erhalten, wurde der bei der Reaktion gebildete schwarze Niederschlag isoliert und mittels Pulverdiffraktometrie, in Abbildung 2.5 (rechts) gezeigt, charakterisiert. Die gemessenen Reflexlagen zeigen im Vergleich zu denen von RhB bzw. aus der Hochdruckreaktion von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ mit H_2 dargestelltem Rhodium keine Übereinstimmung, was nahe legt, dass diese beiden Verbindungen⁴¹ keine Rolle im Katalysemechanismus einnehmen.

Da in den Synthesen von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ das intermediär gebildete $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ im Regelfall nicht isoliert, sondern thermisch direkt zum doppelt-basenstabilisierten Diboran(6) umgesetzt wird, wurde untersucht, ob die Wahl der Lewisbase im eingesetzten $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ -Boranedukt einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus hat. Unter einem Wechsel von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ zu $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_3$ wurde die thermische Dehydrokupplungsreaktion zu $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ durchgeführt und mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die spektroskopischen Daten zeigen, dass neben dem erwarteten Reaktionsprodukt $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ auch $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ entstehen, was bei der analogen Reaktion mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ nicht beobachtet wird. Die Beobachtungen zeigen, dass die Lewisbase eine signifikante Auswirkung auf den Reaktionsmechanismus hat. Untersuchungen von *Jaska* und *Manners* legen nahe, dass durch einen Wechsel von NHMe_2 auf PPh_2 in der übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplung der entsprechenden BH_3 -Addukte ein Wechsel zwischen heterogenem und homogenem Reaktionsmechanismus erfolgt.^[265] Da die Konzentration von PPh_3 in der Lösung im Vergleich zu NMe_3 unter den Reaktionsbedingungen höher ist, ermöglicht die Lewisbase unter Umständen einen alternativen Reaktionsweg. Durch Zugabe von katalytischen Mengen $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ zur Reaktionsmischung kann die Bildung

⁴⁰ Dies ist möglicherweise auf die Oxidationsstufe des Iridiumzentrums und/oder den stark gebundenen Pinzettenliganden zurückzuführen.

⁴¹ Pulverdiffraktometrische Untersuchungen an $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ zeigen, dass weder elementares Rhodium noch Rhodiumnanopartikel bereits im eingesetzten Präkatalysator vorhanden sind.

von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ beschleunigt und die Ausbeute gesteigert werden. Jedoch sind, vermutlich durch die Vergiftungseffekte von PPh_3 bedingt, im Vergleich zur Umsetzung ausgehend von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ und hppH die Reaktionszeiten länger und die Gesamtausbeuten geringer, weshalb dieser Ansatz keine vielversprechende Syntheseroute für die Darstellung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ ist.

Die in der Untersuchung der B–B-Dehydrokupplungsreaktion von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ gewonnenen Erkenntnisse wurden versucht auf andere Boranverbindungen anzuwenden. Hierzu wurden die basenstabilisierten Borane $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$, $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_3$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$ unter analogen Reaktionsbedingungen in Toluol in Gegenwart von geeigneten Präkatalysatoren umgesetzt. In allen Fällen ist zwar die Bildung eines schwarzen Niederschlages zu beobachten, im Vergleich zur Reaktion des basenstabilisierten Diborans kann jedoch bei allen H_3B -Addukten keine Dehydrokupplung beobachtet werden.

Die Tatsache, dass im Fall von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ im Gegensatz zu den anderen untersuchten Verbindungen eine H_2 -Abspaltung erfolgt, lässt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, dass die beiden Boratome durch die verbrückenden Guanidinate bereits für eine Bindungsausbildung vororientiert sind und es sich bei $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ um ein besonders elektronenreiches System handelt, was vermutlich den allgemeinen Reaktionsverlauf begünstigt. Des Weiteren ist durch die hpp -Verbrückung keine Dissoziation der Lewisbase möglich, was sich in den untersuchten $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ -Addukten ($\text{L} = \text{NMe}_3$, PMe_3 oder PPh_3) unter Umständen negativ auf die angestrebte Umsetzung auswirken kann. Die von *Weller* und Mitarbeitern berichtete Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ endet bei der in Abschnitt 1.3 gezeigten Koordinationsverbindung von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3]_2$, in der das Diboran für eine katalytische Reaktion zu stark an das kationische Rhodiumzentrum gebunden ist.^[118] Dies zeigt, dass neben der Schwierigkeit einen grundsätzlich geeigneten Präkatalysator für die B–B-Dehydrokupplung von vierfach-koordinierten Borverbindungen zu finden, die Interaktion zwischen Produkt und Übergangsmetall ebenfalls ausschlaggebend für den Erfolg der Reaktion ist. Da eine Umsetzung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ zu $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3]_2$ mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ oder ähnlichen Rh-Vorläuferverbindungen, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, nicht möglich zu sein scheint, bleibt die Frage offen, ob der Transfer der B–B-Dehydrokupplungsreaktion vierfach-koordinierter Borane von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ auf einen breiteren Substratbereich möglich ist.

Experimentelle Bestimmung der B–H-Kopplungskonstante von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$

Das Reaktionsprodukt der gezeigten Dehydrokupplungsreaktion $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zeichnet sich durch eine vielseitige Reaktivität aus und konnte mit Ausnahme einer wesentlichen spektroskopischen Eigenschaft bereits vollständig charakterisiert werden. Hierbei handelt es sich um die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante, welche im Besonderen für das Verständnis der koordinativen Wechselwirkung zwischen $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und verschiedenen Übergangsmetallfragmenten relevant ist. Trotz der B–H-Bindungen in $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zeigen die ^{11}B -Signale der Verbindung bei Raumtemperatur in allen gängigen Lösungsmitteln keine entsprechende Multiplizität bei einer Messfrequenz

von 128.3 MHz. Stattdessen sind in allen Fällen breite Singulettssignale im Bereich zwischen $\delta = -1.15$ ppm bis $\delta = -2.41$ ppm (in C_6D_6 bzw. CD_2Cl_2) zu beobachten, die eine typische lösungsmittelabhängige Linienbreite ($\Delta\nu_{1/2}$) im Bereich von 232-310 Hz aufweisen.⁴² Dies lässt sich auf die Quadrupolrelaxation der ^{11}B -Kerne ($I_B = 3/2$, $Q = 4.059 \times 10^{-30}$ m) und die vergleichsweise hohe Anisotropie ihrer chemischen Umgebung im Molekül zurückführen. Um dennoch eine Kopplungskonstante bestimmen zu können, wurden VT-NMR-Experimente bei 420 K in d_5 -Brombenzol durchgeführt. Da bei Quadrupolkernen die Relaxationszeiten bei höheren Temperaturen langsamer werden, werden die Signale schärfer, was eine Auflösung der Kopplungen ermöglicht. Das in Abbildung 2.6 (links) gezeigte bei 420 K beobachtete Pseudotriplett von $[HB(hpp)]_2$ lässt sich durch ein $AAXX'$ -Spinsystem für die B_2H_2 -Einheit mit einer $^1J_{BH}$ - und $^1J_{BB}$ -Kopplung von 100 Hz bzw. 47 Hz (unter Vernachlässigung der $^2J_{BH}$ und $^3J_{HH}$ -Kopplungen⁴³) mit einer Linienbreite von 50 Hz simulieren.^[275] Die erhaltenen Werte liegen

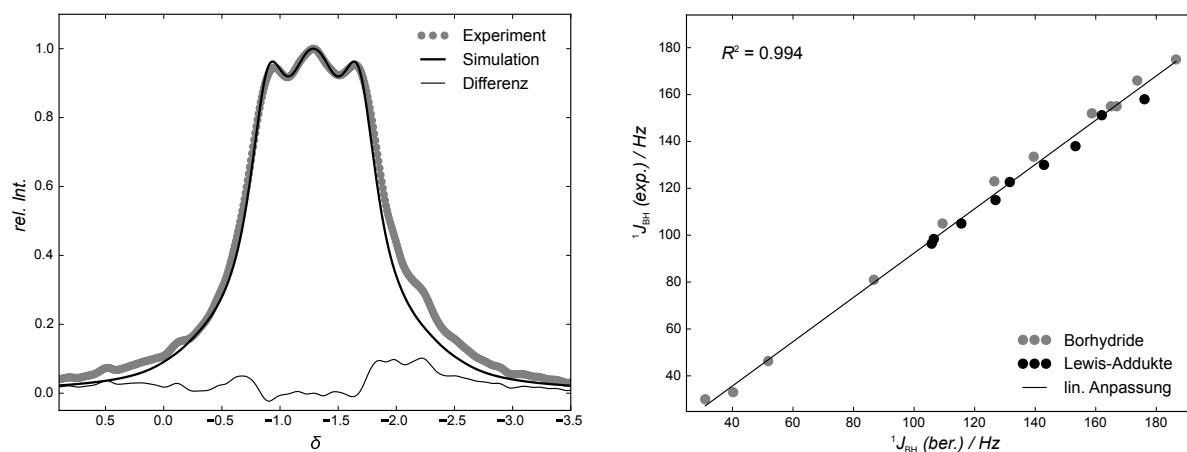


Abbildung 2.6. Bei 420 K in d_5 -Brombenzol gemessenes ^{11}B -NMR-Spektrum (grau) von $[HB(hpp)]_2$ und simuliertes Profil des $AAXX'$ -Spinsystems (schwarz) mit $^1J_{BH}$ - und $^1J_{BB}$ von 100 Hz bzw. 47 Hz (links). Zusätzlich abgebildet ist die Differenz der beiden Spektren (schwarz, RMSE = 0.038). Lineare Korrelation ($R^2 = 0.994$) zwischen den experimentell bestimmten und quantenchemisch berechneten Kopplungskonstanten der in Tabelle 2.6 angegebenen Boranverbindungen (rechts).

im erwarteten Bereich für B–H- und B–B-Kopplungen, die $^1J_{BH}$ -Kopplungen von $[H_2B(hpp)]_2$ und $H_3B \cdot hppH$ betragen im Vergleich 98 Hz bzw. 92 Hz. Da jedoch in der Simulation die möglichen Einflüsse der $^2J_{BH}$ - und $^3J_{HH}$ -Kopplungen nicht berücksichtigt sind, wurden die erhaltenen Werte zusätzlich durch begleitende quantenchemische Untersuchungen gestützt.^[276] Hierzu wurden 18 literaturbekannte Borhydride^[277,278] und basenstabilisierte Borane auf B3LYP/aug-cc-

^[275] DNMR Lineshape Analysis program, Bruker Biospin Ltd, Rheinstetten (Deutschland) 2009.

^[276] I. Alkorta, J. Elguero, *Int. J. Mol. Sci.* **2003**, 4, 64–92.

^[277] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, 1978.

^[278] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 1192–1199.

⁴² Die chemischen Verschiebungen und Linienbreiten in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abschnitt 4.3.1 angegeben.

⁴³ Der Fehler bei der Kopplungskonstantensimulation wurde nicht bestimmt, sollte allerdings aufgrund der guten Übereinstimmung (mittlerer quadratischer Fehler, RMSE = 0.038) zwischen Experiment und Simulation in der Größenordnung $< 10\%$ der 1J -Werte liegen.

pVTZ Niveau⁴⁴ optimiert und deren $^1J_{BH}$ -Kopplungskonstanten berechnet.^[279,280] Abbildung 2.6 (rechts) zeigt die lineare Korrelation ($R^2 = 0.994$) zwischen quantenchemisch berechneten und experimentellen Werten, welche in Tabelle 2.6 aufgeführt sind. Das verwendete DFT-Niveau

Tabelle 2.6. Übersicht der experimentellen und auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau berechneten $^1J_{BH}$ -Kopplungskonstanten verschiedener Boranverbindungen. Für Verbindungen mit mehreren Kopplungskonstanten sind die Werte in absteigender Reihenfolge angegeben. J_{BH}^{FC} beschreibt den prozentualen Anteil des Fermi-Kontaktterms an den berechneten Kopplungskonstanten.

Verbindung	Punktgruppe	$^1J_{BH}(\text{exp.}) / \text{Hz}$	$^1J_{BH}(\text{ber.}) / \text{Hz}$	$J_{BH}^{FC} / \%$
$[\text{BH}_4]^-$	T_d	81	87	99.0
B_2H_6	C_{2h}	134, 46	140, 52	99.7, 98.6
$[\text{B}_2\text{H}_7]^-$	C_s	105	109	99.6
B_4H_{10}	C_{2v}	155, 30	167, 31	99.6, 99.1
$[\text{B}_5\text{H}_8]^-$	C_s	152	159	99.4
B_5H_9	C_{4v}	175, 166, 33	187, 174, 40	99.6, 99.7, 97.3
$[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$	O_h	123	127	99.3
B_6H_{10}	C_s	155	165	99.5
$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$	C_{3v}	96	108	99.6
$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$	C_{3v}	98	107	99.5
$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$	C_{3v}	96	106	99.1
$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$	C_{2v}	105	116	99.5
$\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$	C_s	123	132	99.5
$\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PMe}_3$	C_s	115	127	99.3
$\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$	C_s	130	143	99.4
$\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3$	C_s	151	162	99.4
$\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3$	C_s	138	153	99.2
$\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{SMe}_2$	C_s	151	176	99.4

^a Die experimentellen Kopplungskonstanten wurden, sofern sie nicht selber bestimmt wurden, aus Ref. [277] und Ref. [278], oder im Fall von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ Ref. [41], entnommen.

^b Die Spin-Spin-Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen A und B setzt sich additiv gemäß $J_{AB} = J_{AB}^{FC} + J_{AB}^{PSO} + J_{AB}^{SD} + J_{AB}^{DSO}$ aus verschiedenen Termen zusammen. Diese sind der Fermi-Kontakt (FC), der paramagnetische Spin-Bahn- (PSO), der Spin-dipolare- (SD) und der diamagnetische Spin-Bahn-Term (DSO).

beschreibt sowohl die neutralen und anionischen Borwasserstoffverbindungen, als auch die basenstabilisierten Borane in sehr guter Genauigkeit und auf Basis der Untersuchungen lässt sich der folgende empirische Zusammenhang zwischen experimentellen und quantenchemisch berechneten Kopplungskonstanten aufstellen:

$$^1J_{BH}(\text{exp.}) \approx 0.95 \times ^1J_{BH}(\text{ber.}) - 2.11 \quad (2.2)$$

^[279] V. G. Malkin *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *121*, 91–99.

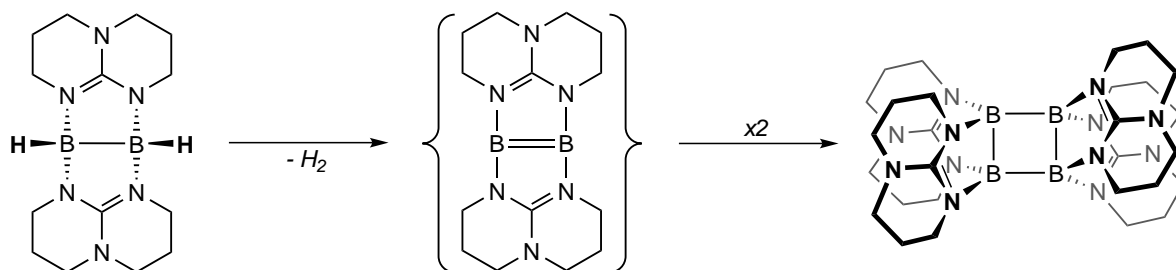
^[280] W. Deng *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1028–1037.

⁴⁴ Aufgrund des vergleichsweise geringen Einflusses von Lösungsmittelleffekten auf die Kopplungskonstanten im Vergleich zu chemischen Verschiebungen sind in den quantenchemischen Untersuchungen keine Solvenseffekte berücksichtigt. Um eine gute Beschreibung der anionischen Verbindungen zu gewährleisten, wurde der aug-cc-pVTZ-Basissatz gewählt.

Die für $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ quantenchemisch berechnete $^1J_{BH}$ -Kopplungskonstante beträgt 112 Hz, was nach Gleichung (2.2) einem experimentellen Wert von 104 Hz entspricht, der dicht an dem im VT-NMR-Experiment bestimmten Wert von 100 Hz liegt. Ebenfalls zeigen die weiteren quantenchemisch berechneten Kopplungskonstanten mit $^1J_{BB} = 57$ Hz, $^2J_{BH} = 1$ Hz und $^3J_{HH} = 5$ Hz eine sehr gute Übereinstimmung mit den gewählten Simulationsparametern. Die Vernachlässigung der $^2J_{BH}$ - und $^3J_{HH}$ -Kopplungen in der Simulation wird ebenso wie die experimentell abgeschätzte Größe der $^1J_{BB}$ -Kopplung durch die theoretischen Studien unterstützt.

2.1.4 Versuche zur Dehydrierung und Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ Untersuchungen zur weiteren Dehydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$

Analog zur Übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ wurde versucht, das doppelt-basenstabilisierte Diboran(4) in einer weiteren Dehydrierungsreaktion, welche in Schema 2.11 gezeigt ist, zum Diboren $[\text{B}(\text{hpp})]_2$ umzusetzen. Hierzu wurde $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in Gegenwart von katalytischen Mengen $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$ oder Ir) bzw. $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ in Toluol unter Rückflussbedingungen umgesetzt. In Einklang mit den Ergebnissen der Übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ konnte auf Basis von ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ beobachtet werden. Daher wurde untersucht, ob eine Wasserstoffabspaltung in Gegenwart einer Lewisbase realisierbar ist welche mögliche, in Schema 2.11 gezeigten, Dehydrierungsprodukte von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ durch die Ausbildung von Lewisaddukten stabilisieren könnte. Wie in den zuvor



Schema 2.11. Mögliche Reaktionsprodukte einer weiteren Wasserstoffabspaltung aus $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$.

beschriebenen B–B-Dehydrokupplungsexperimenten wurde eine Lösung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in Toluol in Gegenwart der Lewisbasen PPh_3 und PMe_3 und verschiedener Übergangsmetallverbindungen erhitzt, wobei als Präkatalysatoren neben $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]_2$ die beiden Verbindungen $[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$ und $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ eingesetzt wurden.⁴⁵ Auch in diesen Versuchen konnten keine Veränderungen in den aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektren beobachtet werden.

Quantenchemische Untersuchungen zeigen, dass die Wasserstoffabspaltung unter Bildung des Diborens stark endergon ist. Die mögliche Bildung von $[\text{B}(\text{hpp})]_2$ ausgehend von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ wurde bereits mittels DFT-Methoden theoretisch untersucht und eine planare B_2N_4 -Einheit mit einer B–B-Bindungslänge von 1.587 Å berichtet.^[281] In Anbetracht der Entwicklung neuer effizienter quantenchemischer Methoden in jüngerer Zeit wurde eine Neuuntersuchung durchgeführt, in der die Struktur von $[\text{B}(\text{hpp})]_2$ auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau optimiert wurde. Thermochemische Beiträge zur Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie wurden durch eine Frequenzanalyse

^[281] O. Ciobanu, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3565–3572.

⁴⁵ Da gezeigt werden konnte, dass die katalytische Aktivität des $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]_2$ -Präkatalysators durch Lewisbasen deutlich herabgesenkt wird, wurden zusätzlich Übergangsmetallverbindungen untersucht, welche keine Aktivität in der Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ zeigen.

auf BP86/TZVPP-Niveau ermittelt und die elektronische Energie auf Basis der SCS-MP2/TZVPP-optimierten Struktur im Rahmen einer LPNO-CEPA/1-CBS-Extrapolation berechnet. Die Neuuntersuchung zeigt, dass das $[\text{B}(\text{hpp})]_2$ -Molekül jedoch keine planare B_2N_4 -Einheit in seinem elektronischen Grundzustand besitzt. Die planare C_{2h} -symmetrische Struktur, welche eine B–B-Bindungslänge von 1.564 Å aufweist, ist gemäß der Frequenzanalyse ein Sattelpunkt 3. Ordnung und die drei negativen Frequenzen betragen $\nu_1(\text{B}_u) = -402 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\text{B}_g) = -196 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3(\text{B}_u) = -159 \text{ cm}^{-1}$. Die Auslenkung entlang $\nu_1(\text{B}_u)$ führt zur C_s -symmetrischen Minimumstruktur, in der die B_2 -Einheit um 0.394 Å über der Ebene der vier borgebundenen Stickstoffatome liegt, wobei der B–B-Abstand mit 1.590 Å nahezu unverändert ist. Dies lässt sich durch eine Pseudo-Jahn-Teller-Verzerrung der höhersymmetrischen planaren Struktur erklären.^[282] Es tritt eine vibronische Kopplung von besetzten mit unbesetzten elektronischen Zuständen auf, wodurch der Grundzustand destabilisiert wird und sich die Kernpositionen unter Energie- und Symmetrierniedrigung verschieben.^[283,284] Die Energiedifferenz der miteinander koppelnden Zustände muss dabei hinreichend klein⁴⁶ sein und die Reaktionskoordinate der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung (Γ) in der neuen Punktgruppe (A' in C_s) entsprechen. Die direkten Produkte der an der Kopplung beteiligten Orbitale müssen somit nach B_u transformieren, was der A' -Darstellung in C_{2h} -Symmetrie entspricht und die irreduzible Darstellung von zwei der drei negativen Frequenzen ist. Die über den LPNO-CEPA/1/cc-pVTZ-Niveau berechneten Orbitalenergien im Bereich der HOMO-LUMO-Lücke sind in Tabelle 2.7 gezeigt. Die

Tabelle 2.7. Ausgewählte Orbitale im energetischen Bereich der HOMO-LUMO-Lücke der planaren Diborenverbindung. Angegeben sind die Bezeichnungen, irreduziblen Darstellungen (Γ), Besetzungszahlen (η) und Orbitalenergien auf LPNO-CEPA/1/cc-pVTZ-Niveau.

Orbital	Γ	η	ε / eV
LUMO+4	A_g	0	+5.377
LUMO+3	B_g	0	+5.036
LUMO+2	B_u	0	+4.906
LUMO+1	A_u	0	+4.899
LUMO	A_g	0	+4.651
HOMO	B_u	2	-2.651
HOMO-2	A_g	2	-8.203

^a Im LPNO-CEPA/1-Ansatz wurde keine Molekülsymmetrie verwendet, weshalb die Zuordnung der irreduziblen Darstellungen durch einen Vergleich mit den Ergebnissen auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau erfolgte. Die Untersuchungen bestätigen ebenfalls das Vorliegen eines Singulettgrundzustands für $[\text{B}(\text{hpp})]_2$ in C_{2h} - und C_s -Symmetrie.

drei Kopplungen niedrigster Energiedifferenz sind HOMO \otimes LUMO ($\Gamma = \text{B}_u$, $\Delta E = 7.302 \text{ eV}$), HOMO \otimes LUMO+1 ($\Gamma = \text{B}_g$, $\Delta E = 7.550 \text{ eV}$) und HOMO \otimes LUMO+4 ($\Gamma = \text{B}_u$, $\Delta E = 8.028 \text{ eV}$). Bereits die HOMO-LUMO-Kopplung erfüllt die Symmetrie- und Energiebedingungen und kann die Verzerrung der Molekülstruktur unter Symmetrierniedrigung zu C_s erklären, welche mit

^[282] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067–1114.

^[283] R. G. Pearson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 2104–2106.

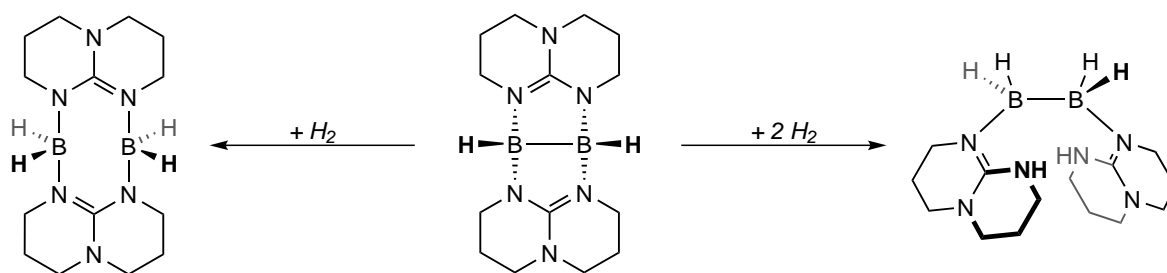
^[284] T. R. Galeev, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20549–20556.

⁴⁶ Energieabstände im Bereich um 8 eV sind ausreichend klein, wie für die Verzerrung der D_{6h} -symmetrischen P_6 -Struktur in Ref. [284] gezeigt werden konnte.

einem Energiegewinn von 51.1 kJ mol^{-1} verbunden ist. Da die freie Reaktionsenthalpie der H_2 -Abspaltung aus $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ trotzdem mit $+275.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ immer noch deutlich endergon ist, wurde die erneute Wasserstoffabspaltung aus $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ auf diesem Wege⁴⁷ nicht weiter verfolgt und stattdessen die mögliche Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ eingehender untersucht.

Versuchte Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$

Durch eine Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ würde ein molekular definiertes System vorliegen, mit welchem Wasserstoff reversibel chemisch gespeichert werden könnte. Obwohl durch die verbrückenden Guanidinate bedingt der freisetzbare H_2 -Gehalt nur 0.67 wt.% beträgt, wäre eine Wasserstoffaddition an die doppelt-basenstabilisierte Diboran(4)-Verbindung von grundsätzlichem Interesse und könnte beispielsweise den Einsatz des Diboranpaares in Transferhydrierungsreaktionen ermöglichen. Im Zuge der Hydrierungsexperimente wurden drei Ansätze verfolgt, wobei Reaktionen mit elementarem Wasserstoff, eine stufenweise Addition von Proton und Hydridion und eine Hydrierung durch H_2 -Transferreagenzien untersucht wurden.^[285–289]



Schema 2.12. Zwei der möglichen Produkte der Hydrierungsreaktion von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Rückreaktion zu $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ unter einfacher H_2 -Addition an die B–B-Bindung (links) und Bildung von $[\text{H}_2\text{B} \cdot \text{hppH}]_2$ durch die Hydrierung von zwei der vier N–B-Bindungen (rechts).

Eine möglicherweise auftretende Nebenreaktion ist die in Schema 2.12 gezeigte Hydrierung der N–B-Bindungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Hierbei entsteht unter der H_2 -Addition an zwei der vier N–B-Bindungen⁴⁸ das bereits in Schema 2.1 gezeigte Diboran $[\text{H}_2\text{B} \cdot \text{hppH}]_2$, womit die H_2 -Addition an $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ unter Umständen ein bislang unbekanntes basenstabilisiertes Diboran zugänglich

^[285] G. Brieger, T. J. Nestrück, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 567–580.

^[286] X. Yang *et al.*, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2102–2106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2058–2062.

^[287] X. Yang *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 852–860.

^[288] B. Pieber *et al.*, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10431–10434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10241–10244.

^[289] C. C. Chong *et al.*, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3410–3414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3342–3346.

⁴⁷ Um dennoch das formale Reaktionsprodukt der weiteren B–B-Dehydrikupplung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu erhalten, könnten Reaktionen mit frustrierten Lewispaaren oder Umsetzungen ausgehend von anderen Diboranverbindungen erfolgen.

⁴⁸ Im Rahmen der Untersuchungen wurde nur das mögliche Isomer betrachtet, in dem die Hydrierung der N–B-Bindungen an den sich diagonal gegenüberliegenden Bindungen erfolgt.

machen könnte. Quantenchemische Untersuchungen auf SCS-MP2/TZVPP- und BP86/TZVPP-Niveau zeigen im Vergleich zur bereits besprochenen Wasserstoffaddition an die B–B-Bindung, dass diese Reaktion deutlich endergon verläuft und das berechnete Reaktionsprofil ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Die Reaktion von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hppH}]_2$ verläuft in zwei Stufen über das

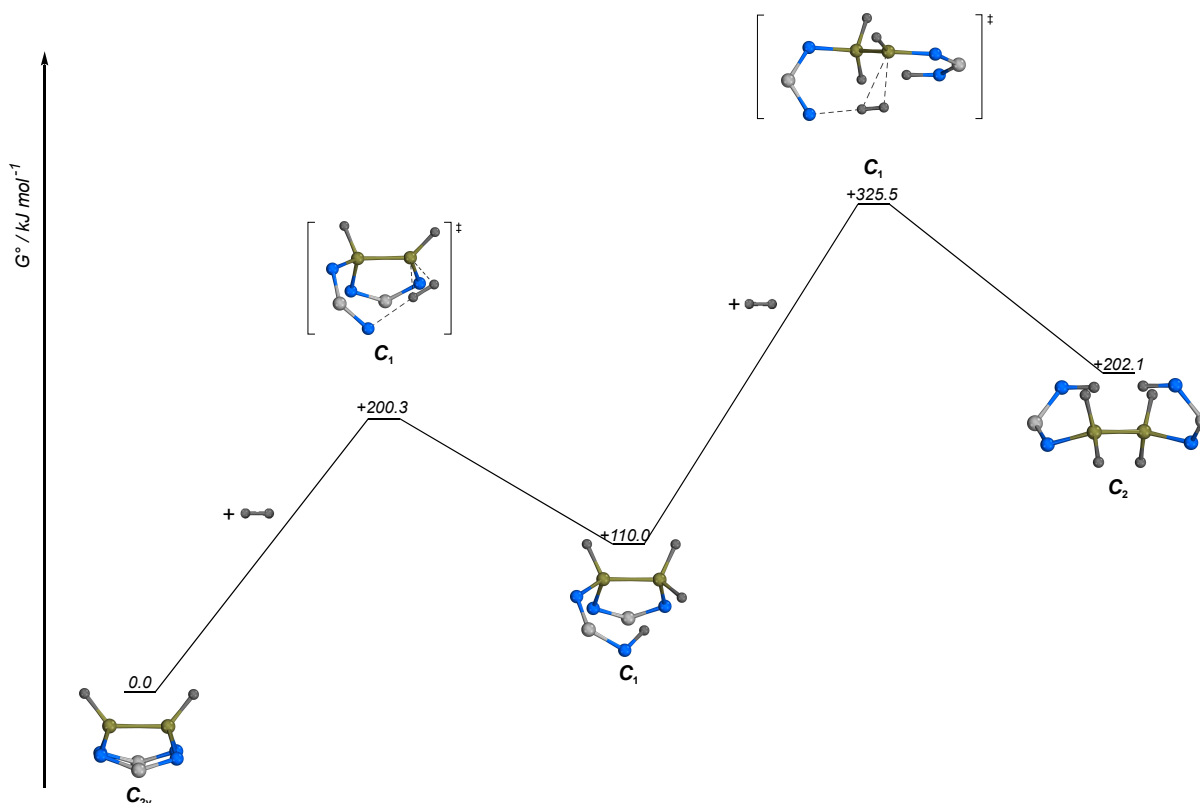


Abbildung 2.7. Berechnetes Reaktionsprofil für die Reaktion von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit Wasserstoff unter Hydrierung von zwei der vier N–B-Bindungen zu $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hppH}]_2$. Alle Minimumstrukturen wurden auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau und die Strukturen der Übergangszustände auf BP86/TZVPP-Niveau optimiert. Die angegebenen freien Enthalpien wurden für alle Verbindungen aus auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau erhaltenen elektronischen Energien und thermochemischen Beiträgen, welche auf BP86/TZVPP-Niveau berechnet wurden, bestimmt. Auf die Darstellung der Peripherie der verbrückenden Guanidine wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Produkt der einfachen H_2 -Addition, welches in einer mit $\Delta_R G^\circ = +110.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ endergon verlaufenden Reaktion gebildet wird. Die für diese Reaktion gefundene Aktivierungsbarriere beträgt $\Delta G^\ddagger = +200.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ist im Rahmen der Methodengenauigkeit energiegleich in Bezug auf die Barriere der Dehydrokupplung⁴⁹ von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Ausgehend von der gebildeten Zwischenstufe verläuft die zweite Wasserstoffaddition mit $\Delta_R G^\circ = +92.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ erneut endergon, wobei die zweite Aktivierungsbarriere mit $\Delta G^\ddagger = +215.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ in der Größenordnung der ersten Barriere liegt. Aus quantenchemischer Sicht ist die Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hppH}]_2$ somit zunächst unwahrscheinlicher als die Rückreaktion von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$. Im Besonderen wären zur Überwindung der beiden Barrieren höhere Temperaturen und die Anwesenheit eines Katalysators nötig, wobei beides eine sofortige Rückreaktion

⁴⁹ Die freie Aktivierungsenthalpie in der B–B-Dehydrokupplungsreaktion beträgt auf SCS-MP2/TZVPP/BP86/TZVPP-Niveau $\Delta G^\ddagger = +199.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, welche in sehr guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert der LPNO-CEPA/1-CBS-Extrapolation ($\Delta G^\ddagger = +193.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist.

von möglicherweise gebildetem $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hppH}]_2$ unter Abspaltung des aufgenommenen Wasserstoffs zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ begünstigen sollte. Da bei hohen Temperaturen Reaktionen in der Regel thermodynamisch kontrolliert ablaufen, sollte unter Berücksichtigung der möglichen B–B- und N–B-Hydrierungsreaktionen ebenfalls die H_2 -Addition an die B–B-Bindung tendenziell bevorzugt ablaufen. Nichtsdestotrotz könnte ein mögliches Gleichgewicht zwischen $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hppH}]_2$ durch hohe Wasserstoffdrücke auf die Seite des Produktes verschoben werden und unter Umständen zu dessen Isolierung führen.

Um einen Einblick in die Reaktivität von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ gegenüber H_2 zu erhalten, wurden zunächst Hochdruck-NMR-Experimente in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Wesemann* an der Universität Tübingen durchgeführt. Hierzu wurden konzentrierte Lösungen des basenstabilisierten Diborans in Toluol und in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ hergestellt und in einem Torushohlraum-Probenkopf unter Wasserstoffdrücke von 20-50 bar gesetzt. Die Reaktionslösungen wurden dabei *in-situ* mittels ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Auf Basis der ^{11}B -NMR-Experimente kann bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Zeitraum von 3 h das Auftreten eines neuen Signals bei $\delta = 2.44\text{ ppm}$ (in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$) beobachtet werden. Eine Rückreaktion zu $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ kann unter diesen Reaktionsbedingungen somit ausgeschlossen werden, eine mögliche Hydrierung von einer oder mehreren der N–B-Bindungen wäre allerdings denkbar. Zusätzlich zeigt sich ein drittes Signal um $\delta = 0\text{ ppm}$, welches als Schulter des Eduktsignals für eine genaue Charakterisierung nicht hinreichend aufgelöst ist. Hierbei könnte es sich zwar um ein Reaktionsprodukt mit H_2 handeln, jedoch muss auch die Bildung der protonierten Diboranverbindung $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ in Betracht gezogen werden. Der zeitliche Verlauf der Reaktion ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

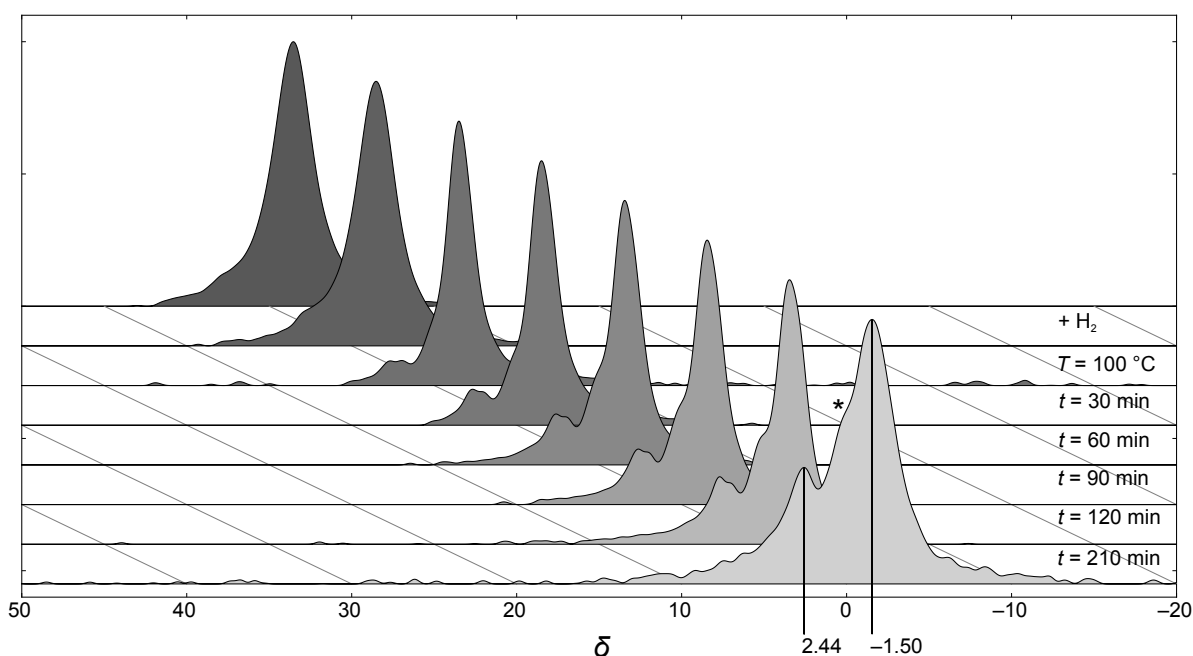


Abbildung 2.8. ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs der Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und einem H_2 -Druck von 50 bar im Torushohlraum-Probenkopf über einen Zeitraum von 3 h. Die Schulter (*) des Eduktsignals bei ca. $\delta = 0\text{ ppm}$ ist unter Umständen auf die Protonierung des Diborans im Zuge der Reaktion oder durch das verwendete Lösungsmittel zurückzuführen.

Durch die Erkenntnisse, dass keine oder eine nur sehr langsam ablaufende Reaktion bei Raumtemperatur stattfindet und erst bei höheren Temperaturen ein Umsatz von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu beobachten ist, wurden die weiteren Versuche im Hochdruckreaktor⁵⁰ hauptsächlich bei höheren Temperaturen durchgeführt. Hierbei wurden zunächst im NMR-Maßstab sowohl unkatalysierte Hydrierungsversuche, als auch Reaktionen in Gegenwart der in Tabelle 2.8 gezeigten Präkatalysatoren durchgeführt. Die Ergebnisse legen nahe, dass zwar eine Reaktion stattfindet, diese

Tabelle 2.8. Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Übergangsmetallkatalysierten Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$.

Präkatalysator	Lösungsmittel	p / bar	T / °C	t / h
-/-	Toluol	1	25	240
-/-	Toluol	25	25	22
-/-	Toluol	30	25	20
-/-	Toluol	30	100	4
-/-	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$	50	100	3.5
$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	Toluol	30	25	23
$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$	50	100	72
$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$	50	100	72
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$	50	100	72
$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$	50	100	72
$[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$	50	100	72
$[(p\text{-HPCP})\text{IrH}_2]$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$	50	100	72
Pd / C	Toluol	30	25	20

^a Alle Proben wurden unter Argon-Atmosphäre vorbereitet und in einen mit Stickstoff gespülten Hochdruckreaktor überführt, unter Wasserstoffüberdruck gesetzt und auf die angegebenen Reaktionstemperaturen gebracht. Nach Abbruch der Reaktionen wurden der Reaktor unter Wasserstoffüberdruck erneut auf Raumtemperatur gebracht und vor Entnahme der Proben unter eine Stickstoff-Atmosphäre gesetzt.

jedoch unter den bisher untersuchten Bedingungen vergleichsweise langsam und mit geringer Selektivität abläuft. Auch in den Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen ist in allen Fällen die Bildung mehrerer borhaltiger Reaktionsprodukte zu beobachten, wobei keine individuellen Verbindungen aus den Reaktionsmischungen isoliert werden konnten. Unter Umständen ist dies auf die relativ hohen Temperaturen zurückzuführen, welche beim Vorliegen mehrerer Reaktionspfade vergleichbarer Energie grundsätzlich zu einer niedrigeren Selektivität in Bezug auf die Produktbildung führen sollten. Da jedoch bei tiefen Temperaturen nahezu keine Umsetzung zu beobachten ist, müssten weitere Studien durchgeführt werden, um eine optimale Kombination von Präkatalysator, Temperatur und Wasserstoffdruck zu finden, welche zur Bildung möglichst weniger Borspezies führt. Neben der Entstehung von nichtidentifizierbaren Borverbindungen ist die Protonierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ eine häufig beobachtete Nebenreaktion, welche trotz der Verwendung von $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ und Toluol als Lösungsmittel nicht verhindert werden kann. Das Signal bei $\delta = 2.44$ ppm, dessen Bildung in den *in-situ*-NMR-Experimenten beobachtet werden konnte, ist interessanterweise in den im Hochdruckreaktor durchgeführten Reaktionen nicht zu beobachten.

⁵⁰ Da das eingesetzte Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ luft- und wasserempfindlich ist und durch den experimentellen Aufbau bedingt Spuren von Sauerstoff und Feuchtigkeit nicht vollständig ausgeschlossen werden können, ist ein Teil der gebildeten Nebenprodukte unter Umständen auf diese Verunreinigungen zurückzuführen.

Möglicherweise handelt es sich um eine erste Zwischenstufe, welche im Laufe der weiteren Reaktion zu einer anderen Spezies reagiert. In den Experimenten im Hochdruckreaktor ist hingegen ein neues Triplettssignal geringer Intensität im ^{11}B -NMR-Spektrum bei einigen der durchgeführten Reaktionen im Bereich um $\delta = -8$ ppm zu beobachten, das eine $^1J_{BH}$ -Kopplungskonstante von ca. 95 Hz aufweist.⁵¹ Um zu überprüfen, ob dieses NMR-Signal unter Umständen dem Reaktionsprodukt der zweifachen N–B-Hydrierungsreaktion $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hppH}]_2$ zugeordnet werden kann, wurden quantenchemische Untersuchungen durchgeführt. Die berechnete chemische Verschiebung der Boratome in $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hppH}]_2$ beträgt auf BP86/SV(P)-Niveau $\delta = -14.94$ ppm und der Wert der B–H-Kopplungskonstante⁵² wurde unter der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise unter Verwendung von Gleichung (2.2) auf $^1J_{BH} = 82$ Hz abgeschätzt. Bedingt durch die vergleichsweise hohe Abweichung zwischen dem experimentell beobachteten und den quantenchemisch berechneten spektroskopischen Parametern, kann das Signal bei $\delta = -8$ ppm der neuen Diboranverbindung nicht sicher zugeordnet werden.

Da mit einer maximalen Reaktionszeit von 240 h bei einem Wasserstoffdruck von $p = 1$ bar bereits ein relativ langer Reaktionszeitraum^[81] untersucht wurde, ist unter Umständen ein grundlegend anderer Ansatz nötig, um eine Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu bewerkstelligen. Neben der Möglichkeit eine Hydrierung mit elementarem Wasserstoff durchzuführen, wurde versucht anderweitig H_2 auf $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu übertragen. Hierzu wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, wobei zum einen eine H_2 -Übertragung durch Hydrazin und andere wasserstoffhaltige Reduktionsmittel und zum anderen die schrittweise Addition eines Protons und eines Hydrids untersucht wurden. Bei der schrittweisen H_2 -Übertragung könnte zunächst wie in der Synthese der protonierten Diboranverbindung $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ ein Proton auf die B–B-Bindung übertragen werden, wobei in einem zweiten Reaktionsschritt ein Hydridion an eines der beiden Boratome unter Bildung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ addieren könnte. Hierzu wurde $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit einer HCl-Lösung in Diethylether zu $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]\text{Cl}$ umgesetzt, welches unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Bei der anschließenden Reaktion mit MH (M = Na oder Li) in verschiedenen Lösungsmitteln konnte jedoch keine weitere Reaktion⁵³ beobachtet werden. Da $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ auf Basis von ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine Reaktion mit Alkalimetallhydriden zeigt, wurde der Ansatz einer stufenweisen H_2 -Übertragung nicht weiter verfolgt.

Die neben der schrittweisen Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit H^+ / H^- untersuchte direkte Wasserstoffübertragung aus einer molekularen Vorläuferverbindung zeigt vielversprechendere Resultate. Sowohl bei der Reaktion mit $\text{Li}[\text{BH}_4]$ in EtOH^[290] und $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ bzw. N_2H_4 in THF ist ein neues Triplettssignal im ^{11}B -NMR-Spektrum zu beobachten, welches mit hoher Selektivität

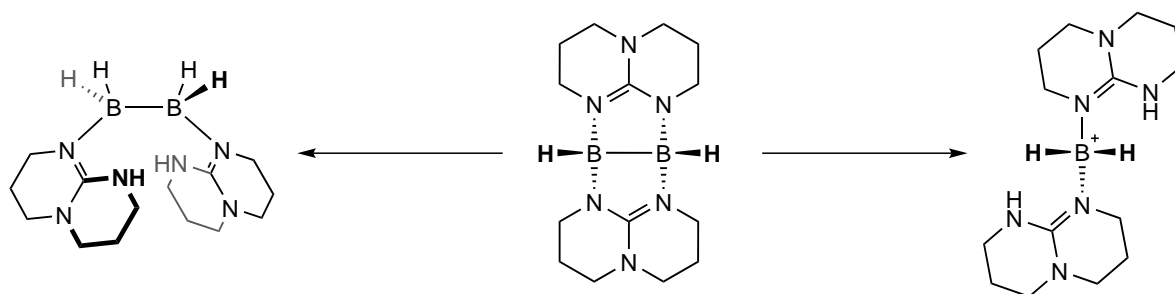
^[290] K. Soai, A. Ookawa, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4000–4005.

⁵¹ Aufgrund der geringen Signalintensität ist eine genauere Bestimmung der Kopplungskonstante nicht möglich.

⁵² Durch die C_2 -Symmetrie von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hppH}]_2$ liegen zwei chemisch nichtäquivalente B–H-Bindungen pro Boratom vor, deren unkorrigierte $^1J_{BH}$ -Kopplungskonstanten 96 Hz und 82 Hz betragen. Es ist anzunehmen, dass durch dynamische Prozesse bedingt im NMR-Experiment eine gemittelte Kopplungskonstante zu beobachten ist.

⁵³ Im Vergleich zur Reaktion von $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ mit KO^tBu ist auch keine Deprotonierung des Kations unter der erneuten Bildung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu beobachten.

gebildet wird. Die chemische Verschiebung in CD_2Cl_2 und der Wert der B–H-Kopplungskonstante liegen mit $\delta = -9.98$ ppm und $^1J_{\text{BH}} = 92$ Hz dicht an den Werten des Tripletsignals, welches bei den Hydrierungsexperimenten gefunden wurde. Daher ist anzunehmen, dass sowohl die direkte Reaktion mit H_2 , als auch die Umsetzung mit einer N_2H_4 -Lösung in CH_2Cl_2 zum gleichen Reaktionsprodukt führt. Bei längerer Reaktionszeit ist eine Verringerung der Intensität des Tripletsignals zu beobachten, wobei ein neues Dublettsignal bei $\delta = 0.47$ ppm mit $^1J_{\text{BH}} = 121$ Hz als einziges ^{11}B -NMR-Signal detektiert werden kann. Untersuchungen mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigen jedoch, dass mehrere hpp-haltige Verbindungen in Lösung vorliegen, sodass eine Zuordnung aller Signale unter Aufklärung der Struktur der entstandenen Borverbindungen zunächst nicht möglich ist. Da die Reaktionsprodukte eine ähnliche Löslichkeit aufweisen, konnte auch durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln keine reine Verbindung isoliert und charakterisiert werden.



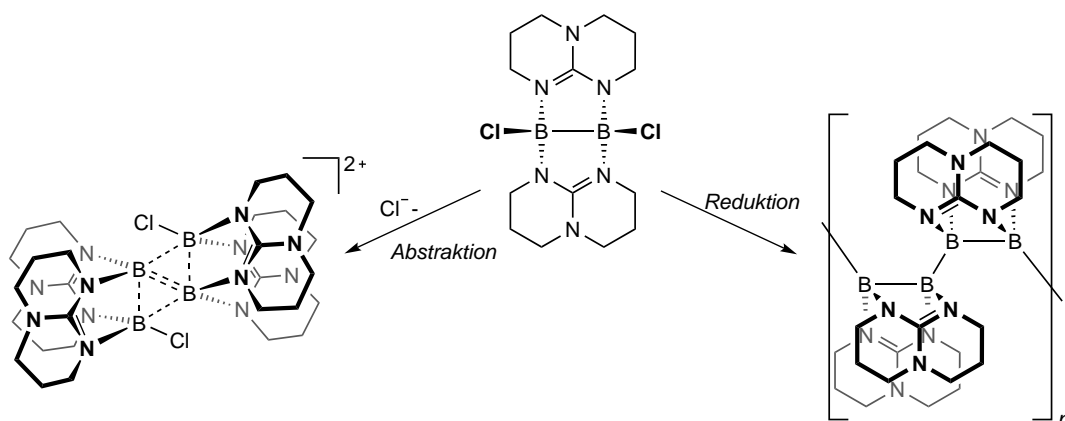
Schema 2.13. Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich der versuchten Hydrierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Alternativ zu einem möglichen Produkt einer N–B-Hydrierungsreaktion (links), könnte es auf Basis der NMR-spektroskopischen Untersuchungen auch zu einer Zersetzung des basenstabilisierten Diborans kommen (rechts).

Grundsätzlich ist es, wie in Schema 2.13 gezeigt, jedoch nicht vollständig auszuschließen, dass es sich bei den beobachteten Signalen nicht um Produkte einer H_2 -Addition an $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, sondern um ein oder mehrere Zersetzungsprodukte der Diboranverbindung handelt. Ausgehend vom basenstabilisierten Diboran verläuft dessen Abbau vermutlich über die protonierte Spezies $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$, welche anschließend über eine $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$ -Zwischenstufe weiter reagiert. Da diese Zwischenstufe bislang nur kristallographisch charakterisiert werden konnte, sind ihre Stabilität und ihre NMR-spektroskopischen Daten bislang unbekannt, wobei quantenchemische Untersuchungen auf BP86/SV(P)-Niveau eine chemische Verschiebung von $\delta = -12.88$ ppm für das $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$ -Intermediat voraussagen. Somit kann auf Basis der NMR-Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden, dass es in Gegenwart von H_2 bzw. den eingesetzten H_2 -Transferreagenzien wie N_2H_4 unter den bislang gewählten Reaktionsbedingungen zu einer Zersetzung des basenstabilisierten Diborans kommt. Massenspektrometrische Untersuchungen (FD- oder EI-Ionisationsmodus) zeigen keine Signale, welche einen Rückschluss auf den Verlauf der Reaktion zulassen. Unter Variation der Reaktionsbedingungen sollte es jedoch in zukünftigen Arbeiten möglich sein, weitere Erkenntnisse über die Produkte der Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit N_2H_4 zu erhalten.

2.1.5 Weitere Untersuchungen zur Derivatisierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ Versuchte Darstellung von $[\text{ClB}(\text{hpp})]_2$

Das in der Arbeitsgruppe *Himmel* entwickelte basenstabilisierte Diboran(4) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ besitzt eine vielseitige Chemie, welche sich durch die Verwendung verbrückender Guanidinate als Lewisbasen von anderen basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen unterscheidet. Diese besondere Reaktivität konnte unter anderem für die Synthese kationischer Borverbindungen genutzt werden, die interessante strukturelle und elektronische Eigenschaften besitzen.^[157–159]

Eine ähnliche Verbindung, welche eine interessante und umfangreiche Folgechemie besitzen sollte, ist sein Halogenderivat $[\text{XB}(\text{hpp})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I). Dieses könnte sowohl als Vorläuferverbindung für vielfältige Derivatisierungsreaktionen eingesetzt, als auch durch die Umsetzung mit geeigneten Reduktionsmitteln für die gezielte Synthese von Borketten, -ringen oder -clustern genutzt werden.^[291,292] Einige der möglichen Reaktionsprodukte des Chlorborans, das im Zentrum des im Folgenden vorgestellten Syntheseversuchs stand, sind in Schema 2.14 gezeigt.



Schema 2.14. Mögliche Folgechemie des Chlorborans $[\text{ClB}(\text{hpp})]_2$ stellvertretend für die Gruppe der Halogenderivate von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Durch eine Reduktion könnten unter anderem oligomere oder polymere Borketten hergestellt werden und durch eine Chloridabstraktion könnte ein Derivat des in Ref. [159] berichteten Tetraborandikations dargestellt werden, welches in Folgeaktionen reduziert werden könnte.

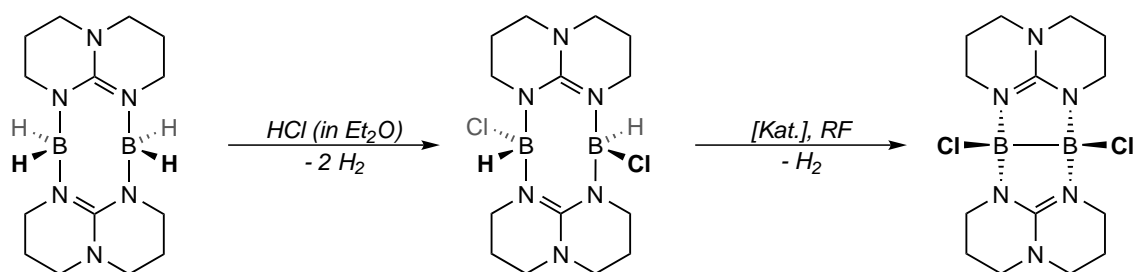
Der synthetisch eleganteste Weg zur Darstellung von $[\text{ClB}(\text{hpp})]_2$ ist eine Reaktion ausgehend von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, da die Bildung der B–B-Bindung, welche der vermutlich schwierigste Syntheseschritt ist, bereits durch die übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplung erfolgt ist. Grundsätzlich lassen sich die hydridischen Wasserstoffatome in vielen basenstabilisierten Boranen mit verschiedenen Chlorierungsmitteln in die entsprechenden Monochlor-, Dichlor- und Trichlorverbindungen überführen. Hierfür können beispielsweise HCl (gasförmig oder als Lösung in Diethylether), NaOCl , SOCl_2 , *N*-Chlorsuccinimid (NCS) oder C_2Cl_6 eingesetzt

^[291] K. H. Hermannsdörfer *et al.*, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.

^[292] G. Linti *et al.*, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909–1922.

werden.^[238,293–297] Da eine Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit HCl nicht zur Dehydrochlorierung, sondern zur Protonierung des Diborans führt, konzentrierten sich die Chlorierungsversuche in erster Linie auf die Umsetzungen mit NCS bzw. C_2Cl_6 . Die Reaktionen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit diesen beiden potentiellen Chlorierungsreagenzien, sowie die Umsetzung mit C_2Cl_6 in Gegenwart von 1 mol% PdCl_2 in CH_2Cl_2 führten ausschließlich zur Protonierung des Diborans und der anschließenden Zersetzung der Verbindung.

Da $[\text{ClB}(\text{hpp})]_2$ ausgehend von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ unter den untersuchten Reaktionsbedingungen nicht dargestellt werden konnte, wurde die Synthese ausgehend vom basenstabilisierten Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ versucht. Hierbei könnte durch eine einfache Dehydrochlorierung an jedem Boratom zunächst die Verbindung $[\text{HClB}(\text{hpp})]_2$ dargestellt werden, welche bereits für die analoge Galliumverbindung bekannt ist.^[242] Die so erhaltene Verbindung könnte, wie in Schema 2.15 gezeigt, in einer B–B-Dehydrokupplungsreaktion in die Zielverbindung überführt werden. Bei



Schema 2.15. Versuchte Synthese von $[\text{ClB}(\text{hpp})]_2$ ausgehend von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in zwei Schritten durch eine Dehydrochlorierung mit HCl und anschließender B–B-Dehydrokupplung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eines der drei möglichen Isomere der $[\text{HClB}(\text{hpp})]_2$ -Zwischenstufe dargestellt.

der Umsetzung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ mit zwei Äquivalenten HCl in Diethylether in CH_2Cl_2 bei -78°C kann die Bildung von zwei neuen Dublettsignalen im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 3.00$ ppm und $\delta = -0.20$ ppm beobachtet werden. Diese besitzen gut aufgelöste Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{BH}} = 162$ Hz und $^1J_{\text{BH}} = 139$ Hz, was zunächst auf eine erfolgreiche Umsetzung hindeuten könnte. Hierbei könnte es sich um zwei der drei möglichen Stereoisomere von $[\text{HClB}(\text{hpp})]_2$ handeln, welche auf Basis quantenchemischer Untersuchungen auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau in einem Bereich von $G^\circ = 11.6$ kJ mol $^{-1}$ auseinander liegen.⁵⁴ Die anschließende Dehydrokupplungsreaktion würde je nach betrachtetem Isomer mit Werten zwischen $\Delta_{\text{R}}G^\circ = -25.0$ kJ mol $^{-1}$ und $\Delta_{\text{R}}G^\circ = -36.6$ kJ mol $^{-1}$ exergon ablaufen. Experimentell lassen sich allerdings bereits nach kurzer Zeit Folgereaktionen beobachten, wobei neben der protonierten Diboranspezies $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ weitere Signale von geringer Intensität in den ^{11}B -NMR-Spektren auftreten,

^[293] J. W. Wiggins, G. E. Ryschkewitsch, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 33–39.

^[294] D. R. Ketchum *et al.*, *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 1934–1938.

^[295] V. Pongkittiphan *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5080–5082.

^[296] H. K. Lingam *et al.*, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13430–13436.

^[297] W. C. Ewing *et al.*, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10690–10697.

⁵⁴ Für alle quantenchemischen Untersuchungen wurden die thermochemischen Beiträge zu den freien Enthalpien auf BP86/TZVPP-Niveau für $T = 273.15$ K und $p = 0.1$ MPa berechnet.

die sich keinen Verbindungen eindeutig zuordnen lassen, was eine hohe Reaktivität der entstandenen Verbindungen zeigt. Aus einem Lösungsmittelgemisch in CH_2Cl_2 und *n*-Pentan konnten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturempfindliche Kristalle erhalten werden, welche auf Basis der Kristallstrukturanalyse der Verbindung $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppH}$ entsprechen. Die Kristallstruktur von $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppH}$ ist zusammen mit den Ergebnissen der auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau durchgeführten quantenchemischen Untersuchung zu möglichen Konformeren der Verbindung in Abbildung 2.9 gezeigt. Die experimentellen Bindungsabstände liegen mit $1.896(3)\text{ \AA}$ für die Cl–B- und $1.518(3)\text{ \AA}$

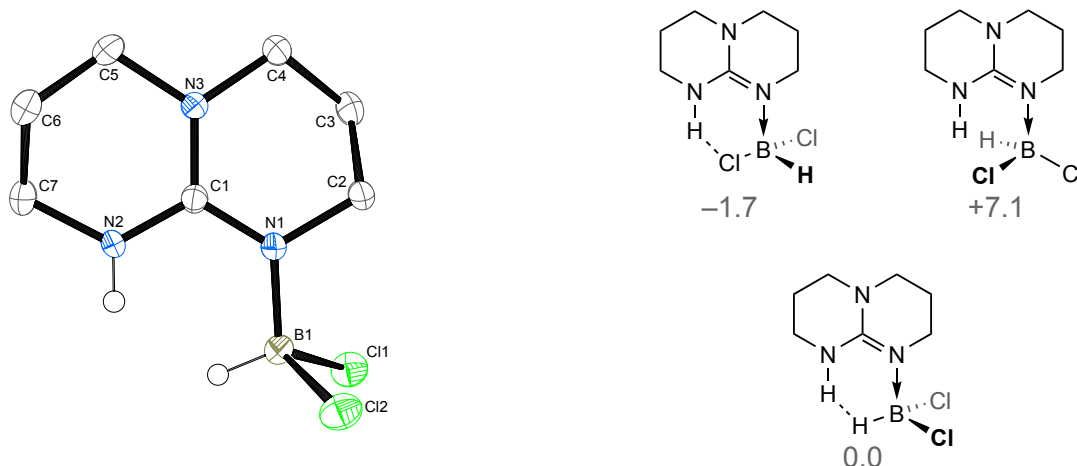


Abbildung 2.9. Molekülstruktur von $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppH}$ im Kristall (links). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$): Cl1–B1 $1.897(3)$, Cl2–B1 $1.896(3)$, N1–B1 $1.518(3)$, N1–C1 $1.347(3)$, N2–C1 $1.340(3)$, N3–C1 $1.339(3)$, N1–C2 $1.479(3)$, C2–C3 $1.500(3)$, C3–C4 $1.503(3)$, C4–N3 $1.469(3)$ B1–N1–C1 $124.4(2)$, N1–C1–N2 $119.5(2)$. Relative freie Enthalpien der drei möglichen Konformere auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau in Bezug zum experimentellen Konformer (rechts).

für die N–B-Bindung im erwarteten Bereich, wobei $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppH}$ das erste⁵⁵ kristallographisch charakterisierte Dichlorboranaddukt an eine Stickstoffbase und nach $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{IME}$ das zweite überhaupt ist.^[298] Die quantenchemischen Untersuchungen zu den drei möglichen Konformeren von $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppH}$ zeigen, dass diese energetisch dicht beieinander liegen. Das Isomer niedrigster Energie ist hierbei die Struktur, welche eine $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung zwischen der N–H-Funktion des bicyclischen Guanidins und der BHCl_2 -Gruppe aufweist. Der Widerspruch zu der experimentell bestimmten Molekülstruktur lässt sich vermutlich auf Packungseffekte im Kristall zurückführen. Obwohl die Verbindung $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppH}$ sehr temperaturempfindlich ist, zeigt die Möglichkeit sie kristallographisch zu charakterisieren, dass das Dichlorboranaddukt stabiler als das Monochlorboranaddukt $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{hppH}$ zu sein scheint, welches direkt in Folgereaktionen die protonierte Diboranverbindung $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ bildet. Daher wurde versucht, $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppH}$ gezielt durch eine Umsetzung von hppH mit $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{Dioxan}$ darzustellen, jedoch ist als Hauptprodukt der Reaktion in CH_2Cl_2 oder Toluol die Bildung des Ionenpaares $[\text{hppH}_2]^+[\text{BCl}_4]^-$ zu beobachten, weshalb eine selektive Bildung der gewünschten Zielverbindung auf diesem Weg

^[298] P. Bissinger *et al.*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4801–4804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.

⁵⁵ Datenbankabfrage der CSD-Einträge vom November 2014.

unwahrscheinlich erscheint.

Da die Hauptprobleme bei den Chlorierungsversuchen und der Synthese von guanidinat-stabilisierten Halogenboranen die hohe Temperaturempfindlichkeit der Intermediate und ihre unselektiven Folgereaktionen zu sein scheinen, wurden die Ansätze an dieser Stelle nicht weiter verfolgt. In zukünftigen Untersuchungen könnten durch einen Wechsel von Chlorid auf Bromid- bzw. Iodidverbindungen weitere Untersuchungen zur Darstellung von $[\text{XB}(\text{hpp})]_2$ -Verbindungen erfolgen.^[299]

Versuchte Darstellung von $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$

Neben dem Versuch die hydridischen Wasserstoffatome von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ durch Chloride zu substituieren, wurde eine Darstellung der methylierten Spezies $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ versucht. Diese könnte unter anderem interessante Unterschiede in ihrer Reaktivität gegenüber Übergangsmetallverbindungen im Vergleich zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ aufweisen und neue Einblicke in die Reaktivität der B–B-Bindung des basenstabilisierten Diborans geben. Die einfachste Methode wäre auch hier eine direkte Synthese ausgehend von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ durch die Methylierung der hydridischen Wasserstoffatome. Als mögliche Methylierungsreagenzien wurden MeLi, MeI / AlCl_3 und Cp_2ZrMe_2 verwendet und in verschiedenen Lösungsmitteln mit $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ umgesetzt.^[300,301] Da die direkte Synthese ausgehend von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ keine Indizien⁵⁶ einer erfolgreichen Umsetzung zeigte, wurde versucht $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ ausgehend von hppH darzustellen.

Analog zur Synthese von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ würde eine Umsetzung von hppH mit H_2MeB ^[302] oder einem entsprechenden Lewisaddukt $\text{H}_2\text{MeB}\cdot\text{L}$ (L = Lewisbase) zunächst zum Guanidinaddukt $\text{H}_2\text{MeB}\cdot\text{hppH}$ führen, welches durch eine thermische oder übergangsmetallkatalysierte N–B-Dehydrokupplung unter Wasserstoffabspaltung zu $[\text{HMeB}(\text{hpp})]_2$ dimerisiert werden könnte. Aus dieser Verbindung könnte durch die für $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ etablierte übergangsmetallkatalysierte B–B-Dehydrokupplung unter erneuter H_2 -Abspaltung $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ erhalten werden. Diese Syntheseplanung ist jedoch aus zwei Gründen problematisch. Durch die Anwesenheit von borgebundenen CH_3 -Gruppen und H-Atomen kann es zum einen zu Selektivitätsproblemen durch die Eliminierung von CH_4 in einem der beiden Dehydrokupplungsschritte kommen. Zum anderen wird bei unvollständig alkylierten Boranen, im Gegensatz zu Halogenboranen, die Dismutation der Alkylsubstituenten beobachtet, was zusätzlich die Selektivität der Gesamtreaktion noch weiter herabsetzen würde.^[303] Aus diesen Gründen wurde Trimethylboran (BMe_3) als Ausgangsverbindung

^[299] C. Marquardt *et al.*, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3801–3804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3727–3730.

^[300] T. Peymann *et al.*, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1291–1294.

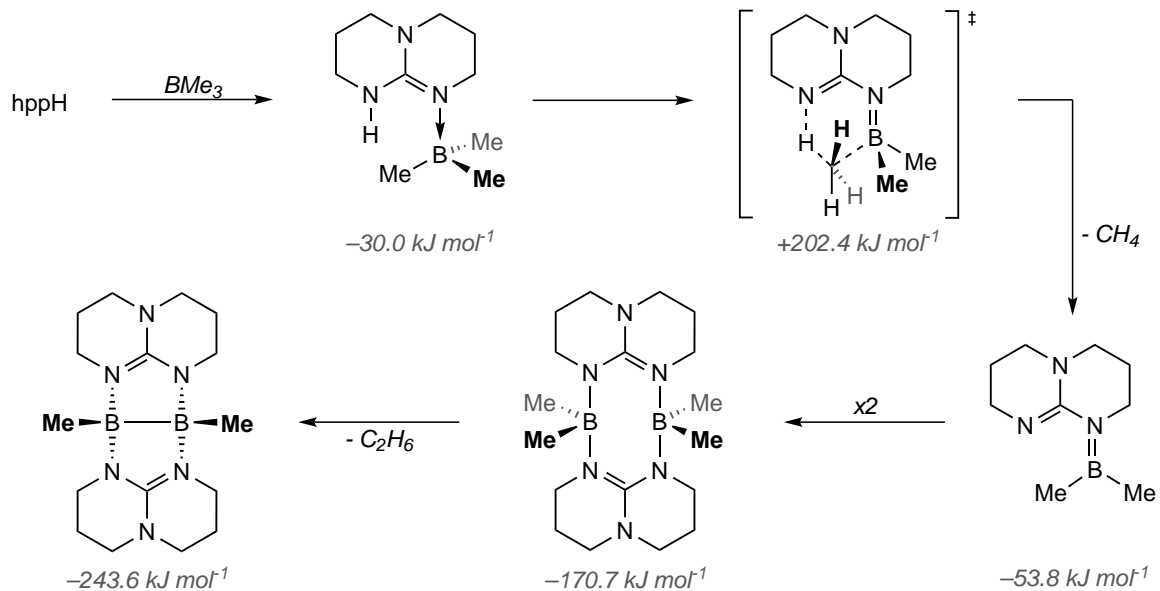
^[301] K. Vyakaranam *et al.*, *Heteroat. Chem* **2006**, *17*, 217–223.

^[302] H. C. Brown *et al.*, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4925–4930.

^[303] I. J. Solomon *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4520–4523.

⁵⁶ Die in der Peralkylierung von Boranclustern etablierte Reaktion mit MeI / AlCl_3 verläuft vermutlich entweder über eine Halogenboran-Zwischenstufe, welche bislang für $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ nicht beobachtet werden konnte oder unter einem Friedel-Crafts-ähnlichen Mechanismus ab, welcher im basenstabilisierten Diboran vermutlich nicht stattfinden kann.

gewählt, das weder Probleme bezüglich Dismutation noch Selektivität zeigen sollte. Quantenchemische Untersuchungen auf BP86-D3/TZVPP//BP86/TZVPP-Niveau sagen voraus, dass alle Teilschritte der Gesamtreaktion, welche in Schema 2.16 gezeigt sind, exergon ablaufen. Unter An-

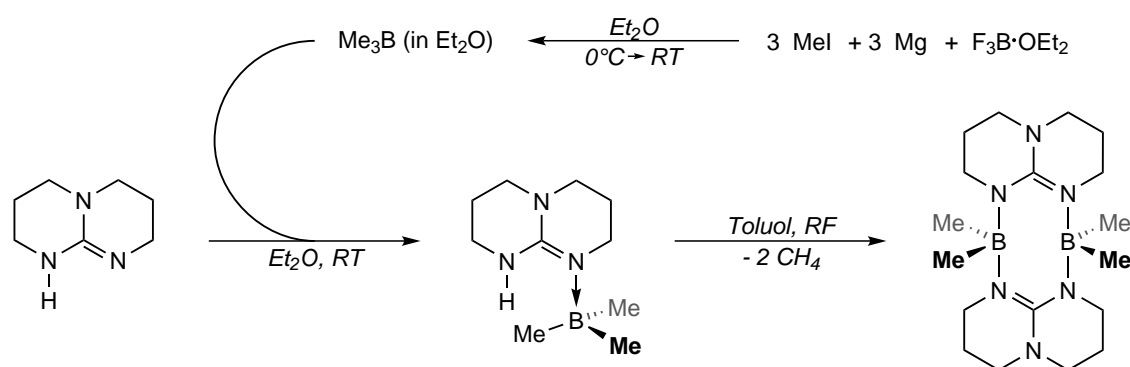


Schema 2.16. Übersicht der quantenchemisch auf BP86-D3/TZVPP//BP86/TZVPP-Niveau berechneten Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ ausgehend von hppH und BMe_3 . Die angegebenen freien Reaktionsenthalpien beziehen sich auf die eingesetzten Edukte hppH und BMe_3 .

nahme eines intramolekularen Reaktionsmechanismus für die N–B-Dehydrokupplungsreaktion liegt die berechnete freie Aktivierungsenthalpie bei $\Delta G^\ddagger = +202.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und unterscheidet sich dabei deutlich von der analogen Reaktionsbarriere ($\Delta G^\ddagger = +100.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) in $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$, was den Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren erfordern könnte. Vergleichende quantenchemische Untersuchungen des unvollständig substituierten Alkylboranaddukts $\text{H}_2\text{MeB}\cdot\text{hppH}$ zeigen, dass die Abspaltung von Methan gegenüber Wasserstoff zwar thermodynamisch günstiger ($\Delta_R G^\circ = -4.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ vs. $\Delta_R G^\circ = +9.2 \text{ kJ mol}^{-1}$), jedoch mit einer wesentlich höheren Aktivierungsbarriere ($\Delta G^\ddagger = +231.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ vs. $\Delta G^\ddagger = +82.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) verbunden ist, was die Problematik der Selektivität unterstreicht. Bedingt durch die Bildung eines CH_4 -Moleküls verläuft der erste Reaktionsschritt in $\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ mit $\Delta_R G^\circ = -53.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergon, wohingegen die Bildung des $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{hpp}]$ -Intermediates aus $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ mit $\Delta_R G^\circ = +32.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ endergon ist. Die Dimerisierung des so gebildeten $[\text{Me}_2\text{B}\cdot\text{hpp}]$ zum C_{2h} -symmetrischen $[\text{Me}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ verläuft mit $\Delta_R G^\circ = -63.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ebenfalls deutlich exergon. In Analogie zur Gasphasen- und Festkörperstruktur des doppelt-basenstabilisierten Diboran(6) nimmt $[\text{Me}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ eine Sesselkonformation in der Minimumstruktur ein. Der letzte Reaktionsschritt, welcher aus der Abspaltung eines Ethanmoleküls bestehen würde, ist mit $\Delta_R G^\circ = -72.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ formal zwar ebenfalls exergon, jedoch besitzt er vermutlich eine noch höhere Aktivierungsbarriere als die analoge Wasserstoffverbindung $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$, welche thermisch nicht überwunden werden könnte. Neben einer übergangsmetallkatalysierten Reaktion könnten daher ausgehend von

$[\text{Me}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ Reaktionen mit frustrierten Lewispaaren oder schrittweiser CH_3 -Abstraktion und anschließender Halogenierung der hierbei gebildeten kationischen Verbindung nötig sein. Neben der vergleichsweise vielversprechenden Thermochemie wird die vorgestellte Syntheseroute durch die literaturbekannte Verbindung $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{hpp})]_2$ gestützt, welche durch Methanabspaltung aus hppH und AlMe_3 bei Raumtemperatur hergestellt werden kann.^[150]

Ausgehend von $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ wurde zunächst durch eine Grignardreaktion mit Methylmagnesiumiodid BMe_3 hergestellt, welches als Diethyletherlösung stabilisiert wurde.^[304] Die erhaltene Stammlösung wurde anschließend wie in Schema 2.17 gezeigt mit hppH umgesetzt, worauf im ^{11}B -NMR-Spektrum in C_6D_6 ein neues scharfes Singulettsignal bei $\delta = -5.87$ ppm zu beobachten war, welches im Vergleich zum Edukt um ca. 92 ppm ins Hochfeld verschoben ist. Der nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhaltene Feststoff wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert, anschließend in Toluol gelöst und unter Rückflussbedingungen erhitzt, worauf die Bildung von mehreren neuen Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum zu beobachten war. Trotz versuchter Extraktion der Zielverbindung konnten die verschiedenen entstandenen



Schema 2.17. Synthese von BMe_3 durch eine Grignardreaktion ausgehend von Methyljodid und $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (oben) und anschließende Umsetzung der Trimethylboranlösung mit hppH (unten). Das gebildete Lewisaddukt $\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ lässt sich anschließend thermisch zu $[\text{Me}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in einer N–B-Dehydrokupplungsreaktion umsetzen. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte $\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ und $[\text{Me}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ erfolgte auf Basis von NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Kombination mit quantenchemischen Untersuchungen.

Verbindungen nicht voneinander getrennt werden, jedoch deuten die NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf die Bildung von $[\text{Me}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ hin, welches vermutlich dem Singulettsignal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 1.50$ ppm zuzuordnen ist.⁵⁷ Aufgrund der Schwierigkeit, die bei der thermischen Dehydrokupplung entstehenden Verunreinigungen von $[\text{Me}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ abzutrennen, wurde der Synthesansatz an dieser Stelle nicht weiter verfolgt und könnte in zukünftigen Arbeiten erneut aufgegriffen werden.

^[304] H. C. Brown, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 427–432.

⁵⁷ Die Zuordnung der ^{11}B -NMR-Verschiebungen wird durch quantenchemisch auf BP86/SV(P)-Niveau berechnete chemische Verschiebungen unterstützt, welche in Relation zu BF_3 in der Gasphase Werte von $\delta = 80.88$ ppm, $\delta = -7.93$ ppm und $\delta = -2.59$ ppm für BMe_3 , $\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ und $[\text{Me}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ voraussagen. Diese zeigen eine nahezu ideale lineare Korrelation ($R^2 = 0.999$) mit den experimentell gemessenen Verschiebungen, was die Signalzuordnungen zusätzlich bestätigt.

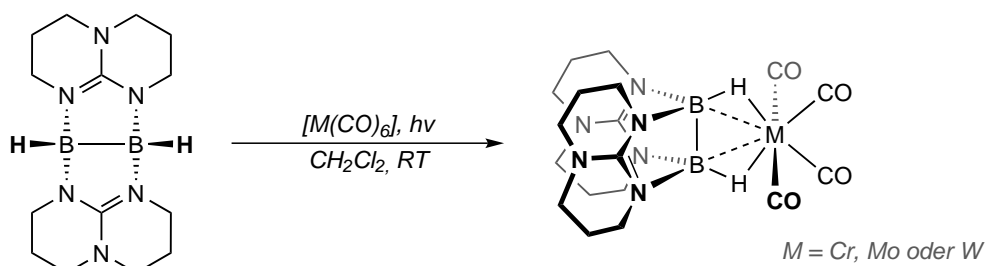
Da eine erfolgreiche Synthese der Chloro- bzw. Methylderivate von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ im Rahmen der beschriebenen Experimente nicht erreicht werden konnte, konzentrierte sich die Arbeit in erster Linie auf die Koordinationschemie von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, welche nun im Folgenden vorgestellt wird.

2.2 Die Koordinationschemie von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$

Wie andere basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen kann $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ durch seine lewisbasischen Eigenschaften als Ligand in Koordinationsverbindungen dienen. Die ersten Untersuchungen innerhalb der Arbeitsgruppe konnten zeigen, dass sich die lewis-sauren Zink(II)-Verbindungen ZnCl_2 , ZnBr_2 und ZnMe_2 an das doppelt-basenstabilisierte Diboran unter Ausbildung der Komplexe $[\text{ZnX}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder Me) koordinieren lassen. Ein zentraler Aspekt dieses Dissertationsprojekts ist die Frage, in wie weit sich die Koordinationschemie auf andere Übergangsmetalle ausweiten lässt, um neue Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen basenstabilisierten Diboranen und Metallen zu erhalten.

2.2.1 Photochemische Reaktionen mit Carbonylverbindungen

Wie bereits in Abschnitt 1.3 beschrieben, konnten von *Shimoi* und Mitarbeitern durch eine photochemische Umsetzung der Gruppe-6-Hexacarbonyle $[\text{M}(\text{CO})_6]$ mit dem doppelt-basenstabilisierten Diboran(4), $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$, in Toluol bei Raumtemperatur die Carbonylkomplexe $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W) synthetisiert und für alle drei Übergangsmetalle auch kristallographisch charakterisiert werden.^[179,200,202] Hierbei bilden sich zunächst die $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Komplexe, welche für $\text{M} = \text{Cr}$ oder W isoliert und charakterisiert werden konnten, die sich anschließend thermisch oder durch anhaltende Bestrahlung zu den $[\text{M}(\text{CO})_4]$ -Verbindungen umsetzen. Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden, wie in Schema 2.18 gezeigt, äquimolare Mengen der Gruppe-6-Hexacarbonyle und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur photochemisch umgesetzt. Bereits nach wenigen Minuten konnte in allen Fällen eine Farbän-



Schema 2.18. Synthese der $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W) durch photochemische Umsetzung äquimolarer Mengen von $[\text{M}(\text{CO})_6]$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$.

derung von farblos zu gelb-orange beobachtet werden, was auf die Freisetzung von CO aus den Hexacarbonylen zurückzuführen ist. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen zeigt jeweils die Bildung eines neuen breiten Singulettsignals im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -8.76$ ppm, $\delta = -7.65$ ppm und $\delta = -7.73$ ppm ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ und W) mit Signalhalbwertsbreiten ($\Delta\nu_{1/2}$) von 160 Hz, 161 Hz und 150 Hz. Wie in Abbildung 2.10 gezeigt, sind die Signale im Vergleich zum Diboranliganden ($\delta = -2.41$ ppm) ins Hochfeld verschoben und

werden durch ^1H -Entkopplung schärfer. Die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungen wurden durch Linienbreitensimulationen auf eine Größenordnung von 55-70 Hz abgeschätzt, was eine deutliche Abnahme der Kopplungskonstante im Vergleich zum freien Diboranliganden ($^1J_{\text{BH}} = 100 \text{ Hz}$) darstellt. Durch Zugabe von Diethylether zu konzentrierten Dichlormethanlösungen der Verbindungen

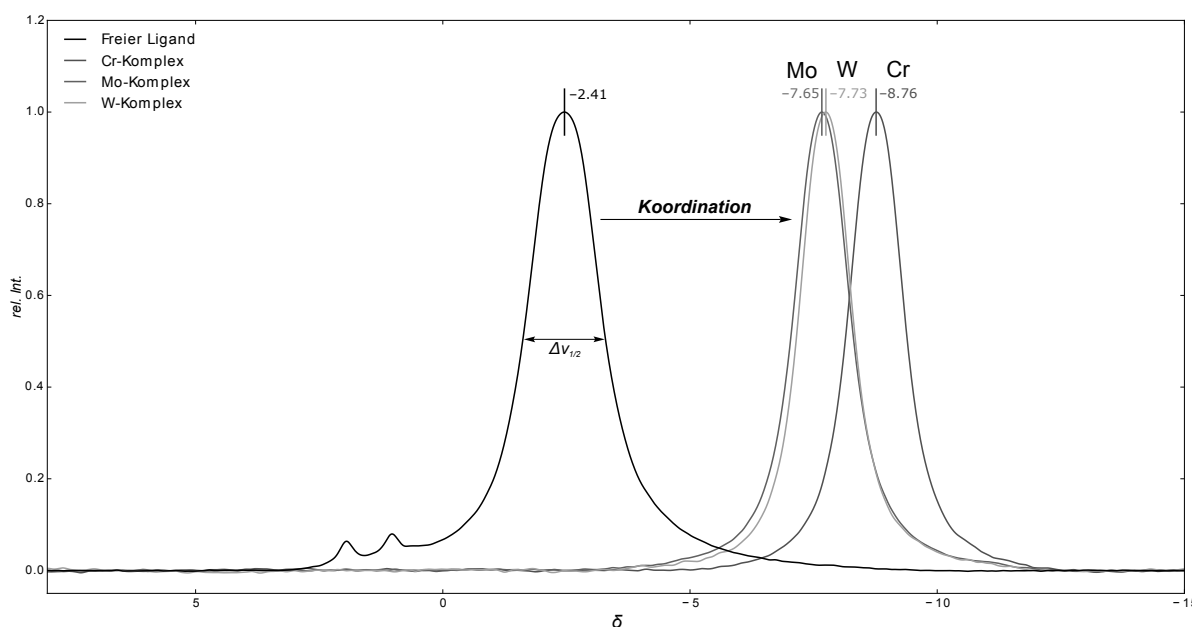


Abbildung 2.10. ^{11}B -NMR-Spektren (128.3 MHz in CD_2Cl_2) der photochemischen Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W). Zusätzlich zu den Spektren der Koordinationsverbindungen, ist das ^{11}B -NMR-Signal des freien Liganden gezeigt, das im Zuge der Komplexbildung ins Hochfeld verschoben wird und dessen Halbwertsbreite ($\Delta\nu_{1/2}$) abnimmt.

werden die $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W) elementaranalysenrein in 55 %, 80 % und 63 % Ausbeute als orange-gelbe Feststoffe erhalten. Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen in allen Fällen die Komplexbildung durch die jeweiligen Molekülionenpeaks und mit Simulationen übereinstimmende Isotopenmuster (FD-Ionisationsmodus, für $\text{M} = \text{Mo}$ in Abbildung 2.11 gezeigt). Neben diesen und Signalen von (protoniertem) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ sind keine Signale von nennenswerter Intensität zu beobachten. Sowohl die NMR- als auch die massenspektrometrische Untersuchungen liefern keine Hinweise auf eine Bildung der Penta-carbonylkomplexe $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ unter den gewählten Reaktionsbedingungen. Auch bei der Photolyse von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ in THF bei -78°C unter Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ und anschließender Zugabe von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ findet nach Erwärmen auf Raumtemperatur keine Reaktion statt und nach Erhitzen auf 40°C ist ausschließlich die Bildung des Tetracarbonylkomplexes $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ zu beobachten. Um eine Erklärung für diese unterschiedliche Reaktivität im Vergleich zu $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ zu finden, wurden quantenchemische Untersuchungen zu den möglichen Reaktionsmechanismen der Chromcarbonyl-Komplexbildungen mit den beiden Diboranliganden durchgeführt. Ausgehend von Chromhexacarbonyl findet im ersten Schritt durch die Bestrahlung mit UV-Licht eine Anregung von Elektronen aus bindenden $\text{Cr}-\text{C}$ -Orbitalen in die entsprechenden antibindenden Orbitale statt ($[\text{Cr}(\text{CO})_6]^*$), was zu einer Schwächung der Metall-

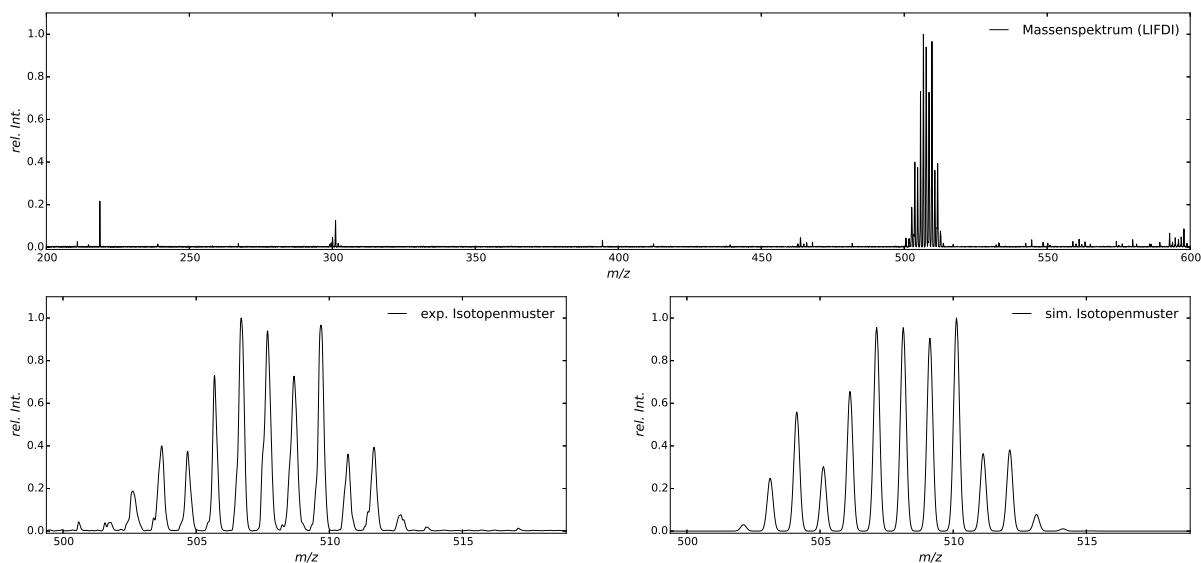
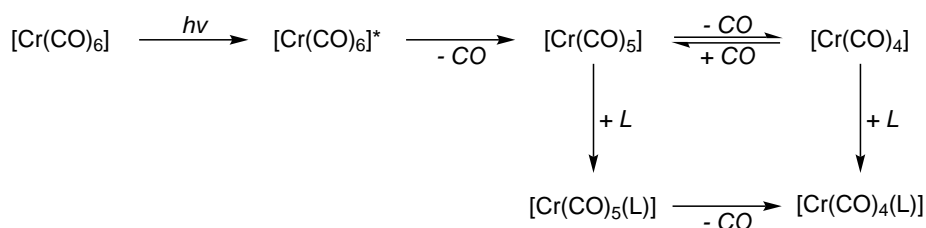


Abbildung 2.11. LIFDI-Massenspektrum von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in einer verdünnten CH_2Cl_2 -Lösung (oben) im Bereich von $m/z = 200\text{--}600$, sowie experimentelles (unten links) und simuliertes (unten rechts) Isotopenmuster des Molekülionenpeaks.

Kohlenstoffbindung und letztendlich zur Dissoziation eines CO-Moleküls führt. Diese Reaktion wurde bereits zuvor durch Matrixisolationsexperimente untersucht und die Bildung der schwingungsangeregten $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^*$ - und $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Spezies beobachtet, wobei in Lösung $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ die hauptsächlich gebildete Verbindung ist.^[305–307] Theoretische Untersuchungen konnten zeigen, dass trigonal-bipyramidales $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in D_{5d} -Symmetrie aufgrund des *Jahn-Teller*-Effekts instabil ist und unter Symmetrierniedrigung in die quadratisch-pyramidale Konformation (C_{4v}) isomerisiert.^[308] In Schema 2.19 sind die relevanten Teilschritte der Photodissoziation dargestellt. In Gegenwart von Lewis-Basen (L) kann es durch Ligandenassoziation zur Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{L})]$ - bzw. $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{L})]$ -Addukten kommen. Die in Lösung stattfindenden Umsetzun-



Schema 2.19. Übersicht der Photodissoziation von CO aus $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ in der Gasphase und in Lösung. Die hierbei gebildeten Penta- und Tetracarbonyle können anschließend mit koordinierenden Lösungsmitteln oder anderen geeigneten Lewis-Basen (L) zu den entsprechenden Addukten reagieren.

gen der basenstabilisierten Diborane mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ führen daher vermutlich in einer ersten Reaktion zu den Komplexen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2]$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$. Diese können

^[305] R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4791–4800.

^[306] T. R. Fletcher, R. N. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2203–2212.

^[307] M. Wrighton, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 401–430.

^[308] M. J. Paterson *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10494–10504.

anschließend thermisch oder photochemisch ein weiteres CO-Molekül unter Ausbildung der entsprechenden $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Komplexe abspalten. Die für diese Reaktionen auf DFT-Niveau⁵⁸ (BP86-D3/TZVP) berechneten Energieprofile sind in Abbildung 2.12 gezeigt.^[309] Der erste Schritt ist die mit $+137.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ endergone photochemisch induzierte Dissoziation von CO aus $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, welche experimentell durch Laserpyrolyse auf $\Delta_R H^\circ = +154.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt wurde.^[310] Das C_{4v} -symmetrische Chrompentacarbonyl reagiert anschließend barrierefrei in einer exergonen Reaktion ($\Delta_R G^\circ = -113.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-135.9/5 \text{ kJ mol}^{-1}$) mit den beiden Diboran-Liganden zu den *end-on* gebundenen σ_{BH} -Pentacarbonylchromkomplexen. Im Falle des

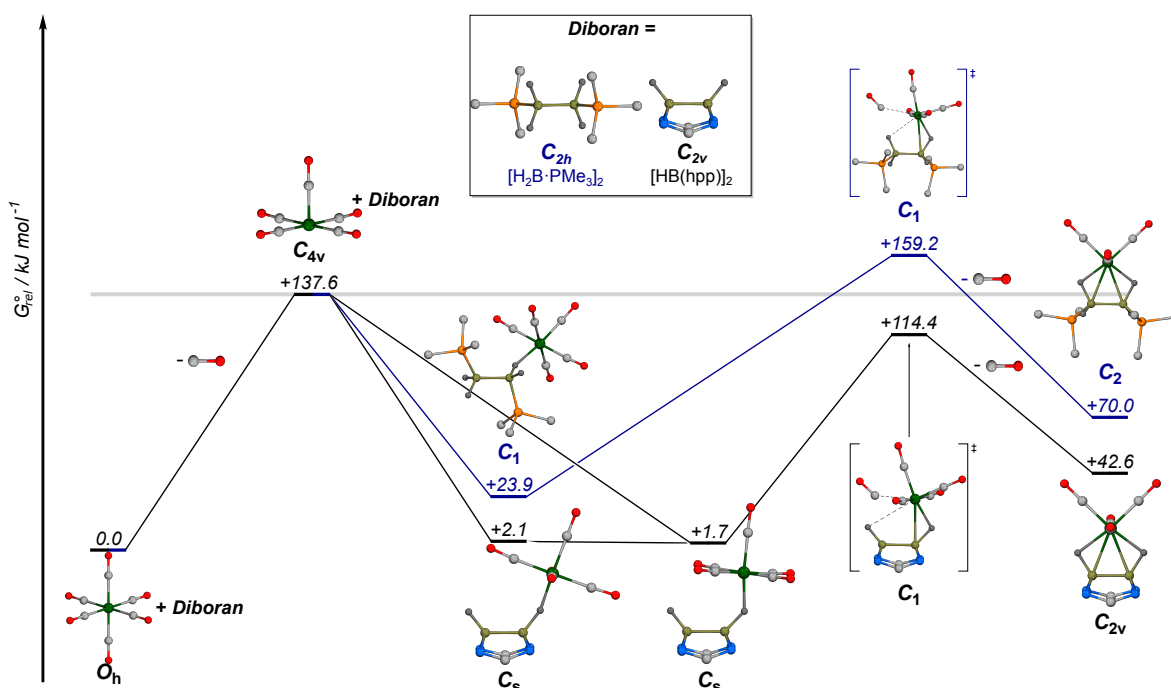


Abbildung 2.12. Berechnete Reaktionspfade für die photochemischen Umsetzungen von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ mit den doppelt-basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ (blau) und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ (schwarz) auf BP86-D3/TZVP-Niveau. Auf die Darstellung der Peripherie der verbrückenden Guandine und kohlenstoffgebundener Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die graue horizontale Linie markiert das energetische Niveau nach der Dissoziation von CO aus Chromhexacarbonyl. Die elektronischen Energien und (freien) Enthalpien der einzelnen Zwischenstufen und Übergangszuständen können Tabelle 2.9 entnommen werden.

$[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ sind je nach relativer Orientierung der B–B-Bindungsachse zu den CO-Gruppen des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmentes zwei Isomere möglich. Diese sind im Rahmen der Genauigkeit der DFT-Untersuchungen energetisch gleich, wobei die ekliptische Konformation, in der die C=O-Bindungsachse direkt über der B–B-Bindung liegt, eine um 0.4 kJ mol^{-1} höhere Energie besitzt. Die berechneten B–B-Bindungslängen sind mit 1.739 \AA für die ekliptische (ekl.) und 1.752 \AA für die gestaffelte (gest.) Konformation vergleichbar und die anderen Bindungsabstände weisen

^[309] I. Hyla-Kryspin, S. Grimme, *Organometallics* **2004**, *23*, 5581–5592.

^[310] K. E. Lewis *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3905–3912.

⁵⁸ Vergleichende theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Fehler bei der Berechnung von Reaktionsenthalpien mit dem BP86-DFT-Funktional und Tripel- ζ -Basissätzen kleiner sind als bei (SCS)-MP2-Behandlung. Die Ergebnisse des DFT-Ansatzes sollten somit für eine qualitative Untersuchung hinreichend genau sein.

ebenfalls keine besonderen Unterschiede auf. Der deutlichste strukturelle Unterschied ist der B–H–Cr-Winkel, der 160.8° in der ekliptischen und 134.7° in der gestaffelten Konformation beträgt. Die experimentelle Molekülstruktur von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2]$ weist interessanterweise Charakteristika von beiden Isomeren auf. So besitzt sie einen B–H–Cr-Winkel von 141° , was dichter an der gestaffelten Konformation liegt, jedoch ist die B–B-Bindung ekliptisch zur C=O-Bindung orientiert. Letzteres beruht allerdings auf der Tatsache, dass $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ einen B_2H_4 -Kern besitzt und somit das Wasserstoffatom der σ_{BH} -Bindung nicht innerhalb der B–B–Cr-Ebene liegt. Eine abschließende Aussage bezüglich des stabileren Konformers ist somit schwierig. Ausgehend von den Pentacarbonylkomplexen kann ein weiteres CO-Molekül unter Bildung der

Tabelle 2.9. Relative elektronische Energien und (freie) Enthalpien der Intermediate und Produkte der photochemischen Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ mit den beiden doppelt-basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ auf BP86-D3/TZVP-Niveau in kJ mol^{-1} .

Verbindungen	E_{rel}	H_{rel}°	G_{rel}°
$[\text{Cr}(\text{CO})_6] + \text{Diboran}$	0.0	0.0	0.0
$[\text{Cr}(\text{CO})_5] + \text{Diboran} + \text{CO}$	+190.4	+183.2	+137.6
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (ekl.) + CO	+12.2	+10.5	+2.1
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (gest.) + CO	+6.6	+6.4	+1.7
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (TS) + CO	+123.4	+102.4	+114.4
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2] + 2 \text{CO}$	+80.2	+75.8	+42.6
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2] + \text{CO}$	+27.4	+26.2	+23.9
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2]$ (TS) + CO	+168.2	+162.8	+159.2
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2] + 2 \text{CO}$	+109.6	+104.8	+70.0

^a Alle Verbindungen wurden in den in Abbildung 2.12 angegebenen Punktgruppen (CO in C_1 -Symmetrie) in ihrem elektronischen Grundzustand optimiert. Elektronische Energien beinhalten die jeweiligen Nullpunktsschwingungsenergien, Übergangszustände sind mit *TS* gekennzeichnet.

^b Die thermochemischen Beiträge zur Bestimmung von H_{rel}° und G_{rel}° wurden für $T = 273.15 \text{ K}$ und $p = 0.1 \text{ MPa}$ auf BP86/TZVP-Niveau berechnet.

Tetracarbonylkomplexe abgespalten werden. Die hierfür notwendigen freien Aktivierungsenthalpien⁵⁹ betragen relativ zu den $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexen $+135.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $+112.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und liegen somit für das System von *Shimoi* und Mitarbeitern oberhalb der freien Dissoziationsenthalpie von CO aus $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$. Im Falle des $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ liegt der ΔG° -Wert unterhalb dieser Grenze, was eine Erklärungsmöglichkeit für die Tatsache ist, dass ausschließlich die Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ zu beobachten ist. Die Bildung der beiden Tetracarbonylkomplexe aus den entsprechenden Pentacarbonylverbindungen ist für beide Systeme endergon, wobei die freien Reaktionsenthalpien mit $+46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2]$ und $+40.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ nahezu gleich sind. Somit ist die Höhe der Aktivierungsbarriere für die zweite CO-Abspaltung vermutlich die Ursache dafür, dass eine Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ im Laufe der Reaktion nicht beobachtet wird.

⁵⁹ Für den $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ -Reaktionspfad ist aufgrund der Tatsache, dass beide Isomere von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ nahezu energiegleich sind nur jeweils einer der beiden Werte angegeben.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen für alle drei Tetracarbonylkomplexe Signalsätze, welche in Übereinstimmung mit einer C_{2v} -Symmetrie in Lösung sind. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der NMR-Daten sind in Abbildung 2.13 exemplarisch die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ gezeigt. Die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren der drei Komplexe zeigen für die CH_2 -Gruppen der hpp-Ringe leichte Tieffeldverschiebungen durch die Koordination der Übergangsmetallcarbonyle im Vergleich zum freien Diboranliganden. Mit zunehmendem Abstand zum koordinierten Metallatom werden die Verschiebungen zu den Signalen des freien $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ kleiner (für die Signale des Wolframkomplexes betragen sie 0.1 ppm für *a*, 0.04 ppm für *b* und 0.01 ppm für *c*). Besonders auffällig ist die Verschiebung der hydridischen Wasserstoffatome, welche eine starke Hochfeldverschiebung ($\delta = -4.84$ ppm, $\delta = -2.91$ ppm und $\delta = -3.26$ ppm für $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ und W) im Vergleich zum freien Diboranliganden ($\delta = 2.17$ ppm) zeigen. Zusätzlich ist im Wolframkomplex eine $^1J_{\text{WH}}$ -Kopplung von 30 Hz zu beobachten, was zusammen mit den Hochfeldverschiebungen auf eine starke B–H–M-Wechselwirkung hindeutet.⁶⁰ Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen sich für die

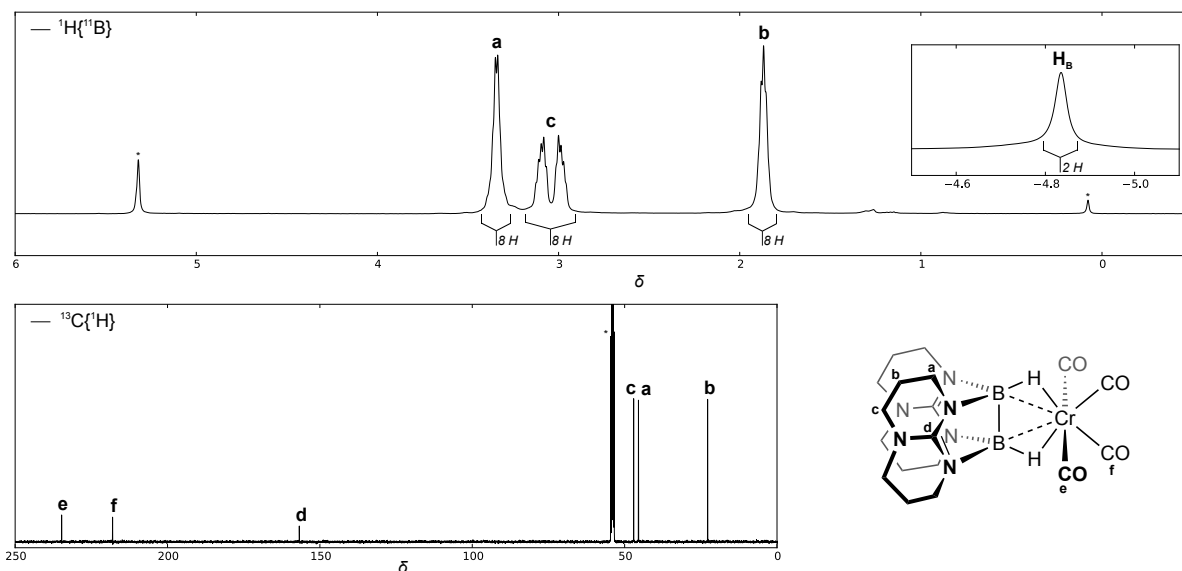


Abbildung 2.13. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR- (399.9 MHz, oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.6 MHz, unten links) von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in CD_2Cl_2 . Signale des Lösungsmittels und nicht zum Spektrum gehörende Verunreinigungen durch Schliff fett sind mit * markiert. Der Ausschnitt im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zeigt den hydridischen Bereich um das Signal der BH -Protonen. Die Signalbezeichnungen erfolgen analog zur rechts unten abgebildeten schematischen Darstellung.

drei Verbindungen neben den Signalen des Diborans, welche im Bereich von 157 ppm (quartäres Kohlenstoffatom, *d*), 47 ppm und 45 ppm (CH_2 -Gruppen, *c* und *a*), sowie bei 23 ppm (*b*) liegen, zwei neue Signale, die den verschiedenen Carbonylliganden (inner- (*ip.*) bzw. außerhalb (*oop.*) der B_2H_2 -Ebene; *f* und *e*) zugeordnet werden können. Diese liegen für $M = \text{Cr}$ bei 218 ppm und 235 ppm, für $M = \text{Mo}$ bei 208 ppm und 226 ppm, sowie für $M = \text{W}$ bei 204 ppm und 217 ppm,

⁶⁰ Von allen Wolframisotopen ist lediglich der ^{183}W -Kern mit einem Kernspin von $I_{\text{W}} = 1/2$ NMR-aktiv. Aufgrund der geringen relativen Häufigkeit von 14.31 % ergibt sich die Kopplungskonstante aus dem Abstand der beiden Satellitensignale. Im Vergleich zu den Gruppe-6-Carbonylkomplexen liegt in den $[\text{ZnX}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Verbindungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ oder Me) eine Tieffeldverschiebung um ca. 1 ppm im Vergleich zum freien Diboranliganden vor.

wobei die Tendenz der Tieffeldverschiebung der Signale ($\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$) bereits in gleicher Form in den Hexacarbonylen gefunden wird. Das jeweils stärker im Tieffeld liegende Signal kann, im Einklang mit quantenchemisch berechneten Abschirmungskonstanten, den außerhalb der B_2H_2 -Ebene liegenden CO-Gruppen zugeordnet werden.

In thermogravimetrischen Untersuchungen des $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Komplexes sind keine Indizien einer Zersetzung zu definierten Produkten, beispielsweise unter Abspaltung von einem oder mehreren CO-Molekülen oder des Diboranliganden, zu erkennen. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Tatsache, dass sich außer $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ keine weiteren Fragmente nennenswerter Intensität in den Massenspektren finden lassen, was auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Diboran- und Übergangsmetallfragmenten hindeutet.

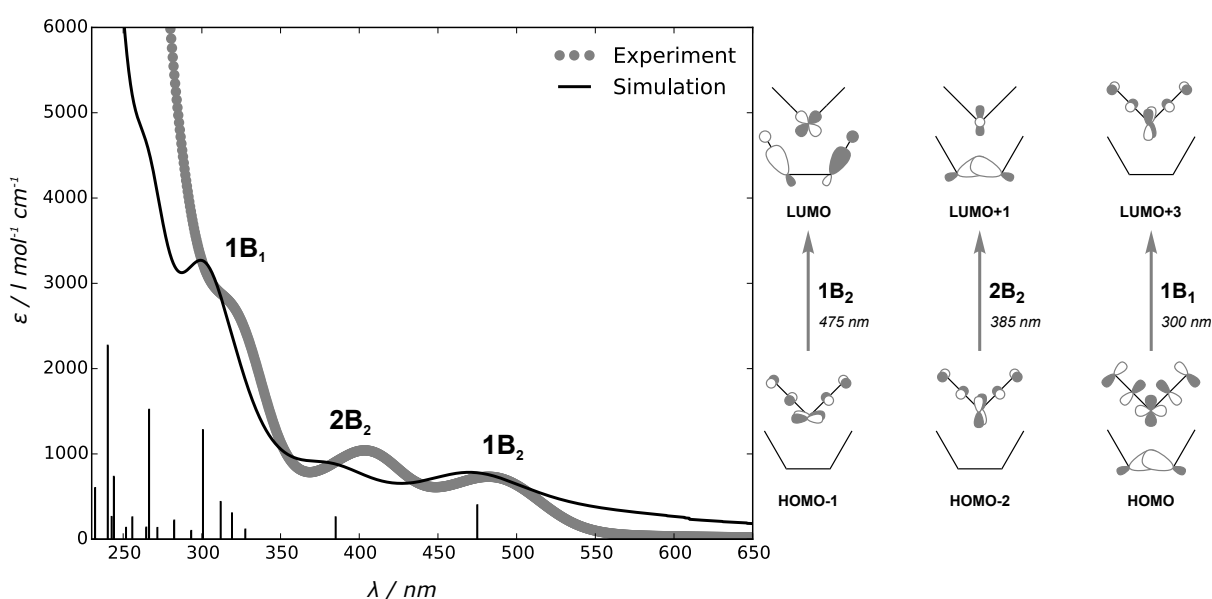


Abbildung 2.14. UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in CH_2Cl_2 ($c = 1.776 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) im Bereich von $\lambda = 230\text{--}650 \text{ nm}$. Die berechneten Übergangsenergien und Oszillatorenstärken sind durch skalierte vertikale Linien dargestellt. Die Halbwertsbreiten der Lorentz- und Gaussanteile des Voigtprofils wurden durch Minimierung der Fehlerquadratsummen auf 102 nm und 256 nm bestimmt. Rechts neben dem Spektrum sind die schematischen Darstellungen der an den drei energieärmsten Übergängen beteiligten Orbitale gezeigt.

Die Farbigkeit der drei Komplexe wurde exemplarisch für den $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex mittels UV/Vis-Spektroskopie in verdünnter CH_2Cl_2 -Lösung untersucht. Die Banden bei 483 nm ($\epsilon = 740 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 404 nm ($\epsilon = 1040 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sowie die Schulter im Bereich von 311 nm ($\epsilon = 2880 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) lassen sich elektronischen Übergängen am Metallzentrum zuordnen. Das durch den Verlust von zwei CO-Molekülen aus $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ entstandene C_{2v} -symmetrische $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Fragment besitzt Übergänge im sichtbaren Bereich, die durch koordinierende Liganden zusätzlich beeinflusst werden können. Mit TD-DFT-Untersuchungen auf B3LYP/TZVPP-Niveau unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten für CH_2Cl_2 wurden die jeweils 30 energieärmsten Übergänge der übergangsmomentenlaubten irreduziblen Darstellungen (A_1 , B_1 und B_2 in C_{2v} -Symmetrie) berechnet und das Spektrum durch eine Anpassung an die experimentellen Daten durch ein Voigtprofil simuliert. Das experimentelle und simulierte

Spektrum sind zusammen mit den an den berechneten Übergangsenergien in Abbildung 2.14 gezeigt. Im Rahmen der Genauigkeit des TD-DFT-Ansatzes werden die experimentellen Ergebnisse, besonders für Wellenlängen größer als 300 nm, mit sehr guter Übereinstimmung durch die theoretische Untersuchung beschrieben. Die berechneten Übergangsenergien betragen 475 nm, 385 nm und 300 nm und lassen sich den Übergängen von HOMO-1 \rightarrow LUMO (92 %), HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (74 %) und HOMO-3 \rightarrow LUMO (34 %) zuordnen, die im Einklang mit den Ergebnissen der qualitativen Molekülorbitaltheorie im Wesentlichen am $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Fragment zentriert sind.⁶¹

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten für alle Komplexe aus konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösungen erhalten werden. Die Molekülstrukturen zeigen eine oktaedrische Koordinationsumgebung der Metallzentren, in denen der doppelt-basenstabilisierte Diboran(4)-Ligand eine zweizählige Koordinationswechselwirkung ausübt. Die Struktur von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (Raumgruppe $Pna2_1$) ist zusammen mit der optimalen Überlagerung der experimentellen mit der quantenchemisch erhaltenen Struktur in Abbildung 2.15 gezeigt. Die strukturellen Parameter in

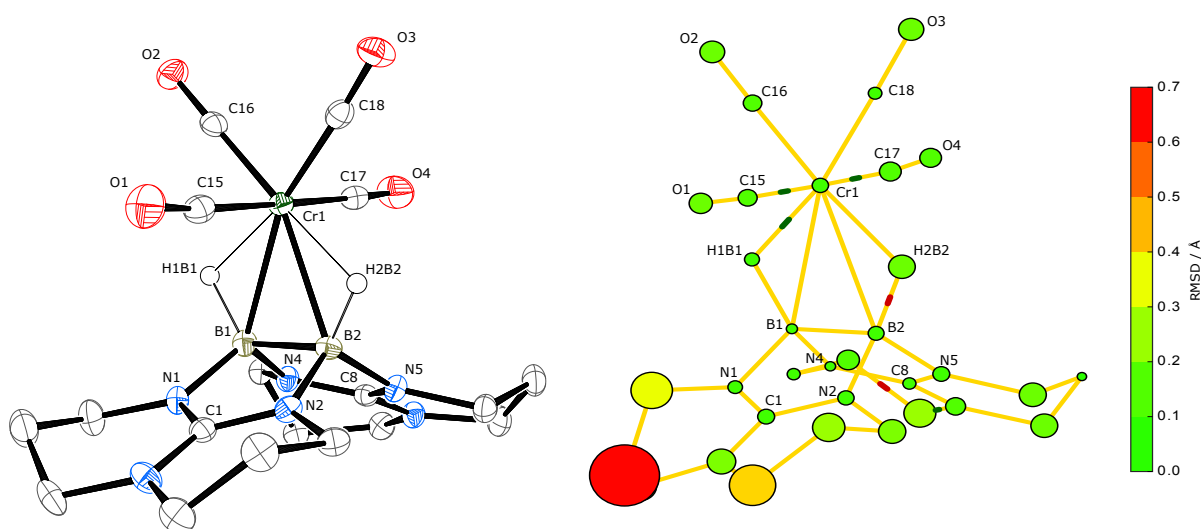


Abbildung 2.15. Molekülstruktur von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ im Kristall (links). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): Cr1...B1 2.393(3), Cr1...B2 2.391(3), Cr1-C15 1.916(2), Cr1-C16 1.846(3), Cr1-C17 1.906(2), Cr1-C18 1.839(3), O1-C15 1.157(3), O2-C16 1.172(3), O3-C18 1.178(3), O4-C17 1.166(3), B1-B2 1.739(3), N1-B1 1.562(4), N2-B2 1.553(4), N4-B1 1.559(3), N5-B2 1.553(3), N1-C1 1.354(3), N2-C1 1.354(3), N3-C1 1.366(2), N4-C8 1.348(3), N5-C8 1.352(3), N6-C8 1.364(3), B1-Cr1-B2 42.6(1), N1-B1-N4 117.4(2), N2-B2-N5 116.0(2). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.219 Å) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts).

der Peripherie der Guanidinreste bleiben durch die Koordination der Übergangsmetallfragmente nahezu unverändert, die deutlichsten Änderungen finden sich erwartungsgemäß im Bereich der B_2H_2 -Einheit. Die B-B-Bindung ist mit 1.739(3) Å gegenüber dem freien Diboranliganden (1.772(3) Å) deutlich verkürzt, wobei die B-H-Bindungen verlängert sind (1.24 Å vs. 1.15 Å).

⁶¹ Die Übergänge bei 385 nm und 300 nm sind im Vergleich zum energieärmsten Übergang kombinierte Übergänge unter Beteiligung mehrerer Orbitale, welche jedoch hauptsächlich auf der $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Einheit zentriert sind.

Da sich die Positionen von Wasserstoffatomen durch eine Röntgenstrukturanalyse nicht zuverlässig bestimmen lassen, werden statt der experimentellen die quantenchemisch berechneten Abstände diskutiert. Die Überlagerung mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten C_{2v} -symmetrischen Struktur zeigt eine gute Übereinstimmung, wobei der Großteil der Abweichung auf die Orientierung einer CH_2 -Gruppe im hpp-Ringsystem zurückzuführen ist. Die relative Anordnung dieser CH_2 -Gruppe schließt eine mögliche Spiegelebene normal zur B–B-Bindung, welche in den Strukturen von $[Mo(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$ und $[W(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$ existiert, aus und lässt sich vermutlich auf Packungseffekte im Kristall zurückführen. Trotz des kleinen Basissatzes werden die Strukturen der drei Gruppe-6-Komplexe durch diesen besser beschrieben, als mit größeren TZVP- oder TZVPP-Basissätzen bei gleicher Korrelationsmethode. Unter Berücksichtigung von empirischen Dispersionskorrekturen oder durch einen Wechsel auf das B3LYP-Hybridfunktional werden ebenfalls schlechtere Ergebnisse (größere RMSD-Werte) erhalten. Die Diskussion der strukturellen Parameter erfolgt daher im Gegensatz zu thermodynamischen Untersuchungen auf Basis der BP86/SV(P)-Optimierungen. Die berechnete B–H-Bindungslänge beträgt 1.282 Å und

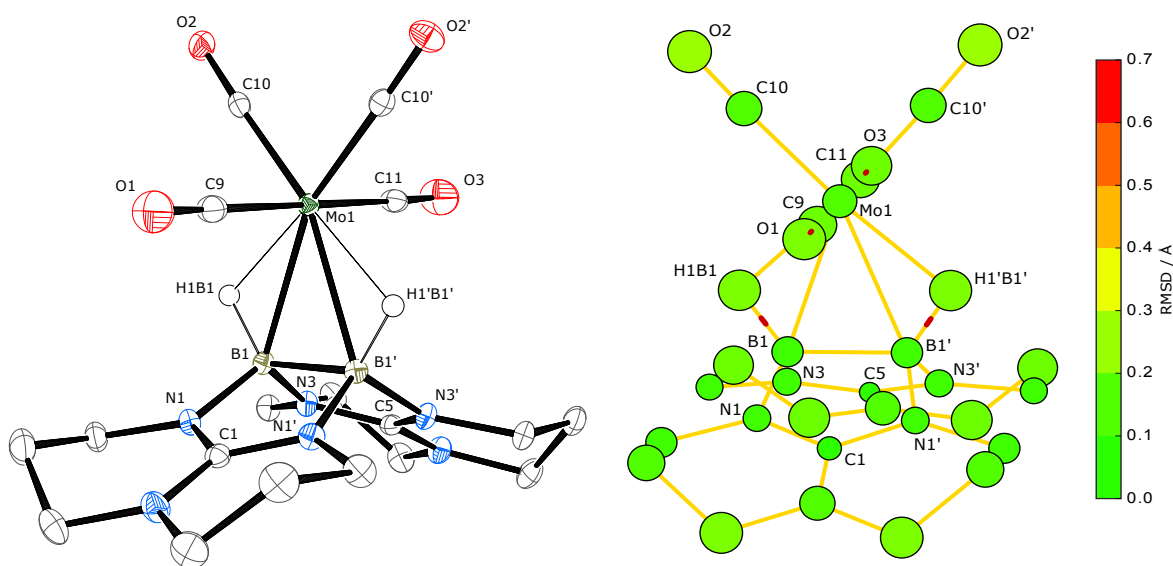


Abbildung 2.16. Molekülstruktur von $[Mo(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$ im Kristall (links). Äquivalente Atome wurden durch die x , $-y$, z Symmetrietransformation generiert. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Mo1···B1 2.501(2), Mo1–C9 2.025(3), Mo1–C10 1.953(2), Mo1–C11 2.056(3), O1–C9 1.150(3), O2–C10 1.163(2), O3–C11 1.148(3), B1–B1' 1.742(4), N1–B1 1.544(2), N3–B1 1.541(2), N1–C1 1.343(2), N2–C1 1.359(3), N3–C5 1.346(2), N4–C5 1.357(3), B1–Mo1–B1' 40.8(1), B1–B1'–H 124.4(1), N1–B1–N3 116.9(1). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.107 Å) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts).

zeigt eine Aufweitung im Vergleich zur optimierten Struktur von $[HB(hpp)]_2$ ($d_{BH} = 1.247$ Å). Der gemittelte Cr···B-Abstand beträgt 2.392 Å und liegt im Bereich der σ -Komplexe von Shimoi und Mitarbeitern.⁶² Der Abstand liegt dabei erwartungsgemäß deutlich über den Bindungslängen für elektronenpräzise Cr–B-Bindungen, welche in den Komplexen von Braunschweig

⁶² Die entsprechenden Abstände betragen 2.418 Å im binuklearen und 2.413 Å im mononuklearen Komplex. Ähnliche Abstände finden sich unter anderem auch in σ -Komplexen des $[BH_4]^-$ -Anions.

et al. im Bereich⁶³ zwischen 1.903 Å und 2.084 Å liegen.^[311] Wie bereits durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gezeigt, unterscheiden sich die CO-Moleküle, die sich inner- bzw. außerhalb der B_2H_2 -Ebene befinden, deutlich voneinander. Der Cr–C-Abstand, der sich in der Ebene befinden Kohlenstoffatome (C16 und C18) ist mit 1.846(3) Å und 1.839(3) Å kürzer als der entsprechende Abstand zu den Kohlenstoffatomen ober- und unterhalb der B_2H_2 -Ebene (C15 1.916(2) Å und C17 1.906(2) Å), was durch eine stärkere π -Rückbindung zu C16 und C18 als zu C15 und C17 erklärt werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ um einen schlechteren π -Akzeptor als CO handelt. Die durch die σ -Donor-Eigenschaften der B_2H_2 -Einheit des Diboranliganden übertragene Elektronendichte auf das Metallzentrum wird in erster Linie auf die CO-Liganden in der B_2H_2 -Ebene rückdoniert. Die analogen Verbindungen der schwere-

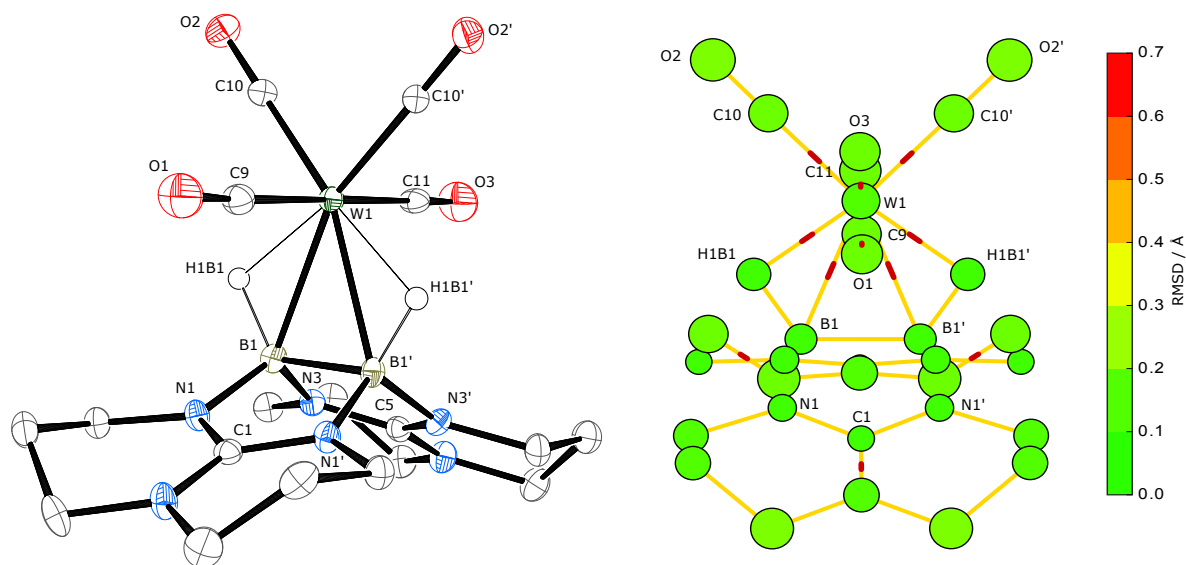


Abbildung 2.17. Molekülstruktur von $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ im Kristall (links). Äquivalente Atome wurden durch die $x, -y, z$ Symmetrietransformation generiert. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): $\text{W1}\cdots\text{B1}$ 2.482(4), $\text{W1}-\text{C9}$ 2.022(5), $\text{W1}-\text{C10}$ 1.956(3), $\text{W1}-\text{C11}$ 2.042(5), $\text{O1}-\text{C9}$ 1.159(7), $\text{O2}-\text{C10}$ 1.163(4), $\text{O3}-\text{C11}$ 1.151(6), $\text{B1}-\text{B1}'$ 1.748(7), $\text{N1}-\text{B1}$ 1.540(5), $\text{N3}-\text{B1}$ 1.542(4), $\text{N1}-\text{C1}$ 1.346(4), $\text{N2}-\text{C1}$ 1.359(6), $\text{N3}-\text{C5}$ 1.350(4), $\text{N4}-\text{C5}$ 1.345(6), $\text{B1}-\text{W1}-\text{B1}'$ 41.23(17), $\text{B1}-\text{B1}'-\text{H}$ 122(2), $\text{N1}-\text{B1}-\text{N3}$ 117.1(3). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.097 Å) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur einer der beiden hpp-Ringe in der Überlagerung gekennzeichnet.

ren Homologen $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ und $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ kristallisieren beide in der Raumgruppe $C2/m$ und weisen ähnliche Zellparameter auf. Die symmetrieäquivalenten Atome werden durch die $x, -y, z$ Symmetrietransformation generiert, wobei die Spiegelebenen die B–B-Bindungsachse schneiden. Die Molekülstrukturen und ihr Vergleich mit den in C_{2v} -Symmetrie auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Strukturen sind in den Abbildungen 2.16 und 2.17 gezeigt. Beide Strukturen weisen ähnliche Bindungslängen und -winkel zur Chromcarbonyl-Verbindung auf und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der theoretischen Unter-

^[311] H. Braunschweig et al., *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.

⁶³ Für die Borylenkomplexe wird ein partieller Doppelbindungscharakter mit schwacher π -Rückbindung zum Boratom angenommen.

suchung. Die B–B-Bindungslängen sind mit 1.742(4) Å und 1.748(7) Å ebenfalls gegenüber dem freien Diboran verkürzt und die M··B-Abstände liegen mit 2.501(2) Å und 2.482(4) Å oberhalb von Mo–B- und W–B-Einfachbindungen. Die quantenchemischen Untersuchungen zeigen, dass die B–H-Bindungen im Vergleich zum freien Diboranliganden mit 1.287 Å und 1.289 Å leicht verlängert sind. Die quantenchemisch berechneten Abstände um das Metallzentrum im Wolframkomplex sind kürzer als in der experimentellen Struktur, was sich auch in den in Abschnitt 2.2.2 gezeigten Iridiumverbindungen wiederfindet und unter Umständen auf die verwendeten effektiven Kernpotentiale zurückzuführen ist.^[312,313] Da die optimierten Strukturen im Allgemeinen sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen, wurde auf eine systematische Untersuchung unter Verwendung verschiedener Näherungen zur Behandlung relativistischer Effekte verzichtet. Für die drei Komplexe findet sich eine lineare Korrelation ($R^2 = 0.984$) der M··B-Abstände mit den ^{11}B -Verschiebungen. Die Korrelationen von $d_{MB} / ^{11}\text{B}$ bzw. $d_{MH} / ^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ für isolobale σ_{BH} -Komplexe des Diisopropylaminoborans wurde bereits in der Literatur berichtet, wobei mit kürzeren Abständen eine stärkere Hochfeldverschiebung verbunden ist.^[194] Trotz der Valenzisoelektronizität der Gruppe-6-Elemente findet sich jedoch, auch für die berechneten M··H-Abstände, keine entsprechende Korrelation für die borgebundenen Wasserstoffatome.⁶⁴ Wie in den anderen bisher untersuchten Guanidinboranen zeigen

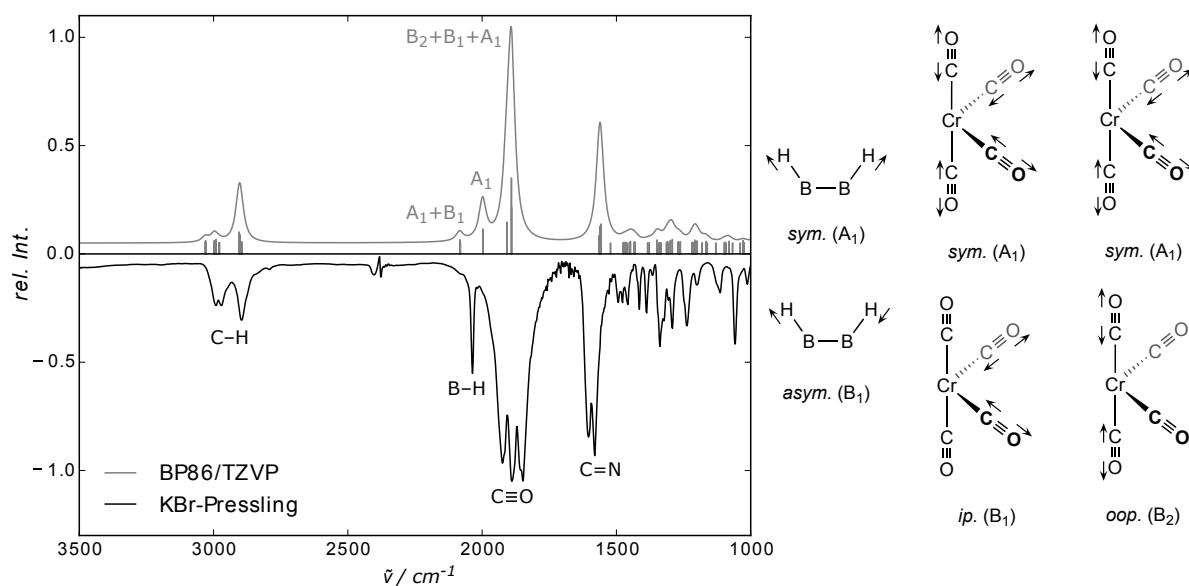


Abbildung 2.18. IR-Spektrum (KBr-Pressling) von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (relative Transmission, schwarz) und das aus den harmonischen Schwingungsfrequenzen auf BP86/TZVP-Niveau simulierte Spektrum (relative Absorption, grau) im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 3500\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$. Die berechneten Schwingungsfrequenzen wurden in dieser Abbildung zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Experiment mit einem Faktor von 0.987 skaliert. Für die an den Schwingungen beteiligten Atome der $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{H}_2\text{B}_2]$ -Einheit sind schematische Koordinatenauslenkungen dargestellt.

die IR-Spektren der drei Komplexe mittelstarke Absorptionen für die B–H-Schwingungen, wel-

^[312] M. P. Waller *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 2234–2242.

^[313] M. Bühl *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1449–1459.

⁶⁴ Zusätzlich wurde über eine mögliche Korrelation der M··H-Abstände mit der Schwingungsfrequenz der B–H-Bande (ν_{BH}) berichtet, welche sich ebenfalls für die $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexe nicht finden lässt.

che eine starke Rotverschiebung (2010 cm^{-1} , 2018 cm^{-1} und 2012 cm^{-1} für Cr, Mo und W) im Vergleich zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zeigen. Das gemessene und auf BP86/TZVPP-Niveau simulierte IR-Spektrum von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ ist in Abbildung 2.18 gezeigt. Die relative Lage aller Schwingungsbanden wird durch die durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen für alle drei Komplexe unterstützt und die wichtigsten spektroskopischen Parameter sind in Tabelle 2.10 zusammengefasst. Im Allgemeinen liegt eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Schwingungsfrequenzen, mit Abweichungen in der Größenordnung von 100 cm^{-1} , vor. Der sehr geringe Energieunterschied der berechneten symmetrischen und asymmetrischen B–H-Streckschwingungen deutet auf eine schwache Kopplung der beiden Schwingungen hin, was auf die vergleichsweise kleine Kraftkonstante des B–B-Oszillators zurückzuführen ist. Die starke Rotverschiebung der Schwingungsbande im Vergleich zum freien Diboranligand ($\nu_{\text{BH}} = 2272\text{ cm}^{-1}$) zeigt die starke Aktivierung der B–H-Bindung durch die Koordination der Metallcarbonyle. Die C=O-Schwingungen der $[\text{M}(\text{CO})_4]$ -Fragmente sind in

Tabelle 2.10. Übersicht der schwingungsspektroskopischen Untersuchung der Gruppe-6-Carbonylkomplexe für die $[\text{M}(\text{CO})_4\text{H}_2\text{B}_2]$ -Einheit auf Basis von IR- und Raman-Experimenten, sowie der quantenchemischen Untersuchungen auf BP86/TZVPP-Niveau. Alle Schwingungsfrequenzen sind für die Komplexe in der Reihenfolge Cr, Mo, W aufgelistet.

$\nu_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
-/-, -/-, -/-	2094, 2060, 2038	sym. B–H-Streckschwingung (A_1) ^a
2010, 2018, 2010	2093, 2059, 2034	asym. B–H-Streckschwingung (B_1) ^a
1900, 1904, 1894	2028, 1999, 1992	sym. C=O-Streckschwingung (A_1)
1865, 1856, 1847	1946, 1905, 1901	sym. C=O-Streckschwingung (A_1)
1834, -/-, ^b 1825	1934, 1892, 1887	asym. C=O-Streckschwingung (B_1)
1825, 1834, 1809	1923, 1889, 1882	asym. C=O-Streckschwingung (B_2)

^a Aufgrund der sehr geringen Energieunterschiede der A_1 - und B_1 -Schwingungsbanden und der Tatsache, dass die experimentellen Spektren nur eine schulterlose Bande zeigen, ist eine genaue Zuordnung nicht möglich.

^b Nicht beobachtet.

den IR-Spektren nicht vollständig aufgelöst, im Ramanspektrum von $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ hingegen sind im CO-Bereich die vier erwarteten Schwingungsbanden deutlich separiert und in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten $[\text{M}(\text{CO})_4]$ -Komplexen.^[314–316]

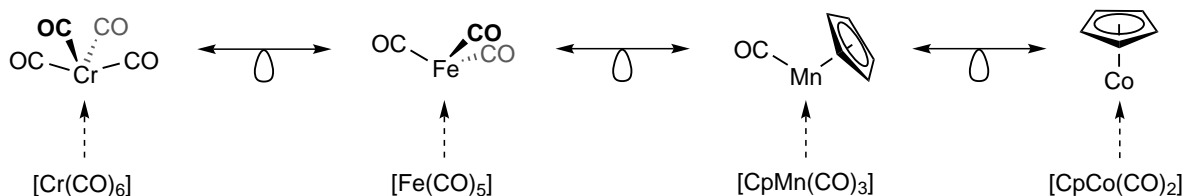
Motiviert durch die Bildung der Carbonylkomplexe der Gruppe-6-Elemente sollten weitere Koordinationsverbindungen auf photochemischem Wege hergestellt werden. Hierzu wurde versucht durch Bestrahlung der in Schema 2.20 gezeigten zu $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ isolobalen Fragmente in Gegenwart von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ die entsprechenden Koordinationsverbindungen zu erzeugen.^[317] Die Reaktionen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ bzw. $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ in Dichlormethan oder Toluol führen zu keinen isolierbaren Verbindungen. Auf Basis der ^{11}B -NMR-Daten konnte ledig-

^[314] D. J. Darensbourg, R. L. Kump, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2680–2682.

^[315] U. Posset, W. Kiefer, *Vib. Spectrosc.* **1992**, *3*, 47–53.

^[316] J. Shamir *et al.*, *J. Raman. Spectrosc.* **1993**, *24*, 101–105.

^[317] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–724.



Schema 2.20. Versuchte Komplexierung von zu $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ isolobalen Übergangsmetallfragmenten durch $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ unter Photolyse der entsprechenden Carbonylvorläuferverbindungen.

lich die Zersetzung⁶⁵ des Diboranliganden oder dessen Protonierung nachgewiesen werden. Das gleiche Ergebnis wird auch für die photochemische Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ mit $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ beobachtet. Zusätzlich zur direkten Umsetzung wurde eine Synthese durch Transmetallierung des Diborans versucht.^[318,319] Hierbei wurde $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ mit einem Äquivalent $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ photochemisch umgesetzt, wobei die Bildung von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ als Reaktionsprodukt durch Kristallisation des Hexacarbonyls nachgewiesen werden konnte. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösung lieferten jedoch keine Indizien für die Bildung des $[\text{Fe}(\text{CO})_3\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexes, sondern entsprachen den Daten des eingesetzten Wolframkomplexes und nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten. Durch Bestrahlung von $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ bzw. $[\text{Co}_2(\text{CO})_4]_2$ in Gegenwart des basenstabilisierten Diborans konnte ebenfalls keine Bildung von Koordinationsverbindungen, sondern ausschließlich die Protonierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ beobachtet werden. Diese ist auch bei der Umsetzung mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ in Toluol zu beobachten, welche

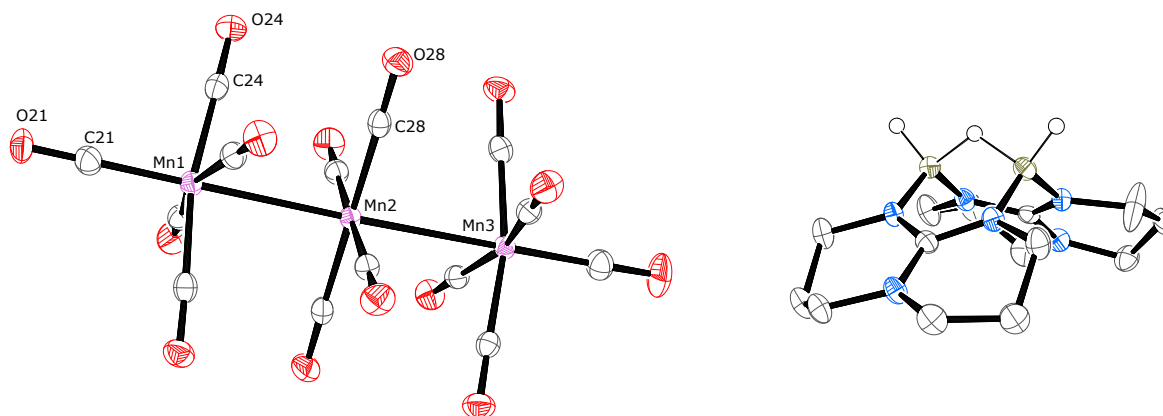


Abbildung 2.19. Molekülstruktur von $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2][\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]$ im Kristall. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) des Tetradecacarbonyltrimanganat-Anions: Mn1–Mn2 2.864(1), Mn2–Mn3 2.865(1), Mn1–C21 1.906(3), Mn1–C24 1.836(2), Mn2–C28 1.844(2), O21–C21 1.143(3), O24–C24 1.142(2), O28–C28 1.149(3), Mn1–Mn2–Mn3 178.55(2), C21–Mn1–C28 96.15(10). Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den Parametern der literaturbekannten Struktur und den geringen Unterschieden der Bindungslängen und -winkel der anderen CO-Gruppen im Molekül wird auf die Angabe weiterer Werte verzichtet.

^[318] H. Braunschweig *et al.*, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.

^[319] T. Muraoka *et al.*, *Organometallics* **2013**, *32*, 643–648.

⁶⁵ Die Zersetzung des Diborans zeigt sich durch das Auftreten vieler Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum, welche ähnlich schwache Intensitäten aufweisen und keinen definierten Produkten zugeordnet werden können.

zur Bildung des Ionenpaares $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]^-$ führt. Die Molekülstruktur des Tetradecacarbonyltrimanganat-Anions, gezeigt in Abbildung 2.19, wurde bereits durch *Bau et al.* durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt und weist idealisiert D_{4h} -Symmetrie⁶⁶ auf.^[320] Da die in der Literatur beschriebene Synthese des $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]^-$ -Anions durch die Deprotonierung von $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ oder die Reduktion von $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ mit Natriumamalgam erfolgt, kann die Bildung dieser Verbindung unter den durchgeführten Reaktionsbedingungen ohne Kenntnis der Nebenprodukte nicht abschließend geklärt werden.^[321,322] Da die Trimanganatspezies nur mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte und die strukturellen Parameter in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Daten sind, wurde die Bildung des Anions nicht genauer untersucht.

^[320] R. Bau *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 988–993.

^[321] M. D. Curtis, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 859–864.

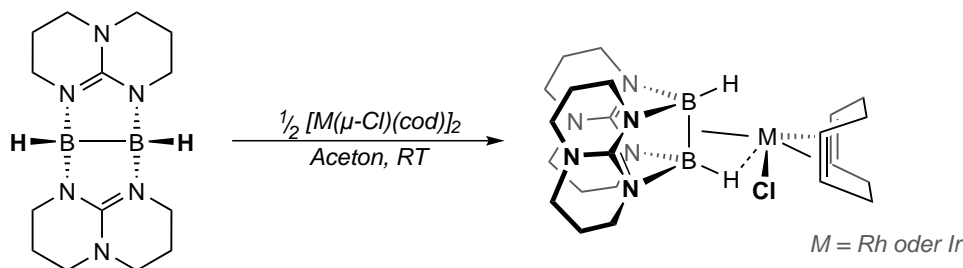
^[322] M. D. Curtis, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 802–807.

⁶⁶ Der mittlere quadratische Abweichung zur idealisierten unrelaxierten Struktur beträgt 0.074 Å.

2.2.2 Koordinationsverbindungen des Rhodiums und Iridiums

Durch die Synthese der zuvor besprochenen Carbonylkomplexe und der bereits bekannten Zinkkomplexe des $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ konnte gezeigt werden, dass das doppelt-basenstabilisierte Diboran als Ligand in Koordinationsverbindungen fungieren kann. Die koordinierten Übergangsmetallfragmente $[\text{M}(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W) und $[\text{ZnX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder Me) sind hierbei elektronisch ungesättigt und werden im Zuge der Komplexbildung stabilisiert. Als Synthesestrategie wurde daher versucht, ungesättigte Übergangsmetallverbindungen des Rhodiums und Iridiums an $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu koordinieren. Hierbei bieten sich die $[\text{MCl}(\text{cod})]$ -Fragmente ($\text{M} = \text{Rh}$ oder Ir) an, welche formal 14-Valenzelektronenspezies sind und daher als $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ -Dimere durch eine Verbrückung der beiden Metallzentren über die Chloridliganden vorliegen. Diese Dimere reagieren mit Lewisbasen wie PPh_3 oder Olefinen unter Ausbildung monomerer Addukte, beispielsweise $[\text{MCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$, und sollten daher geeignete Ausgangsverbindungen für eine erfolgreiche Komplexbildung darstellen.^[323]

Durch die in Schema 2.21 gezeigte Umsetzung der $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ -Dimere mit $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ im Verhältnis 1:2 in Aceton bilden sich nach kurzer Reaktionszeit⁶⁷ die beiden Komplexe $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ und $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$. Diese können als Feststoffe durch Filtration isoliert und nach Waschen mit Aceton und Trocknung bei vermindertem Druck elementaranalysenrein in guten Ausbeuten von 84 % und 72 % als gelbe bzw. hellgelbe Feststoffe erhalten werden. Analog zu den Carbonylkomplexen tritt in den ^{11}B -NMR-Spektren jeweils ein neues brei-



Schema 2.21. Darstellung der $[\text{MCl}(\text{cod})]$ -Komplexe von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ durch Umsetzung des doppelt-basenstabilisierten Diborans mit den $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ -Dimeren ($\text{M} = \text{Rh}$ oder Ir) in Aceton bei Raumtemperatur.

tes Singulettsignal auf, welches im Vergleich zum freien Diboranliganden ins Hochfeld verschoben ist ($\delta = -7.59$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 186$ Hz) für $\text{M} = \text{Rh}$ bzw. $\delta = -4.69$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 163$ Hz) für $\text{M} = \text{Ir}$ in CD_2Cl_2) und durch ^1H -Entkopplung schärfer wird. Massenspektrometrische Untersuchungen (FD-Ionisationsmodus) der Feststoffe, wie in Abbildung 2.20 für $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ gezeigt, bestätigen die erfolgreiche Synthese der Komplexe durch die passenden Signale der Molekülonen und ihren mit Simulationen übereinstimmenden Isotopenmustern. Zusätzlich zu

^[323] W. Duczmal *et al.*, *Transition Met. Chem.* **1989**, *14*, 407–410.

⁶⁷ Auf Basis von NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist die Reaktion bei vollständiger Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen.

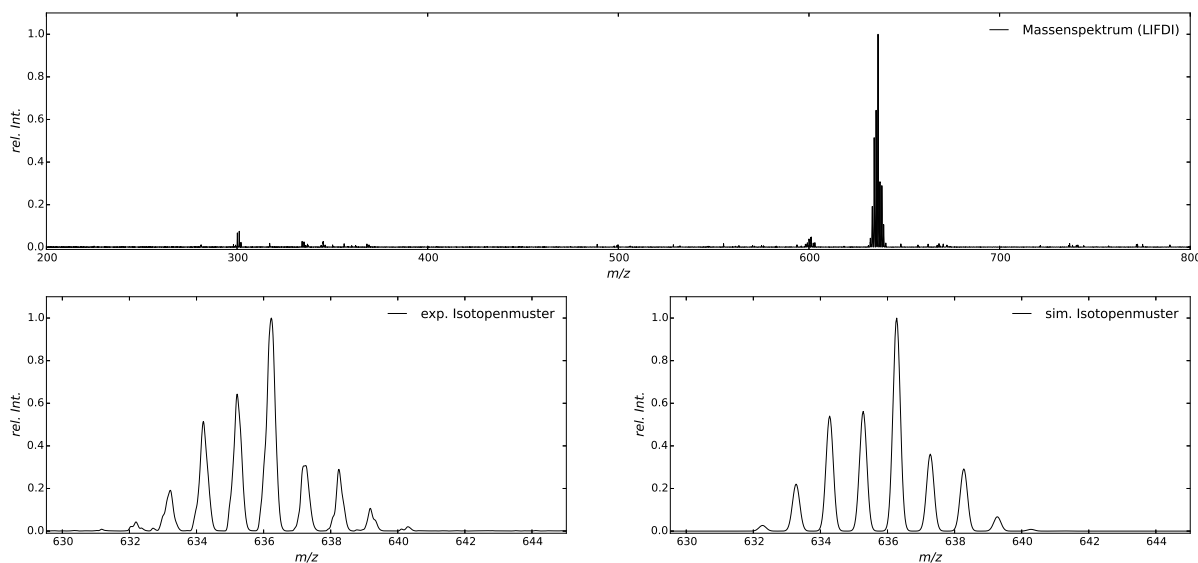


Abbildung 2.20. LIFDI-Massenspektrum von $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in einer verdünnten CH_2Cl_2 -Lösung (oben) im Bereich von $m/z = 200\text{--}800$, sowie experimentelles (unten links) und simuliertes (unten rechts) Isotopenmuster des Molekülionenpeaks.

den Signalen der Molekülionen und des freien Diboranliganden zeigen sich die charakteristischen Signale der $[\text{M}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ -Kationen unter Abspaltung der Chloridliganden. Die Molekülstrukturen beider Verbindungen konnten mittels Kristallstrukturanalyse nach Kristallisation aus Lösungen in Aceton bzw. CH_2Cl_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt werden und sind in den Abbildungen 2.21 und 2.22 gezeigt. Die experimentellen Strukturen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen quantenchemischer Untersuchungen, welche auf DFT-Niveau für die BP86/SV(P)-Kombination⁶⁸ in den Abbildungen gezeigt sind. Sowohl die experimentellen (Raumgruppe $P2_12_12_1$), als auch die optimierten Molekülstrukturen zeigen, dass es sich bei den $[\text{MCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Verbindungen um unsymmetrische Moleküle handelt, in denen das jeweilige $[\text{MCl}(\text{cod})]$ -Fragment auf eine Seite der B_2H_2 -Einheit geneigt ist. Folglich finden sich jeweils ein kürzerer und ein längerer $\text{M}\cdots\text{B}$ -Abstand in beiden Verbindungen, welche im Fall von $\text{M} = \text{Rh}$ $2.366(4)/2.500(4)\text{ \AA}$ und für $\text{M} = \text{Ir}$ $2.290(7)/2.559(6)\text{ \AA}$ betragen. Erwartungsgemäß zeigen sich, wie in den Gruppe-6-Carbonylkomplexen, nur geringe Abweichungen im Diboran- oder cod-Ligand im Vergleich zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$ oder Ir).^[324,325] Im Gegensatz zu den $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Koordinationsverbindungen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W) wird die B–B-Bindung im Zuge der Komplexbildung nicht verkürzt, sondern auf $1.810(6)\text{ \AA}$ und

^[324] D. J. A. D. Ridder, P. Imhoff, *Acta Cryst.* **1994**, C50, 1569–1572.

^[325] F. Cotton *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 120, 153–157.

⁶⁸ Für $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ wurden Untersuchungen mit den Basissätzen SV(P), SVP, TZVP und TZVPP, sowie den DFT-Funktionalen BP86, B3LYP und TPSSH unter Berücksichtigung von Lösungsmittel- und Dispersionseffekten durchgeführt. Verglichen mit der experimentellen Molekülstruktur liefert die Kombination BP86/SV(P) trotz des kleinen Basissatzes die beste Übereinstimmung, weshalb im Folgenden die auf diesem theoretischen Niveau berechneten Strukturen diskutiert werden. Aufgrund der geringen Genauigkeit der absoluten Energien unter Verwendung kleiner Basissätze werden für energetische Betrachtungen die Ergebnisse unter Verwendung von TZVP(P)-Basissätzen diskutiert.

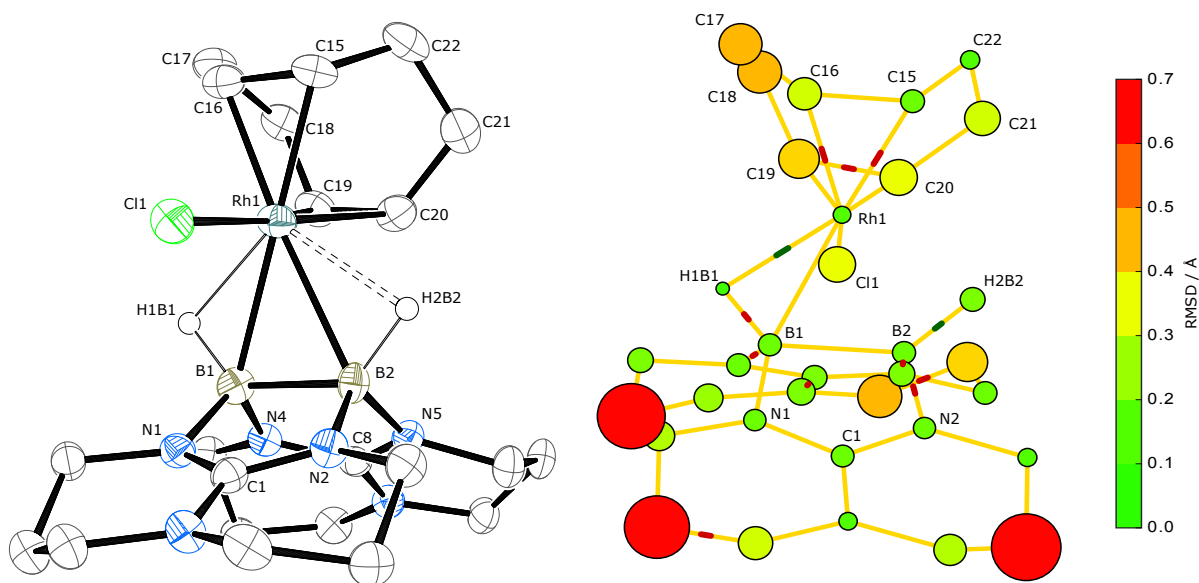


Abbildung 2.21. Molekülstruktur von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ im Kristall (links). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kokristallisierende Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): $\text{Rh1}\cdots\text{B1}$ 2.366(4), $\text{Rh1}\cdots\text{B2}$ 2.500(4), $\text{Rh1}-\text{Cl1}$ 2.402(1), $\text{Rh1}-\text{C15}$ 2.104(4), $\text{Rh1}-\text{C16}$ 2.090(4), $\text{Rh1}-\text{C19}$ 2.150(5), $\text{Rh1}-\text{C20}$ 2.139(5), $\text{B1}-\text{B2}$ 1.810(6), $\text{N1}-\text{B1}$ 1.558(6), $\text{N2}-\text{B2}$ 1.535(5), $\text{N4}-\text{B1}$ 1.545(6), $\text{N5}-\text{B2}$ 1.557(5), $\text{N1}-\text{C1}$ 1.335(5), $\text{N2}-\text{C1}$ 1.334(5), $\text{N3}-\text{C1}$ 1.359(5), $\text{N4}-\text{C8}$ 1.348(5), $\text{N5}-\text{C8}$ 1.328(5), $\text{N6}-\text{C8}$ 1.356(5), $\text{B1}-\text{Rh1}-\text{B2}$ 43.62(16), $\text{N1}-\text{B1}-\text{N4}$ 113.3(3), $\text{N2}-\text{B2}-\text{N5}$ 114.1(3). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.401 Å) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts).

1.835(8) Å (berechnet 1.796 Å und 1.805 Å) aufgeweitet.⁶⁹ Die berechneten B–H-Abstände im Rhodium- und Iridiumkomplex betragen 1.243/1.246 Å und 1.284/1.300 Å, was unter alleiniger Betrachtung der strukturellen Parameter auf eine Koordination des doppelt-basenstabilisierten Diboranliganden durch eine der beiden B–H-Bindungen hindeutet. Diese Wechselwirkung sollte sich in schwingungsspektroskopischen Untersuchungen durch das Auftreten von zwei B–H-Banden nachweisen lassen, von denen eine im Vergleich zum freien $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben sein sollte. Abbildung 2.23 zeigt die experimentellen IR-Spektren von $[\text{MCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (M = Rh oder Ir). In der für Boranen typischen Region findet sich jeweils nur eine schwache B–H-Schwingungsbande bei $\nu_{\text{BH}} = 2258 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_{\text{BH}} = 2282 \text{ cm}^{-1}$ für M = Rh bzw. M = Ir, welche eine sehr geringe Abweichung zum freien Diboranliganden zeigt. Die IR-spektroskopische Untersuchung des Rhodiumkomplexes in verdünnter CH_2Cl_2 -Lösung zeigt ebenfalls nur eine B–H-Bande bei $\nu_{\text{BH}} = 2251 \text{ cm}^{-1}$, welche eine geringe Verschiebung⁷⁰ zum freien Liganden aufweist. Quantenchemische Untersuchungen auf BP86/TZVPP-Niveau sagen jedoch zwei Banden voraus, welche mit $\nu(\text{A}) = 2348 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{A}) = 2032 \text{ cm}^{-1}$ deutlich verschiedene Schwingungsfrequenzen aufweisen sollten. Obwohl sich diese nicht in den IR-Spektren finden lassen, wurden weitere Versuche durchgeführt um die Stärke der B–H–M-Wechselwirkung und ihre Bedeutung für die Komplexbildung abschätzen zu können.

⁶⁹ Die experimentell bestimmte B–B-Bindungslänge in $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ beträgt 1.772(3) Å.

⁷⁰ Die experimentell bestimmten IR-Banden für die symmetrische und asymmetrische B–H-Schwingung betragen in CH_2Cl_2 -Lösung $\nu_{\text{BH}} = 2303 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{BH}} = 2279 \text{ cm}^{-1}$.

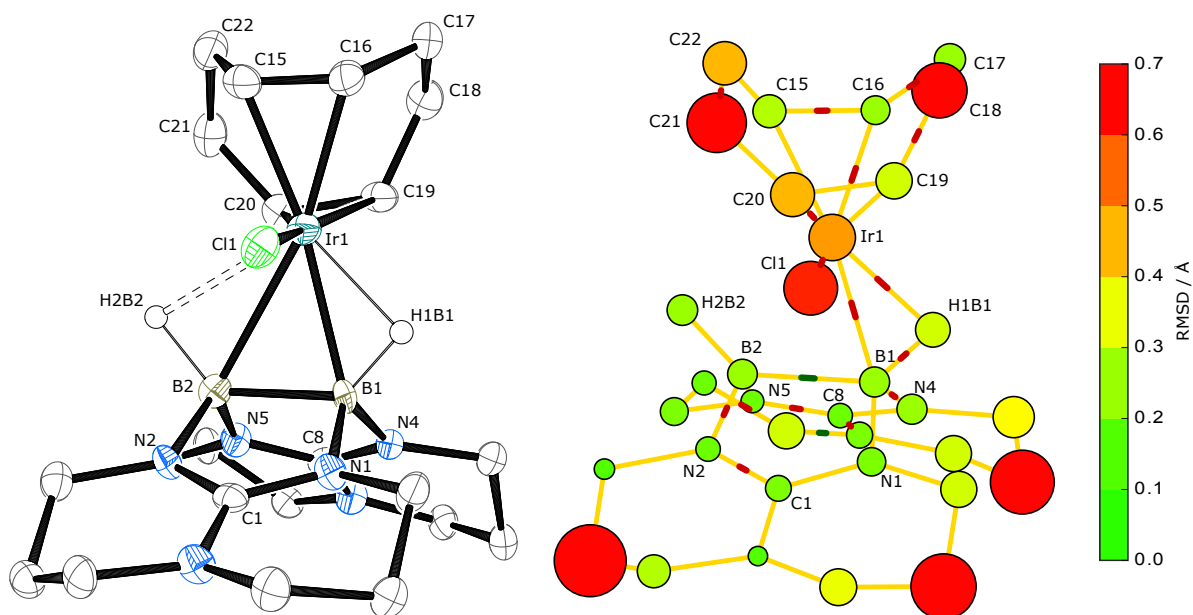


Abbildung 2.22. Molekülstruktur von $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ im Kristall (links). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kokristallisierende Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Ir1...B1 2.290(7), Ir1...B2 2.559(6), Ir1–Cl1 2.395(1), Ir1–C15 2.111(6), Ir1–C16 2.086(5), Ir1–C19 2.139(5), Ir1–C20 2.129(5), B1–B2 1.835(8), N1–B1 1.552(8), N2–B2 1.535(7), N4–B1 1.530(8), N5–B2 1.549(7), N1–C1 1.336(6), N2–C1 1.327(6), N3–C1 1.373(6), N4–C8 1.358(6), N5–C8 1.331(6), N6–C8 1.345(6), B1–Ir1–B2 44.1(2), N1–B1–N4 113.3(5), N2–B2–N5 113.8(4). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.446 Å) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts).

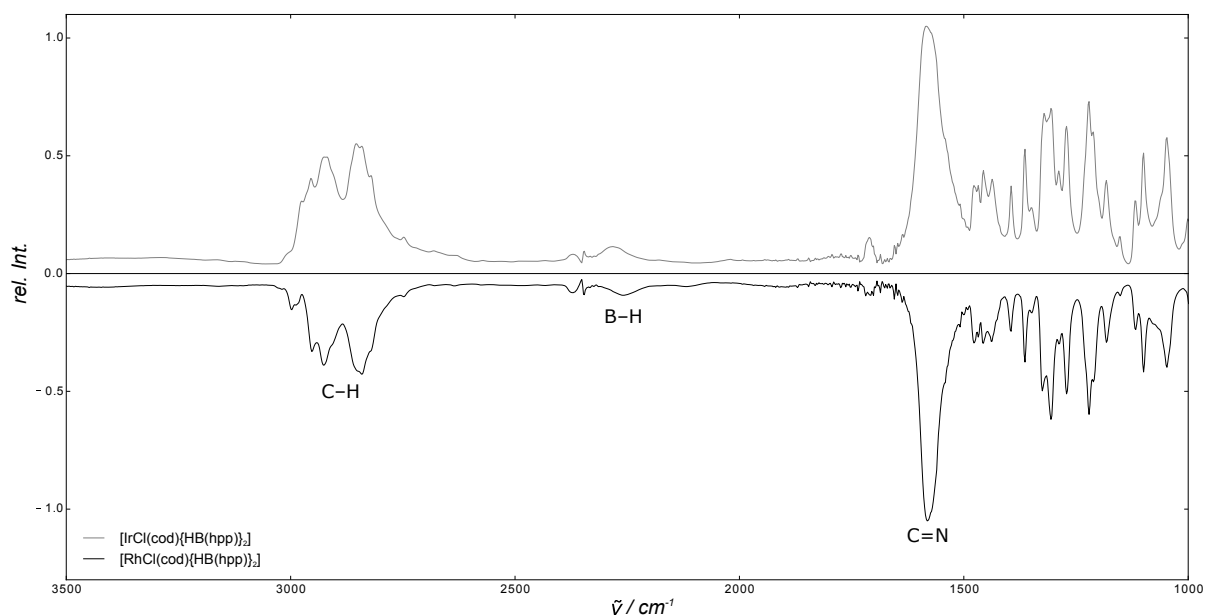


Abbildung 2.23. IR-Spektren (KBr-Presslinge) von $[\text{MCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (M = Rh oder Ir) im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 3500\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der $[\text{MCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Koordinationsverbindungen deuten auf symmetrische Komplexe in Lösung hin. In den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -, ^{11}B - und

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist in allen Fällen nur ein Signalsatz für die BH -, B - und die chemisch äquivalenten CH_2 -Gruppen zu finden, was einer effektiven Symmetrie der Verbindungen in Lösung entspricht. Abbildung 2.24 zeigt die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$. Bei Raumtemperatur durchgeführte $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Experimente zeigen

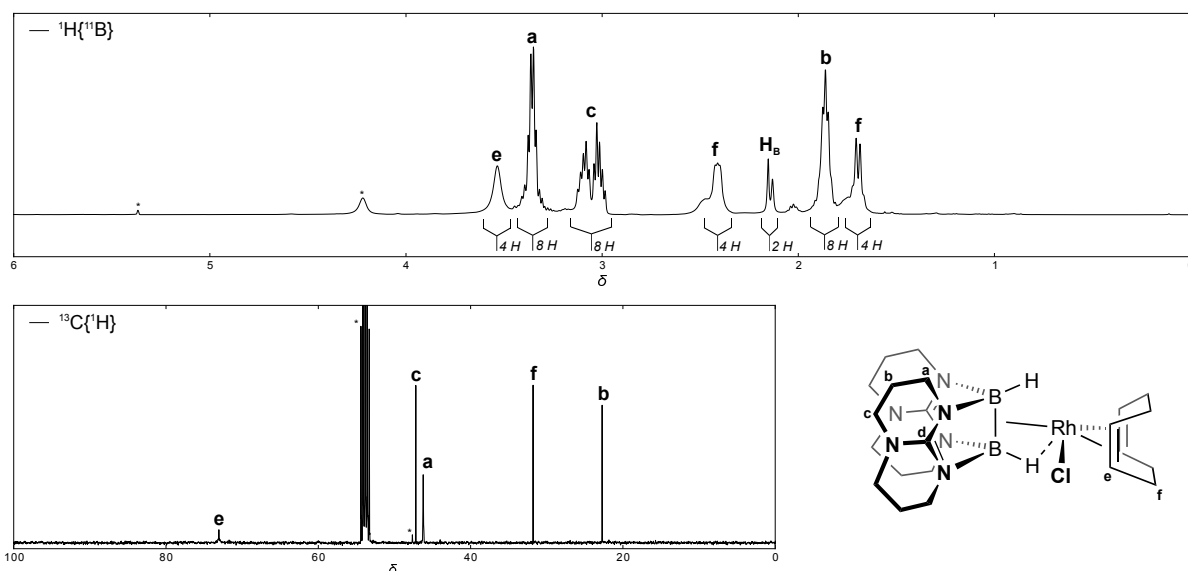


Abbildung 2.24. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR- (399.9 MHz, oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.6 MHz, unten links) von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in CD_2Cl_2 . Signale des Lösungsmittels und nicht zum Spektrum gehörende Verunreinigungen sind mit * markiert. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der quartären Kohlenstoffatome der Guanidineinheiten nicht aufgelöst. Die Signalbezeichnungen erfolgen analog zur rechts unten abgebildeten schematischen Darstellung der Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes.

für beide Verbindungen, dass die Signale der CH_2 -Gruppen der Guanidineinheiten gegenüber dem freien Diboran geringfügig ins Tieffeld verschoben sind. Für $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ betragen die chemischen Verschiebungen der $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen $\delta = 3.38\text{--}3.26$ ppm und $\delta = 3.09\text{--}3.03/3.01\text{--}2.95$ ppm und die der CH_2 -Protonen $\delta = 1.90\text{--}1.78$ ppm, welche im analogen Iridiumkomplex⁷¹ noch etwas stärker ins Tieffeld verschoben sind. Für die Signale der cod -Liganden ist ein umgekehrter Trend zu beobachten. Hier sind im Rhodiumkomplex sowohl die chemischen Verschiebungen der CH - ($\delta = 3.50$ ppm) als auch der CH_2 -Signale ($\delta = 2.43\text{--}2.35$ ppm und $\delta = 1.69\text{--}1.63$ ppm) des cod -Liganden stärker ins Tieffeld verschoben als in $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$, was in Einklang mit den aufgenommenen NMR-Spektren der $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{Rh}$ oder Ir) ist.

Von besonderem Interesse für die Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallfragment und Diboranliganden ist das Signal der hydridischen Wasserstoffatome. Eine signifikante $\text{B}-\text{H}-\text{M}$ -Wechselwirkung sollte sich im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum durch ein stark abgeschirmtes und somit im Vergleich zum freien Diboranliganden hochfeldverschobenes Signal, analog zu den $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W), bemerkbar machen. In diesem Fall sollte das zu erwartende Signal im Bereich zwischen $\delta = 0$ ppm und $\delta = -20$ ppm zu finden

⁷¹ Die NMR-spektroskopischen Daten des Iridiumkomplexes können Abschnitt 4.3.6 entnommen werden.

sein, wobei Verschiebungen in der Größenordnung der unteren Grenze einem Übergangsmetallhydrid entsprechen würden.^[326] Die Signale der borgebundenen Wasserstoffatome liegen im Falle des Rhodiumkomplexes bei $\delta = 2.09$ ppm und für den Iridiumkomplex bei $\delta = 0.67$ ppm und sind somit gegenüber dem freien Diboranliganden nur geringfügig hochfeldverschoben. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ ist eine Kopplung von 9.3 Hz zwischen den hydridischen Wasserstoffatomen und dem ^{103}Rh -Kern zu sehen, die eine B–H–Rh-Wechselwirkung andeutet. Grundsätzlich ist die Einordnung dieser Kopplung in Bezug auf die Stärke der chemischen Wechselwirkung schwierig, da bereits in Rhodiumhydriden die entsprechenden $^1J_{\text{RhH}}$ -Kopplungskonstanten im Bereich von 3 Hz bis über 20 Hz liegen.^[327–329] Um die Wechselwirkung mit der in den $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexen besser vergleichen zu können, lassen sich die reduzierten WH- und RhH-Kopplungskonstanten ($^1K_{\text{WH}}$ und $^1K_{\text{RhH}}$) heranziehen. Ihr Verhältnis beträgt $^1K_{\text{WH}}/^1K_{\text{RhH}} = 2.42$, was darauf hinweist, dass im Gruppe-6-Carbonylkomplex eine stärkere H–M-Wechselwirkung als im Gruppe-9-Komplex vorliegt. Selbst unter Berücksichtigung von Isotopeneffekten⁷² der koppelnden Kerne ist die W–H-Kopplung wesentlich stärker als die Rh–H-Kopplung.^[330,331]

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen einen ähnlichen Signalsatz, wobei die CH_2 -Gruppen und die quartären Kohlenstoffatome der hpp-Ringe, sofern beobachtbar, nur geringfügig gegenüber dem freien Diboran verschoben sind. Ähnlich zu den Gruppe-6-Carbonylkomplexen nehmen auch hier die Änderungen in den chemischen Verschiebungen mit zunehmender Nähe zum Metallzentrum zu. Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Gruppe-9-Verbindungen finden sich in den Signalen der cod-Ringe, wobei die Vinylkohlenstoffatome im Ir-Komplex mit $\delta = 59$ ppm deutlich geringer als im Rh-Komplex ($\delta = 73$ ppm) entschirmt sind. Der Unterschied dieser chemischen Verschiebungen findet sich ebenfalls bereits in den eingesetzten $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ -Dimeren wieder und ist für viele Rhodium- und Iridiumkomplexe bekannt.^[332,333]

VT-NMR-Experimente an $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ bei -80 °C zeigen, dass die effektive Symmetrie in Lösung auch bei niedrigen Temperaturen vorliegt. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist eine niedrige Aktivierungsbarriere für den Austausch des $[\text{RhCl}(\text{cod})]$ -Fragments zwischen den beiden B–H-Einheiten des basenstabilisierten Diborans. Um die Größenordnung der freien Aktivierungsenthalpie quantenchemisch abzuschätzen, wurde versucht, die relative Energie des möglichen Übergangszustandes zu berechnen. Da sich der Cyclooctadien-

^[326] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231–281.

^[327] G. J. H. Buisman *et al.*, *Organometallics* **1997**, *16*, 2929–2939.

^[328] J. R. Krumper *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12492–12502.

^[329] Y. Jiao *et al.*, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 804–812.

^[330] C. J. Jameson, H. J. Osten, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2497–2503.

^[331] D. L. Bryce *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4894–4900.

^[332] R. H. Crabtree, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4210–4213.

^[333] M. Block *et al.*, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4636–4646.

⁷² Die $^1K_{\text{WH}}$ -Kopplungskonstante sollte bedingt durch Isotopeneffekte in etwa um den Faktor $^{74/45} = 1.64$ größer, als die der $^1K_{\text{RhH}}$ -Kopplung sein.

Ring im $[\text{RhCl}(\text{cod})]$ -Fragment nicht symmetrisch anordnen kann, wurde als Modellsystem Norbornadien (nbd) als Olefinligand gewählt und die freie Aktivierungsenthalpie mittels DFT-Untersuchungen auf BP86-D3/TZVP//BP86/TZVP-Niveau durch eine C_s -Symmetriebeschränkung für den Übergangszustand⁷³ berechnet.^[334] Das berechnete Energieprofil ist in Abbildung 2.25 gezeigt. Die gefundenen Werte für die Aktivierungsenergie und die freie Aktivierungsenthalpie

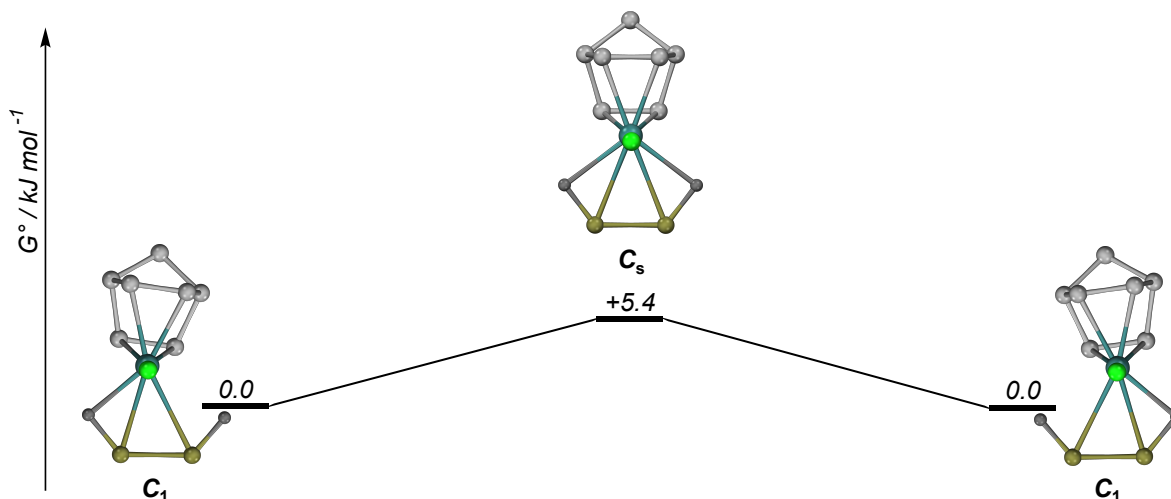


Abbildung 2.25. Energieprofil des Austauschs des $[\text{RhCl}(\text{nbd})]$ -Fragments in $[\text{RhCl}(\text{nbd})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ auf BP86-D3/TZVP//BP86/TZVP Niveau. Auf die Darstellung der Peripherie der verbrückenden Guandine und kohlenstoffgebundener Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die freie Aktivierungsenthalpie (bei 273.15 K) des C_s -symmetrischen Übergangszustandes ($\nu_i(A'') = -43 \text{ cm}^{-1}$) beträgt $+5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, die elektronische Aktivierungsenergie $+1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

betragen $+1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $+5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und liegen somit unterhalb der Genauigkeit⁷⁴ von DFT-Methoden für die Berechnung von Reaktionsenthalpien.^[335,336] Trotz dieser Ungenauigkeit zeigen die Ergebnisse, dass die Barriere sehr klein ist, was in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen ist. Weitere theoretische Untersuchungen zeigen, dass der Einfluss des Halogenids auf die Barriere sehr klein ist. Für den entsprechenden $[\text{RhI}(\text{ndb})]$ -Komplex beträgt die freie Aktivierungsenthalpie bei gleichem theoretischen Niveau $+2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Um analog zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplung abschätzen zu können, wurden VT-NMR-Experimente bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in Brombenzol durchgeführt, welche jedoch zur Zersetzung der Koordinationsverbindung führten, ohne dass eine hinreichend gute Signalaufspaltung im ^{11}B -NMR-Spektrum zu erkennen war. Als Zersetzungsprodukt konnte lediglich das Ionenpaar $[\text{hppH}_2]^+[\text{RhBr}_2(\text{cod})]^-$ mittels

^[334] U. Englert, U. Koelle, *Z. Kristallogr.* **2010**, *211*, 64.

^[335] L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670–6688.

^[336] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2327–2344.

⁷³ Neben der Möglichkeit eines niederenergetischen Übergangszustandes kann der Austausch prinzipiell auch über einen dissoziativen Mechanismus erfolgen. Da sich jedoch keine experimentellen Belege finden lassen, die auf eine Dissoziation bei Raumtemperatur oder tiefen Temperaturen hindeuten, ist ein Austausch zwischen den B–H-Bindungen die plausible Erklärung für die experimentellen Befunde.

⁷⁴ Ein Vergleich mit den berechneten freien Reaktionsenthalpien für die Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in Tabelle 2.3 zeigt, dass je nach gewähltem DFT-Funktional die Unterschiede von $\Delta_r G^\circ$ im Bereich von wenigen kJ mol^{-1} liegen. Systematische Untersuchungen von Goerigk und Grimme sowie von Kozuch und Martin haben gezeigt, dass selbst unter Verwendung von Doppelhybridfunktionalen der Fehler in absoluten Energien in der Größenordnung von ca. 10 kJ mol^{-1} liegt.

Kristallisation nachgewiesen werden, was zeigt, dass trotz des relativ inerten Charakters des eingesetzten Lösungsmittels eine Reaktion mit dem Rh-Komplex stattfindet.⁷⁵

Um weitere Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften des Komplexes zu erhalten, wurden ^{103}Rh -NMR-Experimente durchgeführt. Da der Signalebereich von ^{103}Rh -NMR-Verschiebungen ca. 12000 ppm umfasst, sollten sich elektronische und strukturelle Änderungen von Rh-Verbindungen, die im Zuge einer Reaktion auftreten, unmittelbar im NMR-Spektrum zeigen.^[337] Obwohl ^{103}Rh eine natürliche Häufigkeit von 100 % und einen Kernspin von $I_{\text{Rh}} = 1/2$ besitzt, ist eine Messung aufgrund seines sehr geringen gyromagnetischen Verhältnisses vergleichsweise schwierig und erfolgt daher häufig durch Polarisationstransferexperimente oder indirekt durch benachbarte ^1H -, ^{19}F - oder ^{31}P -Kerne. Das ^{103}Rh -NMR-Spektrum von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ konnte indirekt durch die koppelnden Protonen des cod-Liganden in einem HMBC-Experiment gemessen werden. Die chemische Verschiebung des Rh-Atoms beträgt $\delta = -7327$ ppm in CD_2Cl_2 und ist im Vergleich zum eingesetzten $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ -Edukt um lediglich 86 ppm ins Hochfeld verschoben.^[338] Diese im Rahmen des Signalebereichs sehr geringe Änderung zeigt, dass sich die elektronischen Eigenschaften und die chemische Umgebung am Rhodiumzentrum im Zuge der Koordination von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ nicht signifikant ändern, was auf das Vorliegen einer „normalen“ Koordinationsverbindung und nicht auf eine mögliche partielle oxidative Addition der B–H- oder B–B-Bindung hindeutet. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen, welche kein Signal im Hydridbereich zeigen. Allgemein zeigen die spektroskopischen Daten im Gegensatz zu den strukturellen Parametern, die eine starke B–H–Rh-Wechselwirkung nahelegen, keine signifikante Interaktion einer B–H-Bindung des doppelt-basenstabilisierten Diborans mit dem Übergangsmetallatom.

Die beobachtete Bildung von Rhodium- bzw. Iridium- σ -Borankomplexen ist von grundlegendem Interesse, da bei Umsetzungen von Diboranen und Boranen mit dreifach koordinierten Boratomen, wie Biscatecholdiboran und Catecholboran, mit geeigneten Edelmetallverbindungen im Regelfall eine oxidative Addition der B–B- bzw. B–H-Bindungen an das Übergangsmetallzentrum erfolgt.^[168,339] Hierbei werden die entsprechenden σ -Komplexe als zentrale Zwischenstufe angenommen, welche zuerst von Hartwig und Mitarbeitern für Übergangsmetalle des frühen und mittleren d-Blocks isoliert und charakterisiert werden konnten.^[197,340,341] Da eine oxidative Addition der B–H- oder B–B-Bindung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ unter sterischen Aspekten grundsätzlich möglich sein sollte, jedoch experimentell nicht beobachtet wird, wurden quantenchemische Untersuchungen zu denkbaren Reaktionsprodukten von basenstabilisierten Diboranen mit Rh^I -Verbindungen durchgeführt. Als Modellsystem wurde die Reaktion von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3]_2$ mit

^[337] J. M. Ensting *et al.*, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 721–736.

^[338] A. Fabrello *et al.*, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 848–856.

^[339] Z. Lin, *Contemporary Metal Boron Chemistry*, (Hrsg.: T. B. Marder, Z. Lin), Springer, **2008**.

^[340] C. N. Muhoro *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033–5046.

^[341] S. Schlecht, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435–9443.

⁷⁵ Die Zersetzungstemperatur in Lösung konnte nicht exakt bestimmt werden, sie liegt jedoch deutlich unter der im Festkörper ($T = 141$ °C, thermogravimetrisch bestimmt).

[Rh(μ -Cl)(C₂H₄)₂]₂ gewählt. Durch die Wahl von [H₂B·NMe₃]₂ als doppelt-basenstabilisiertes Diboran ist es zusätzlich möglich, indirekt den Einfluss der verbrückenden Guanidintringe im [HB(hpp)]₂ auf die Reaktivität der Verbindung zu untersuchen. Im Zuge der Untersuchung wurden die Strukturen von neun möglichen Reaktionsprodukten (I - IX) auf BP86/TZVPP-Niveau optimiert und die Energien und freien Enthalpien auf BP86-D3/TZVPP-Niveau relativ zu [RhCl(C₂H₄)₂{H₂B·NMe₃}₂] (I) berechnet, in dem die Koordination analog zum experimentellen [RhCl(cod){HB(hpp)}₂]-Komplex erfolgt. Hierbei wurden zunächst nur Rh-beihaltende Reaktionsprodukte ohne Dissoziation von einem oder beiden C₂H₄-Liganden berücksichtigt und lediglich die Abspaltung von NMe₃ untersucht, da diese Reaktion durch die bicyklischen Guanidine in [HB(hpp)]₂ nicht erfolgen kann. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.26 dargestellt und zeigen, dass die Bildung von σ -Borankomplexen gegenüber Fragmentierungsreaktionen thermodynamisch begünstigt ist. Die stabilste Verbindung ($G_{rel}^{\circ} = -12.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) stellt dabei

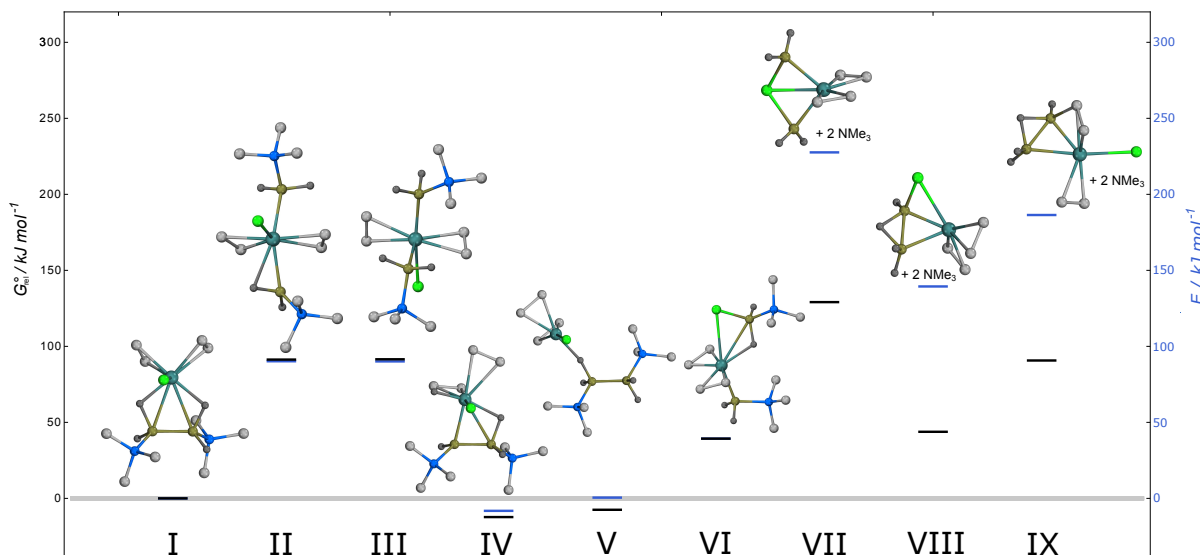
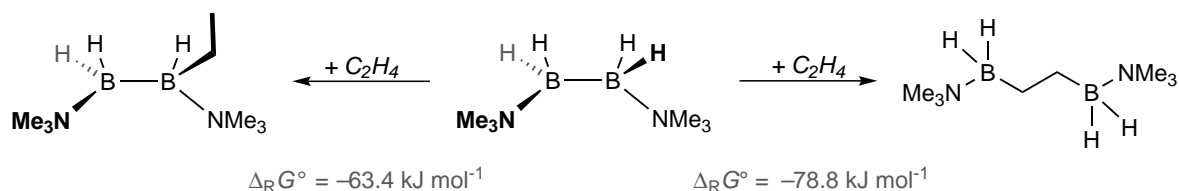


Abbildung 2.26. Relative freie Enthalpien (G_{rel}° , schwarz) und elektronische Energien (E_{rel} , blau) der möglichen Reaktionsprodukte von [H₂B·NMe₃]₂ mit [Rh(μ -Cl)(C₂H₄)₂]₂ auf BP86-D3/TZVPP//BP86/TZVPP-Niveau. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome in den abgebildeten Strukturen nicht dargestellt. Bindungen sind auf Basis der durch AIM-Untersuchungen erhaltenen Molekülgraphen dargestellt. Elektronische Energien beinhalten die jeweiligen Nullpunktsschwingungsenergien.

der agostische σ_{BH} -Komplex (IV) dar, in dem eine B–H-Bindung oxidativ an das Rh-Zentrum addiert wurde. Bei einer relativen freien Enthalpie von $G_{rel}^{\circ} = -7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt der *end-on* durch eine B–H-Bindung koordinierte σ -Komplex (V). Energetisch über der Referenzverbindung liegen die Produkte der oxidativen Addition der B–B-Bindung, wobei das *syn*- und *anti*-Isomer (II und III) im Rahmen der Methodengenauigkeit die gleiche freie Enthalpie ($G_{rel}^{\circ} = +91.3/5 \text{ kJ mol}^{-1}$) aufweisen und der σ -Chlorboran-Komplex (VI), in dem das Rh-Zentrum eine direkt gebundene H₂B·NMe₃-Gruppe trägt, bei $G_{rel}^{\circ} = +39.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die drei berechneten Verbindungen, die unter Abspaltung von beiden NMe₃-Liganden erhalten werden (VII - IX), sind ebenfalls endergone Verbindungen, wobei sich durch die positive Reaktionsentropie bedingt die größten Unterschiede zwischen G_{rel}° und E_{rel} für alle untersuchten Produkte finden. In Einklang mit den

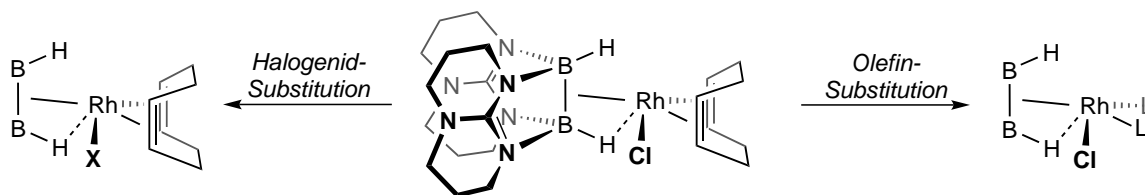
experimentellen Befunden zeigt sich somit, dass die Bildung von σ -Komplexen gegenüber den möglichen oxidativen Additionsreaktionen bevorzugt ist, wobei im letzteren Fall die Addition der B–H- im Vergleich zur B–B-Bindung trotz höherer Bindungsenergie⁷⁶ energetisch günstiger ist.^[342] Neben den Koordinationsverbindungen wurden die freien Reaktionsenthalpien



Schema 2.22. Reaktionen von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3]_2$ mit Ethylen unter Hydroborierung (links) oder Diborierung (rechts) der C=C-Bindung.

der möglichen Di- oder Hydroborierungsreaktionen auf gleichem theoretischen Niveau untersucht. Beide der in Schema 2.22 dargestellten Reaktionen verlaufen mit $-63.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-78.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergon, wobei die Diborierung thermodynamisch bevorzugt ist. Da die meisten Diborierungsreaktionen von späten Übergangsmetallen wie Rhodium oder Platin katalysiert werden, ist es durchaus möglich, dass es zwischen dem basenstabilisierten Diboran und dem Olefinliganden des Rhodiums zu solch einer Reaktion kommen könnte.^[96,97] Mögliche Di- und Hydroborierungsreaktionen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ werden im Zuge der versuchten Komplexbildung mit weiteren $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{olefin})_2]_2$ -Dimeren erneut aufgegriffen.

Um die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften der dargestellten Komplexe besser verstehen zu können und weitere Erkenntnisse über die Koordinationschemie von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in Rhodium- oder Iridiumverbindungen zu erhalten, wurde, wie in Schema 2.23 gezeigt, versucht, Derivate der beiden Komplexe unter Substitution des cod- bzw. des Cl-Liganden herzustellen, wobei mit Blick auf die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Zielverbindungen in erster Linie die Darstellung von Rhodiumverbindungen untersucht wurde. Durch das Auftreten der



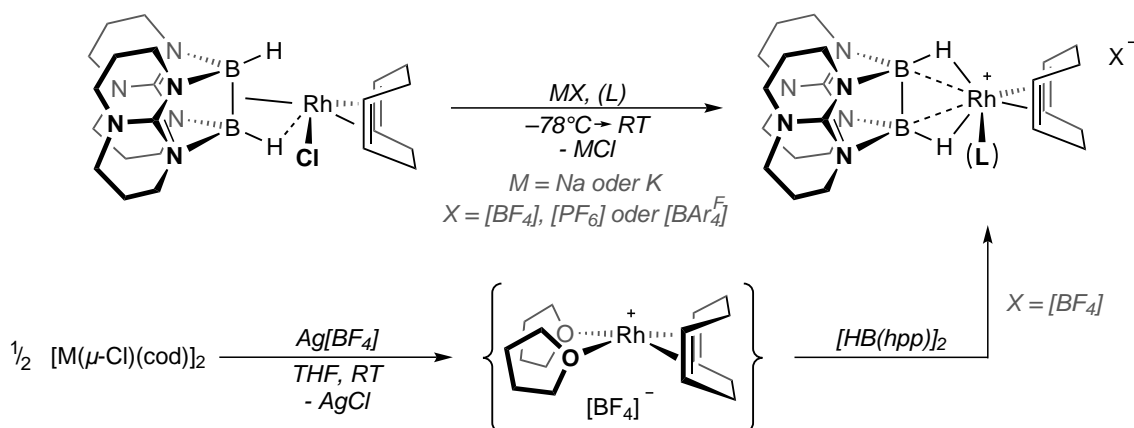
Schema 2.23. Mögliche Derivatisierung der $[\text{MCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexe am Beispiel der Rhodiumverbindung durch Substitution/Abstraktion des Chloridliganden (links) oder Substitution des Olefinliganden (rechts). Auf die Darstellung der hpp-Reste in den Substitutionsprodukten wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

$[\text{M}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ -Kationen in den massenspektrometrischen Untersuchungen zeigt sich, dass die Chloridliganden vergleichsweise schwach an die Metallzentren gebunden sind und somit durch geeignete Halogenidabstraktionsreagenzien abgespalten werden könnten. Die freie

^[342] J. E. Huheey *et al.*, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Gruyter, 2003.

⁷⁶ Die mittleren Bindungsenergien für B–B- und B–H-Bindungen betragen $+293 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $+389 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Gasphasenbindungsenthalpie des Chloridliganden in $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ wurde hierbei auf BP86/TZVP-Niveau zu $+396 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet. Die versuchte Halogenidabstraktion aus der Koordinationsverbindung wurde gemäß Schema 2.24 mit $\text{Na}[\text{BF}_4]$, $\text{K}[\text{PF}_6]$ und $\text{Na}[\text{BAR}_4^F]$ im Temperaturbereich von -78 °C bis Raumtemperatur in CH_2Cl_2 und Toluol untersucht. Hierbei wurde eine Lösung der Komplexverbindung langsam mit äquimolaren Mengen einer Lösung der Natrium- bzw. Kaliumsalze der schwach-koordinierenden Anionen⁷⁷ versetzt, worauf sich bei tiefen Temperaturen in allen Fällen eine langsame Farbänderung von gelb über rot bis zu schwarz ergab. Bei Raumtemperatur ist die Reaktion bereits nach wenigen Minuten abgeschlos-



Schema 2.24. Versuchte Halogenidabstraktion aus $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ durch Zugabe verschiedener Alkalisalze schwach-koordinierender Anionen in Gegenwart und Abwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln oder Lewisbasen (L , oben) und alternativer Versuch der Synthese eines kationischen Rh-Komplexes mit $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ -Liganden ausgehend von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ (unten).

sen und neben der Farbänderung kann die Bildung eines farblosen Niederschlages beobachtet werden, welcher in Wasser gelöst durch Zugabe einer Silbernitratlösung einen schwerlöslichen Feststoff bildet. Die Untersuchung der Reaktionslösungen mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigen eine Vielzahl von Signalen, welche außer Rückständen des Edukts und der protonierten Diboranverbindung $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ keinen Verbindungen eindeutig zugeordnet werden können. Die Niederschlagsbildung und die Farbänderung im Laufe der Reaktion deuten auf eine erfolgreiche Chloridabstraktion und die Bildung der monokationischen Rhodiumspezies hin, welche jedoch nicht stabil zu sein scheint und unter Zersetzung des Diborans weiter reagiert. Auch in Gegenwart der Lewisbasen PCy_3 und PPh_3 oder in Anwesenheit des koordinierenden Lösungsmittels THF ist eine Stabilisierung des $[\text{Rh}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ -Kations durch die Bildung der jeweiligen Lewisaddukte nicht möglich. In einem alternativen Syntheseansatz wurde zunächst das literaturbekannte Kation $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2]^+$ durch Halogenidabstraktion aus $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in THF mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ hergestellt und anschließend *in-situ* mit dem doppelt-

⁷⁷ Formal ist die Bezeichnung schwach-koordinierend für die Anionen $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{PF}_6]^-$ im Vergleich zu den neueren sterisch-anspruchsvollen (per)halogenierten Aluminaten, Boraten und Carboraten nicht mehr zeitgemäß und wird lediglich aus Gründen der Übersichtlichkeit verwendet.

basenstabilisierten Diboran umgesetzt.^[343,344] Bei Zugabe von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zur gelben Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$ ist ebenfalls ein sofortiger Farbumschlag zu schwarz und die Zersetzung des Diborans im ^{11}B -NMR-Spektrum zu beobachten. Begleitende quantenchemische Untersuchungen auf DFT-Niveau (BP86/TZVP) zeigen, dass die Zielverbindung $[\text{Rh}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ C_2 -Symmetrie besitzt und strukturelle Ähnlichkeiten zu den Carbonylkomplexen der Gruppe-6-Elemente aufweist. So ist die B–B-Bindung mit 1.704 Å im Vergleich zum freien Diboran verkürzt und die B–H-Bindung mit 1.322 Å stark verlängert. Durch die reduzierende Wirkung der hydridischen Wasserstoffatome bedingt, findet unter Umständen unter diesen Bedingungen eine H_2 -Übertragung auf den Olefinliganden oder eine Reduktion des Metallzentrums statt. Im Fall der Olefinhydrierung wäre die Instabilität des Komplexes hierbei auf den cod-Liganden zurückzuführen, welcher daher versucht wurde durch weniger labile und nicht-hydrierbare Liganden zu ersetzen.^[345] Die Reaktion von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ mit Pyridin, 2,2'-Bipyridin (bpy), CO und PMe_3 führt jedoch zur Spaltung der Koordinationsverbindung unter Dissoziation des Diboranliganden, was vermutlich auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass der chelatisierende Alkenligand stärker als $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ an das Übergangsmetall⁷⁸ gebunden ist.^[346] Daher wurde versucht Koordinationsverbindungen ausgehend von anderen Chloro-verbrückten Rh- bzw. Ir-Dimeren herzustellen. Reaktionen mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ (coe = Cycloocten), $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PR}_3)_2]_2$ (R = Me, Cy oder Ph) führen entweder zur Bildung schwarzer Niederschläge oder zeigen im Fall der Rhodiumphosphinkomplexe keine Indizien einer erfolgreichen Umsetzung.^[347–350] Im Fall der Carbonyl- und der Alkenverbindungen reagiert das Diboran unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit den Coliganden, wobei es unter Umständen zur Diborierung oder Hydroborierung⁷⁹ der Alkene bzw. zur Insertion von CO in die B–B-Bindung kommt. Die beobachtete Reaktivität der $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ -Verbindung ist interessant, da CO durch seine σ -Donor- / π -Akzeptor-Eigenschaften stärker als PPh_3 oder Olefine an das Metallzentrum gebunden ist. Die Stabilität der möglichen Koordinationsverbindungen kann somit nicht primär durch die Bindungsstärke der Liganden abgeschätzt werden.^[351] Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen Signale, welche auf die formalen Insertionsprodukte hindeuten, allerdings verlaufen die Reaktionen auf Basis von ^{11}B -NMR-spektroskopischen Untersuchungen unspezifisch und führen zu mehreren Produkten, welche nicht voneinander getrennt werden konnten. Um eine

^[343] E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 829–832.

^[344] A. S. Weller *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 113–119.

^[345] D. M. Khramov *et al.*, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2299–2302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267–2270.

^[346] J. A. B. Abdalla *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17624–17634.

^[347] J. A. Osborn *et al.*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732.

^[348] J. R. Bleeke, A. J. Donaldson, *Organometallics* **1986**, *5*, 2401–2405.

^[349] J.-Y. Shie *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 383–392.

^[350] H. Werner *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 693–698.

^[351] J. Huang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7806–7815.

⁷⁸ Obwohl Komplexe mit cod-Liganden wie z.B. $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{cod})]$ häufig als Vorläuferverbindungen für die Synthese von Koordinationsverbindungen genutzt werden, sind häufig höhere Temperaturen in der Ligandensubstitutionsreaktion nötig.

⁷⁹ Auf Basis der durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen für die Reaktion von $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3]_2$ mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ ist eine Diborierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ die wahrscheinlichere Reaktion.

möglich Di- oder Hydroborierung des basenstabilisierten Diborans näher zu untersuchen, wurde $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit einem 10-fachen Überschuss an *p*-Methoxystyrol (MeS) in Toluol unter Rückflussbedingungen umgesetzt.^[352] Massenspektrometrische Untersuchungen (FD-Ionisationsmodus) zeigen Signale, welche sich dem formalen Addukt $[\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2 \cdot \text{MeS}]$ zuordnen lassen. Da es durch die unselektiv ablaufende Reaktion bedingt nicht möglich war einzelne Reaktionsprodukte zu isolieren, ist eine abschließende Aussage über die Bevorzugung von Di- oder Hydroborierung auf Basis von NMR-Experimenten nicht möglich. Quantenchemische Untersuchungen auf BP86-D3/TZVPP//BP86/SV(P)-DFT-Niveau zeigen, dass das hypothetische Diborierungsprodukt eine stabile Verbindung ist, deren Bildung aus $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und *p*-Methoxystyrol mit $-48.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergon verläuft.

Die Tatsache, dass bei Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PR}_3)_2]_2$ (R = Cy oder Ph) keine Komplexbildung zu beobachten ist, lässt sich vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch der Rh-Phosphinfragmente zurückführen. Unter Verwendung aller bislang mittels Kristallstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ lässt sich der Tolman-Winkel des Diboranliganden auf ca. 100° abschätzen, was eine Komplexbildung mit den sterisch anspruchsvollen Übergangsmetallfragmenten⁸⁰ verhindert.^[353–356] Durch Verwendung von sterisch weniger anspruchsvollen Phosphinen wie PMe_3 oder chelatisierenden Liganden wie 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) ist ausschließlich die Protonierung des Diborans zu beobachten. Dies ist vermutlich dadurch zu erklären, dass in sterisch weniger anspruchsvollen Phosphinen mit großer Ligandendonorstärke die Oxidationsempfindlichkeit in der Regel besonders hoch ist.^[357] Die große Empfindlichkeit dieser Verbindungen ist vermutlich die Ursache der Protonierung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und führt zu den beobachteten unerwünschten Nebenreaktionen.

Aufgrund der Schwierigkeit Übergangsmetallverbindungen mit Phosphinliganden an das basenstabilisierte Diboran zu koordinieren, wurde versucht, Vorläuferverbindungen mit stärker an Rhodium oder Iridium gebundenen Olefinen als cod einzusetzen. Die Wahl fiel auf Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen (dbcot),⁸¹ welches seit längerem in Ir-katalysierten (asymmetrischen) allylischen Substitutionsreaktionen eingesetzt wird und bereits als Ligand in Koordinationsverbindungen der späten Übergangsmetalle etabliert ist.^[358–360] Die Synthese von $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{dbcot})]_2$

^[352] H. Braunschweig *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.

^[353] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.

^[354] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.

^[355] T. Niksch *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 74–94.

^[356] J. A. Bilbrey *et al.*, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1189–1197.

^[357] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953–2956.

^[358] D. R. Anton, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1983**, *2*, 621–627.

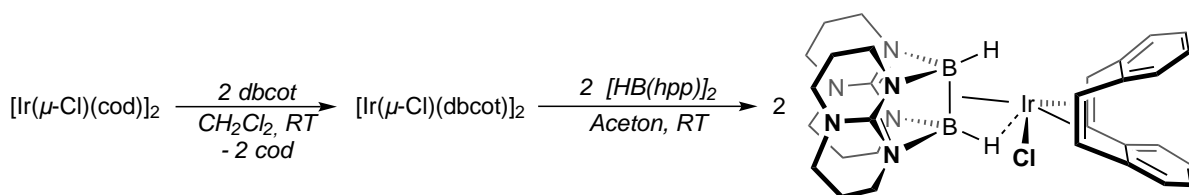
^[359] S. Spiess *et al.*, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7764–7767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7652–7655.

^[360] J. F. Hartwig, L. M. Stanley, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1461–1475.

⁸⁰ Dies ist in Übereinstimmung mit quantenchemischen Untersuchungen, die zeigen, dass sich keine zwei PR_3 -Liganden (R = Cy oder Ph) um ein von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ -koordiniertes Rh-Zentrum in Anwesenheit eines zusätzlichen Chloridliganden anordnen können.

⁸¹ Als Abkürzung für den Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen-Liganden wird in der Literatur neben *dbcot* bisweilen auch *dct* verwendet.

erfolgt, wie in der ersten Reaktion in Schema 2.25 gezeigt, über eine Substitutionsreaktion ausgehend von $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$.^[361] Bei der anschließenden Umsetzung des isolierten Zwischenprodukts mit $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ bildet sich auf Basis von ^{11}B -NMR-Spektroskopie unter vollständiger Umsetzung des doppelt-basenstabilisierten Diborans die erwartete Koordinationsverbindung $[\text{IrCl}(\text{dbcot})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$. Der Iridiumkomplex lässt sich nach Aufreinigung elementaranalysenrein in 20 % Ausbeute isolieren, wobei sich die im Vergleich zu den cod-Komplexen geringere Ausbeute auf die bessere Löslichkeit der Koordinationsverbindung in gängigen Lösungsmitteln zurückführen lässt, was bereits für Platinkomplexe mit cod/dbcot-Liganden berichtet wurde.^[362] Im ^{11}B -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt sich analog zu den $[\text{MCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Verbindungen



Schema 2.25. Darstellung von $[\text{IrCl}(\text{dbcot})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ durch Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{dbcot})]_2$ (rechts), welches durch cod-Substitution aus $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ hergestellt wird (links).

(M = Rh oder Ir) ein breites Singulettsignal bei $\delta = -4.57$ ppm mit einer Signalthalbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 174$ Hz, welches durch Protonenkopplung schärfer wird. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum sind die hydridischen Wasserstoffatome im Vergleich zum freien Diboranliganden um 1.37 ppm auf $\delta = 0.80$ ppm hochfeldverschoben, die Signale der CH_2 -Gruppen der hpp-Ringe sind vergleichbar mit denen des $[\text{IrCl}(\text{cod})]$ -Komplexes, die aromatischen CH-Signale des dbcot-Liganden liegen im Signalbereich zwischen $\delta = 7.01$ - 6.68 ppm und sind gegenüber $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{dbcot})]_2$ nahezu unverändert.⁸² Die Signale der Vinylprotonen liegen bei ca. $\delta = 4.4$ ppm und somit am unteren Ende des in der Literatur berichteten Signalbereichs von $\delta = 6.1$ - 4.3 ppm für verschiedene kationische und neutrale Rhodium- und Iridiumkomplexe mit dbcot- oder ähnlichen Olefinliganden mit größeren aromatischen Systemen.^[363] Die ^{13}C -NMR-Untersuchungen zeigen die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 125.5$ ppm, die Signale der Vinylkohlenstoffatome sind im Spektrum nicht aufgelöst und sollten im Vergleich zu $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ und literaturbekannten dbcot-Komplexen im Bereich zwischen $\delta = 80$ - 90 ppm zu sehen sein. Die chemischen Verschiebungen der hpp-Kohlenstoffatome unterscheiden sich erwartungsgemäß nur wenig von denen im freien Diboranliganden und sind um jeweils ca. 1 ppm auf $\delta = 46.8$ ppm, $\delta = 46.1$ ppm und $\delta = 22.5$ ppm ins Hochfeld verschoben. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen für die C=C- und C=N-Schwingungsbanden typische Werte von $\nu_{\text{CC}} = 1712$ cm^{-1} und $\nu_{\text{CN}} = 1588$ cm^{-1} und 1577 cm^{-1} . Die B-H-Schwingung ist mit einer Frequenz von 2297 cm^{-1} der im $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex sehr ähnlich. Die Mo-

^[361] A. Singh, P. R. Sharp, *Organometallics* **2006**, *25*, 678–683.

^[362] A. Singh, P. R. Sharp, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3159–3164.

^[363] P. A. Wender *et al.*, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2790–2794; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2736–2740.

⁸² Die chemische Verschiebung der Arylprotonen liegt im Bereich um $\delta = 7.03$ - 6.86 ppm.

lekülstruktur der Verbindung konnte mittels einer Kristallstrukturanalyse experimentell bestimmt werden und ist zusammen mit den Ergebnissen der quantenchemischen Untersuchungen in Abbildung 2.27 gezeigt. Obwohl sich das [IrCl(dbcot)]-Fragment im Vergleich zu den cod-Komplexen

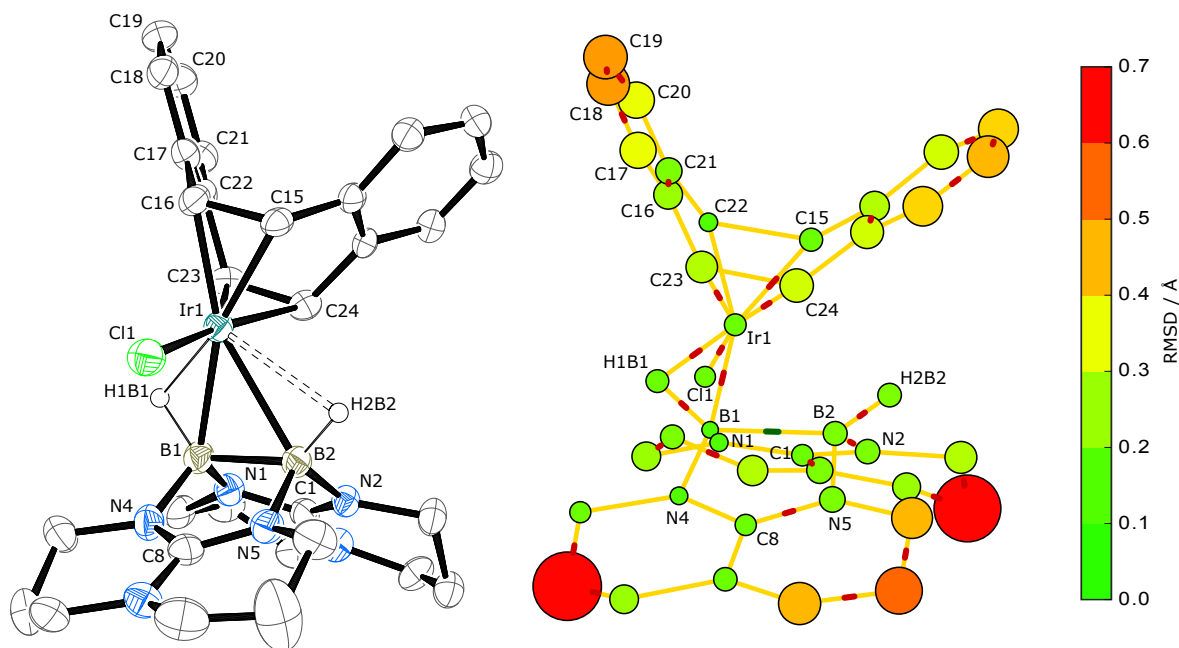


Abbildung 2.27. Molekülstruktur von [IrCl(dbcot){HB(hpp)}₂] im Kristall (links). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kokristallisierende Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Ir1···B1 2.251(7), Ir1···B2 2.525(6), Ir1–Cl1 2.385(2), Ir1–C15 2.095(5), Ir1–C16 2.107(5), Ir1–C23 2.121(5), Ir1–C24 2.119(5), B1–B2 1.843(9), N1–B1 1.543(8), N2–B2 1.547(7), N4–B1 1.547(8), N5–B2 1.569(8), N1–C1 1.336(6), N2–C1 1.341(6), N3–C1 1.338(6), N4–C8 1.343(7), N5–C8 1.325(7), N6–C8 1.352(7), C15–C30 1.497(7), C30–C29 1.395(7), C29–C28 1.379(8), C28–C27 1.381(8); B1–Ir1–B2 44.9(2), N1–B1–N4 112.8(5), N2–B2–N5 113.9(5). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.373 Å) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts).

symmetrisch zur B₂H₂-Einheit anordnen könnte, zeigen sowohl die experimentelle und quantenchemisch optimierte Molekülstruktur, dass es sich bei [IrCl(dbcot){HB(hpp)}₂] ebenfalls um einen unsymmetrischen Komplex handelt. Die Verbindung kristallisiert in Aceton bei –20 °C in der Raumgruppe *P*2₁/*c* und weist im Vergleich zu [IrCl(cod){HB(hpp)}₂] die erwarteten strukturellen Parameter auf, welche in guter Übereinstimmung mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur sind. Der B–B-Bindungsabstand beträgt 1.843(9) Å und ist gegenüber dem [IrCl(cod){HB(hpp)}₂]-Komplex lediglich um ca. 0.01 Å verlängert. Die experimentellen Ir···B-Abstände betragen 2.251(7)/2.525(6) Å und stimmen qualitativ mit den berechneten Bindungslängen überein, die mit 2.339/2.602 Å etwas zu lang berechnet werden. Die längere der beiden B–H-Bindungen ist mit 1.301 Å nahezu identisch zur entsprechenden Bindung im [IrCl(cod){HB(hpp)}₂]-Komplex, was neben den spektroskopischen Parametern die große Ähnlichkeit der beiden Iridiumkomplexe unterstreicht.

Analog zum [IrCl(cod){HB(hpp)}₂]-Komplex zeigen massenspektroskopische Untersuchungen (FD-Ionisationsmodus) die Signale des Molekülionenpeaks bei *m/z* = 732.0 und des [Ir(dbcot){HB(hpp)}₂]⁺-Kations (*m/z* = 696.0). Eine versuchte Chloridabstraktion führte

trotz des chemisch vergleichsweise inerten dbcot -Liganden nicht zur Bildung der gewünschten $[\text{Ir}(\text{dbcot})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]\text{X}$ -Komplexe ($\text{X} = [\text{PF}_6]^-$ oder $[\text{BAR}_4^F]^-$), sondern zu einer unselektiven Zersetzung der Koordinationsverbindung. Diese Ergebnisse zeigen, dass einer Halogenidabstraktion aus Koordinationsverbindungen des Typs $[\text{IrCl}(\text{L})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$, sofern diese möglich sein sollte, in der Wahl geeigneter Coliganden (L) enge Grenzen gesetzt sind. Diese müssen eine ausreichende Stabilität in Bezug auf Di- und Hydroborierungsreaktionen und einen hinreichend großen sterischen Anspruch besitzen, um das kationische Metallzentrum abschirmen zu können. In zukünftigen Versuchen zur Darstellung kationischer Rh- oder Ir-Komplexe könnten $[\text{M}(\text{L})_2]^+$ -Fragmente mit Phosphinen oder NHC-Liganden untersucht werden, welche beispielsweise mittels Chloridabstraktion aus den dimeren $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{L})_2]_2$ -Vorläuferverbindungen oder *in-situ* aus $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ hergestellt werden könnten.

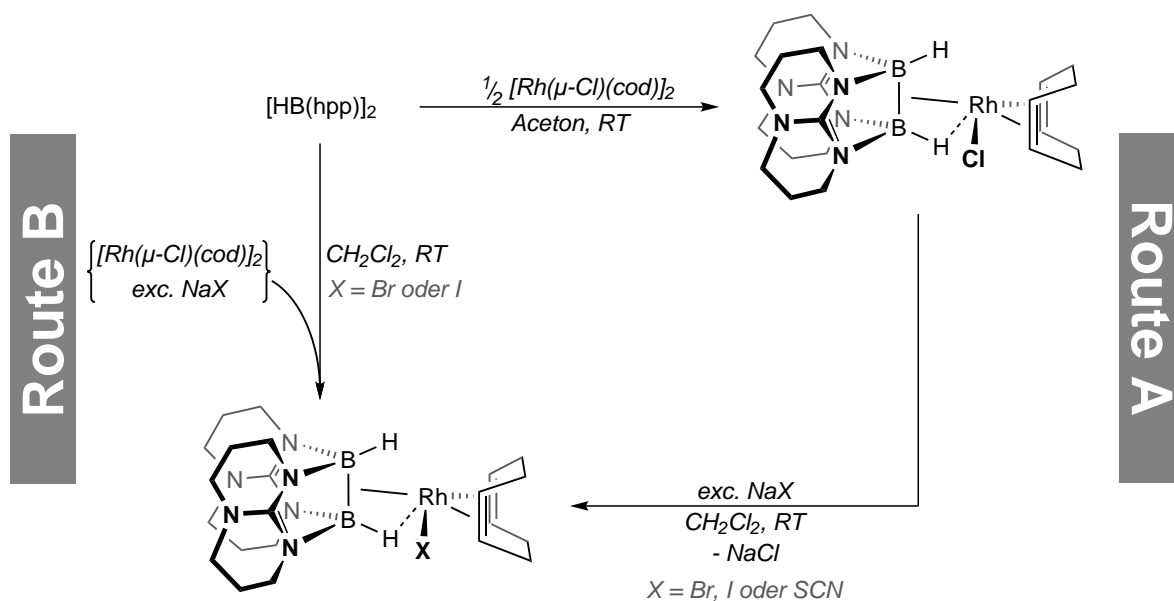
Da eine Halogenidabstraktion aufgrund der Instabilität der in dieser Reaktion gebildeten Kationen $[\text{Rh}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ bzw. $[\text{Ir}(\text{dbcot})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ nicht realisiert werden konnte, wurde zunächst versucht, die Chloridliganden durch andere Halogenide und Pseudohalogenide zu substituieren. Durch Variation des Halogenids könnten sich bedingt durch längere Metall-Halogenidabstände und schwächere Metall-Halogenidbindungen die $[\text{MX}(\text{cod})_2]$ -Fragmente unter Umständen symmetrischer zur B_2H_2 -Einheit anordnen. Da durch die Charakterisierung von $[\text{IrCl}(\text{dbcot})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ gezeigt werden konnte, dass der Einfluss des Olefinliganden auf die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Komplexe vergleichsweise gering ist, kann durch einen Wechsel des Halogenids dessen Einfluss näher untersucht werden. Diese Untersuchungen können hierbei zum Verständnis der Molekülstrukturen im Festkörper und in Lösung beitragen. Durch die in Schema 2.26 gezeigte Umsetzung des $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexes mit einem Überschuss von NaX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ oder SCN) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (Route A) lässt sich in typischen Reaktionszeiten von wenigen Stunden die vollständige Umsetzung des eingesetzten Rhodiumkomplexes beobachten.^[364] Als Triebkraft der Reaktion dient neben dem hohen Überschuss des NaX -Salzes die hohe Gitterenergie des gebildeten Natriumchlorids. Alternativ lassen sich die Komplexverbindungen für $\text{X} = \text{Br}$ oder I ausgehend von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ darstellen (Route B). Die Tatsache, dass durch Umsetzung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit einer Reaktionsmischung von NaSCN und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ keine Komplexbildung unter Beteiligung des Pseudohalogenids erfolgt, lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass es in einem ersten Reaktionsschritt zu einer *in-situ* Bildung von $[\text{Rh}(\mu\text{-X})(\text{cod})]_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ oder I) kommt. Verbindungen dieser Art sind für Halogenide, jedoch nicht für (Iso)Thiocyanat-Liganden bekannt.^[365,366] Analog zum $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex lassen sich die drei Koordinationsverbindungen nach Waschen mit Aceton in guten Ausbeuten von 88 %, 74 % und 90 % ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ und SCN) isolieren. Im Vergleich zu den beiden anderen Komplexen ist die $[\text{RhBr}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Verbindung äußerst instabil und bildet sowohl als Feststoff und in Lösung bereits nach wenigen Stunden elementares Rhodium, was eine kristallographische

^[364] A. C. Cooper, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 41–51.

^[365] C. Pettinari *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *651*, 5–14.

^[366] S. Burger *et al.*, *Acta Cryst.* **2003**, *E58*, i53–i54.

Charakterisierung verhindert und sich in vergleichsweise hohen Abweichungen in den durchgeführten Elementaranalysen bemerkbar macht. Im ^{11}B -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigen sich für



Schema 2.26. Syntheserouten zur Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{RhX}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ durch Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ mit einem Überschuss an NaX (Route A, $\text{X} = \text{Br}$, I oder SCN) oder durch die Umsetzung von *in-situ* gebildetem $[\text{Rh}(\mu\text{-X})(\text{cod})\text{]}_2$ mit $[\text{HB}(\text{hpp})\text{]}_2$ (Route B, $\text{X} = \text{Br}$ oder I).

die drei Verbindungen breite Signale bei $\delta = -7.97$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 186$ Hz), $\delta = -8.58$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 184$ Hz) und $\delta = -7.80$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 193$ Hz) für $\text{X} = \text{Br}$, I oder SCN , welche im Vergleich zum Signal des $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexes ($\delta = -7.59$ ppm) leicht ins Hochfeld verschoben sind. Die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen zeigen erwartungsgemäß ähnliche chemische Verschiebungen für die CH - und CH_2 -Gruppen des cod - und $[\text{HB}(\text{hpp})\text{]}_2$ -Liganden. Das Signal der hydridischen Wasserstoffatome ist mit $\delta = 1.82$ ppm,⁸³ $\delta = 1.34$ ppm ($^1J_{\text{RhH}} = 9.7$ Hz) und $\delta = 2.16$ ppm ($^1J_{\text{RhH}} = 9.5$ Hz) für $\text{X} = \text{Br}$, I und SCN gegenüber dem freien Diboranliganden leicht ins Hochfeld verschoben. Die CH -Gruppen des cod -Liganden zeigen in allen drei Komplexen breite Singulettensignale bei $\delta = 3.61$ ppm, $\delta = 3.81$ ppm und $\delta = 3.40\text{-}3.20$ ppm⁸⁴ und zeigen somit neben den borgebundenen Wasserstoffatomen die deutlichsten Unterschiede in den Verbindungen. Im Vergleich zu den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren zeigen die ^{13}C -NMR-Untersuchungen für alle drei Komplexe keine wesentlichen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen, das Signal des SCN -Liganden liegt bei $\delta = 129.1$ ppm und ist vergleichbar mit anderen SCN^- - bzw. NCS^- -Verbindungen von Gruppe-9-Metallen.^[367]

Massenspektrometrische Untersuchungen (FD-Ionisationsmodus) der isolierten Feststoffe belegen in allen Fällen die erfolgreiche Synthese der drei Verbindungen, welche durch ihre Molekül-

^[367] J. Campos *et al.*, *New. J. Chem.* **2011**, 35, 2122–2129.

⁸³ Durch eine Überlagerung mit Signalen der hpp-CH_2 -Gruppen kann für den Bromidkomplex keine $^1J_{\text{RhH}}$ -Kopplungskonstante bestimmt werden.

⁸⁴ Für $\text{X} = \text{SCN}$ überlagern sich die Signale der CH -Gruppen mit denen der hpp-CH_2 -Gruppen, siehe Abschnitt 4.3.6 für weitere Details.

ionensignale, passende Isotopenmuster und zu den bisherigen synthetisierten Rhodium- und Iridiumkomplexen analogen Fragmentierungsmuster charakterisiert werden konnten. Da ausgehend von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ verschiedene halogenidsubstituierte Komplexe zugänglich sind, wurde versucht, weitere Erkenntnisse über deren Bildung zu erhalten.

Um den thermodynamisch stabilsten der drei Komplexe zu bestimmen, wurden Konkurrenzexperimenten durch die Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in CH_2Cl_2 in Gegenwart mehrerer Natriumhalogenide durchgeführt. Auf Basis der ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren zeigt sich, dass die Komplexstabilität in der Reihenfolge $\text{NCS} > \text{I} > \text{Br}$ abnimmt, was qualitativ im ungefähren Einklang mit dem (für solche Reaktionen nicht unumstrittenen) HSAB-Prinzip ist.^[368–370] Betrachtet man die Halogenidsubstitution formal als eine Reaktion des $[\text{Rh}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ -Kations mit einem (Pseudo)Halogenidanion, so liegt mit Rh^+ eine schwache Lewisäure vor, die bevorzugt mit schwachen Lewisbasen reagiert. Der experimentelle Trend lässt sich zusätzlich mit den Gitterenthalpien⁸⁵ der NaX -Salze erklären.^[371] Die Tatsache, dass der Bromidkomplex die ungünstigste der drei Verbindungen ist, lässt sich trotz höherer Gitterenthalpie von NaBr im Vergleich zu NaI vermutlich auf die hohe Instabilität von $[\text{RhBr}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ zurückführen, welche bereits bei dessen Synthese zu beobachten ist. Da Natriumiodid die niedrigste Gitterenthalpie der Natriumhalogenide besitzt, ist die Bildung des Iodidkomplexes gegenüber der Bromidverbindung zusätzlich bevorzugt. Für die Reaktion mit NaSCN sollte aufgrund dessen noch geringerer Gitterenthalpie die höchste thermodynamische Triebkraft für die Komplexbildung vorliegen, was in Einklang mit dem beobachteten Trend ist. Für die $[\text{RhX}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexe ($\text{X} = \text{I}$ oder SCN) konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle in CH_2Cl_2 -Lösungen bei -20°C erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ und weisen erwartungsgemäß ähnliche strukturelle Parameter im Vergleich zum bereits besprochenen Chloridkomplex auf. Für $[\text{RhI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$, dessen Molekülstruktur in Abbildung 2.28 gezeigt ist, sind sich der lange und kurze $\text{Rh}\cdots\text{B}$ -Abstand mit $2.499(6)$ Å und $2.381(6)$ Å etwas ähnlicher als im Chloridkomplex, die $\text{B}-\text{B}$ -Bindung ist mit $1.781(7)$ Å wesentlich kürzer als der entsprechende Wert in $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ ($d_{\text{BB}} = 1.810(6)$ Å) und entspricht nahezu dem $\text{B}-\text{B}$ -Abstand im freien Diboranliganden, wohingegen die anderen Abstände in guter Übereinstimmung mit den Werten der anderen Gruppe-9-Komplexe sind. Diese Befunde werden durch quantenchemische Untersuchungen gestützt und sind unter Verwendung des BP86-Funktionals basissatzunabhängig, wobei die berechneten $\text{B}-\text{B}$ -Bindungslängen 1.794 Å, 1.791 Å und 1.792 Å für die Basissätze SV(P), TZVP und TZVPP betragen. Für den durch Umsetzung mit NaSCN erhaltenen Komplex zeigt die Kristallstrukturanalyse (in Abbildung 2.29 gezeigt), dass obwohl auf Basis des HSAB-Konzeptes die Bildung des Thiocyanat-Komplexes ($[\text{Rh}]-\text{SCN}$) zu erwarten wä-

^[368] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.

^[369] R. G. Pearson, *Science* **1966**, *151*, 172–177.

^[370] H. Mayr *et al.*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6598–6634; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6470–6505.

^[371] D. D. Wagman *et al.*, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties*, American Chemical Society, **1982**.

⁸⁵ Die Standardbildungsenthalpien der Natriumsalze betragen -170.5 kJ mol^{-1} , -287.8 kJ mol^{-1} , -361.1 kJ mol^{-1} und -411.2 kJ mol^{-1} für $\text{X} = \text{SCN}$, I , Br und Cl .

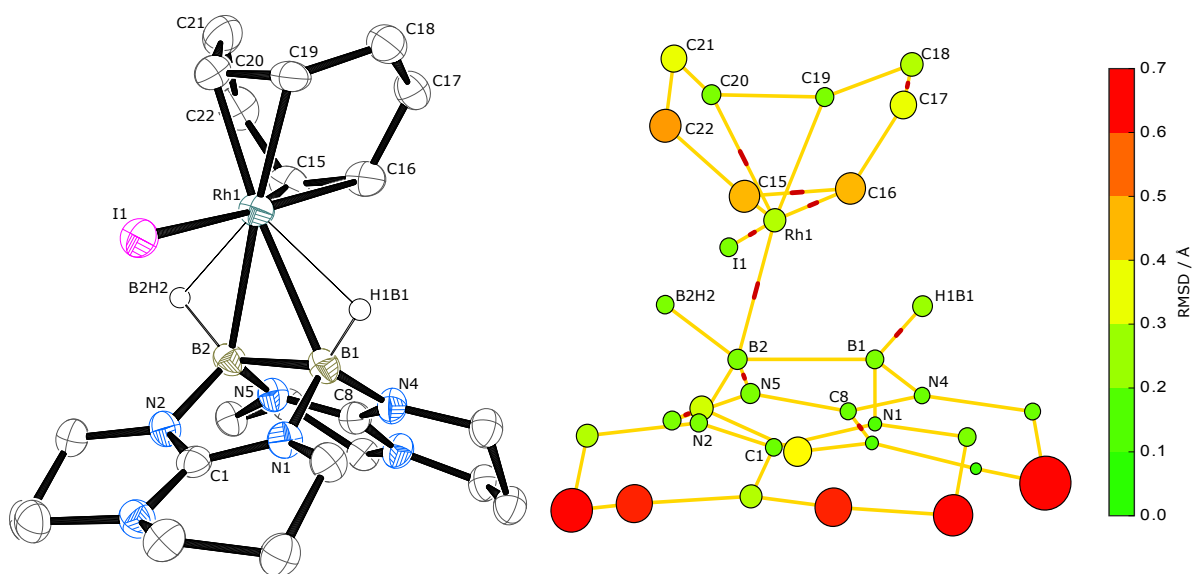


Abbildung 2.28. Molekülstruktur von $[\text{RhI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ im Kristall (links). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kokristallisierende Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): $\text{Rh1}\cdots\text{B1}$ 2.499(6), $\text{Rh1}\cdots\text{B2}$ 2.381(6), $\text{Rh1}-\text{I1}$ 2.721(1), $\text{Rh1}-\text{C15}$ 2.136(6), $\text{Rh1}-\text{C16}$ 2.133(6), $\text{Rh1}-\text{C19}$ 2.106(6), $\text{Rh1}-\text{C20}$ 2.111(5), $\text{B1}-\text{B2}$ 1.781(7), $\text{N1}-\text{B1}$ 1.552(8), $\text{N2}-\text{B2}$ 1.549(8), $\text{N4}-\text{B1}$ 1.561(5), $\text{N5}-\text{B2}$ 1.547(6), $\text{N1}-\text{C1}$ 1.343(6), $\text{N2}-\text{C1}$ 1.334(7), $\text{N3}-\text{C1}$ 1.357(8), $\text{N4}-\text{C8}$ 1.343(6), $\text{N5}-\text{C8}$ 1.339(5), $\text{N6}-\text{C8}$ 1.352(6); $\text{B1}-\text{Rh1}-\text{B2}$ 42.7(2), $\text{N1}-\text{B1}-\text{N4}$ 113.8(3), $\text{N2}-\text{B2}-\text{N5}$ 113.2(3). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.406 Å) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts).

re, die Verbindung jedoch als Isothiocyanat-Komplex ($[\text{Rh}]-\text{NCS}$) vorliegt. Dies lässt sich auf den sterischen Anspruch der beiden Neutralliganden $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und cod zurückführen, welche die sterisch anspruchsvollere Koordination des SCN^- über das Schwefelatom verhindern.^[372] Quantenchemische Untersuchungen auf DFT-Niveau (BP86/TZVP) bestätigen, dass eine Koordination über das Schwefelatom nicht realisiert werden kann und die $\text{Rh}\cdots\text{S}$ -Bindungslänge der hypothetischen Thiocyanatverbindung liegt mit 2.438 Å deutlich über der Summe der Kovalenzradien für $\text{Rh}-\text{S}$ -Einfachbindungen.^[373] Die Bevorzugung der Isothiocyanatverbindung wird ebenfalls in den auf BP86-D3/TZVP//BP86/TZVP-Niveau berechneten thermochemischen Parametern deutlich, wobei die freie Enthalpie der $\text{Rh}-\text{SCN}$ -Koordinationsverbindung um $+21.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ über der der experimentellen Struktur liegt.

Die Isothiocyanat-Koordination zeigt sich erwartungsgemäß im IR-Spektrum der Verbindung durch eine intensive Schwingungsbande bei $\nu_{\text{CN}} = 2106 \text{ cm}^{-1}$, welche der C-N-Bindung des SCN^- -Anions entspricht. Diese zeigt trotz $\text{Rh}-\text{NCS}$ -Wechselwirkung einen partiellen Dreifachbindungscharakter und liegt zwischen den typischen Schwingungsfrequenzen von Thiocyanat- und Isothiocyanat-Koordination. Da sich bereits im Diboranliganden eine Vielzahl von Schwingungsbanden im für C-S-Schwingungen relevanten Fingerprint-Bereich des IR-Spektrums befinden, ist eine genauere experimentelle Analyse an dieser Stelle nicht möglich.^[374] Mithilfe quan-

^[372] A. J. Blake *et al.*, *Acta Cryst.* **1993**, C49, 1773–1775.

^[373] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2008**, 15, 186–197.

^[374] C. Baer, J. Pike, *J. Chem. Educ.* **2010**, 87, 724–726.

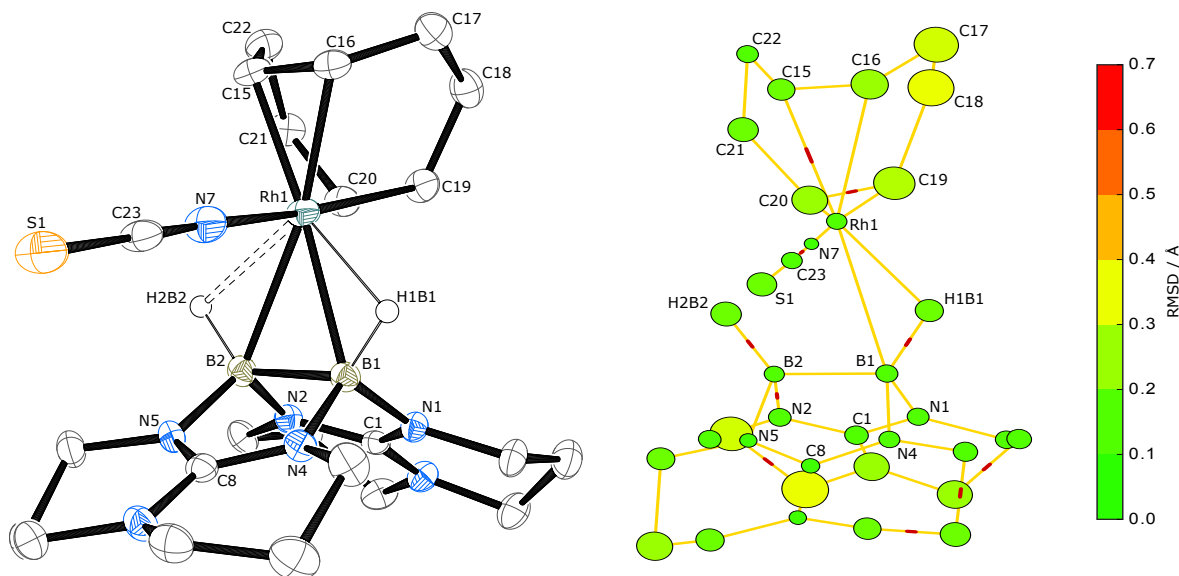


Abbildung 2.29. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ im Kristall (links). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kokristallisierende Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): $\text{Rh1}\cdots\text{B1}$ 2.340(3), $\text{Rh1}\cdots\text{B2}$ 2.501(2), $\text{Rh1}\cdots\text{N7}$ 2.043(2), $\text{Rh1}\text{--}\text{C15}$ 2.106(2), $\text{Rh1}\text{--}\text{C16}$ 2.098(2), $\text{Rh1}\text{--}\text{C19}$ 2.155(3), $\text{Rh1}\text{--}\text{C20}$ 2.138(2), $\text{B1}\text{--}\text{B2}$ 1.815(4), $\text{N1}\text{--}\text{B1}$ 1.547(3), $\text{N2}\text{--}\text{B2}$ 1.554(3), $\text{N4}\text{--}\text{B1}$ 1.550(3), $\text{N5}\text{--}\text{B2}$ 1.541(3), $\text{N1}\text{--}\text{C1}$ 1.338(3), $\text{N2}\text{--}\text{C1}$ 1.337(3), $\text{N3}\text{--}\text{C1}$ 1.361(3), $\text{N4}\text{--}\text{C8}$ 1.351(3), $\text{N5}\text{--}\text{C8}$ 1.335(3), $\text{N6}\text{--}\text{C8}$ 1.350(3), $\text{N7}\text{--}\text{C23}$ 1.153(3), $\text{C23}\text{--}\text{S1}$ 1.641(3); $\text{B1}\text{--}\text{Rh1}\text{--}\text{B2}$ 43.9(8), $\text{N1}\text{--}\text{B1}\text{--}\text{N4}$ 115.1(2), $\text{N2}\text{--}\text{B2}\text{--}\text{N5}$ 114.1(2). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.156 Å) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts).

tenchemischer Methoden wurden die Schwingungsspektren beider Isomere auf DFT-Niveau (BP86/TZVP) simuliert. Die berechneten Schwingungsfrequenzen betragen $\nu(\text{A}) = 2094 \text{ cm}^{-1}$ für die $\text{Rh}\text{--}\text{SCN}$ - und $\nu(\text{A}) = 2099 \text{ cm}^{-1}$ für die $\text{Rh}\text{--}\text{NCS}$ -Verbindung und sind somit nahezu energiegleich, jedoch zeigt die berechnete Oszillatorenstärke der Isothiocyanatverbindung eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als die des Thiocyanatisomers. Die Schwingungen der $\text{B}\text{--}\text{H}$ -Bindungen für $[\text{RhI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ und $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ wurden experimentell bei $\nu_{\text{BH}} = 2238 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{BH}} = 2244 \text{ cm}^{-1}$ gefunden und unterscheiden sich energetisch nur unwesentlich im Vergleich zum $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex.

Die für die Rh-Komplexe etablierte Syntheseroute zum Halogenidaustausch lässt sich analog auf die entsprechenden Ir-Verbindungen ausgehend von $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ oder $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ übertragen und ermöglicht die Darstellung des $[\text{IrI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexes unter Verwendung eines 60-fachen Überschusses an NaI in 53 % Ausbeute. Die Verbindung konnte vollständig charakterisiert werden und weist wie die zuvor diskutierten Komplexe ähnliche spektroskopische Parameter im Vergleich zu den Rhodium- und Iridiumstammverbindungen auf. Das ^{11}B -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt ein breites Singulett bei $\delta = -6.48 \text{ ppm}$ ($\Delta\nu_{1/2} = 163 \text{ Hz}$) und die hydridischen Wasserstoffatome sind mit $\delta = -0.23 \text{ ppm}$ im Vergleich zu den anderen Gruppe-9-Komplexen relativ stark hochfeldverschoben. Die Schwingung der $\text{B}\text{--}\text{H}$ -Bande befindet sich bei 2266 cm^{-1} und unterscheidet sich kaum von den entsprechenden Schwingungsfrequenzen der anderen Komplexe. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer

CH_2Cl_2 -Lösung der Verbindung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden, die Molekülstruktur der Verbindung (monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/n$) ist zusammen mit der Überlagerung mit der quantenchemisch auf BP86/SV(P)-Niveau berechneten Struktur in Abbildung 2.30 gezeigt. Die

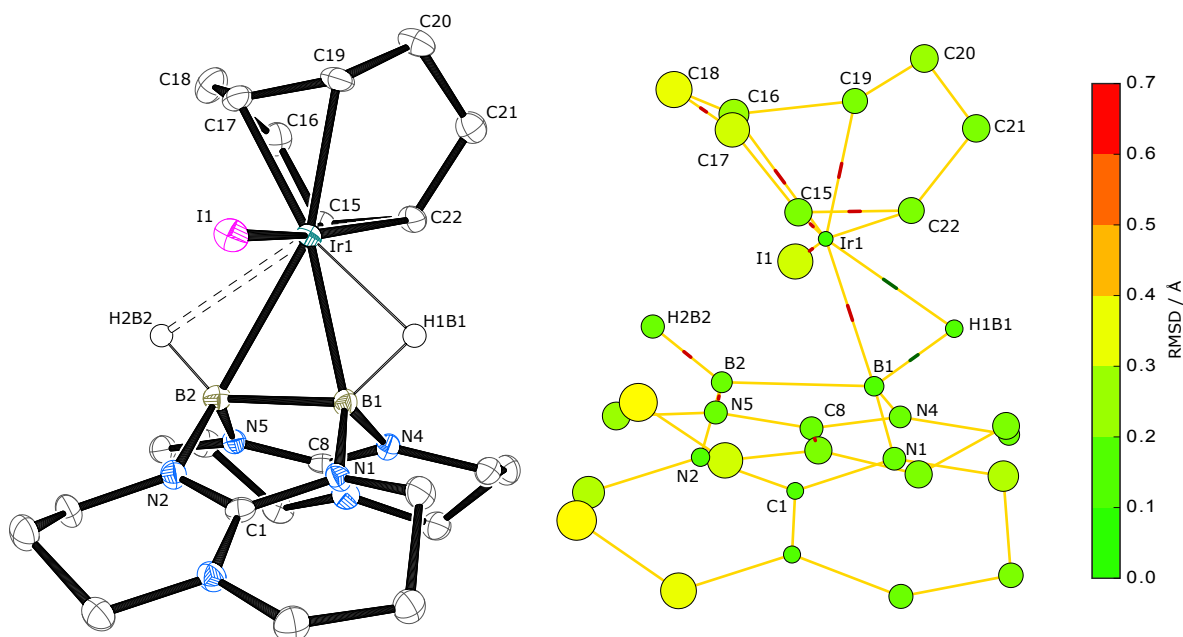


Abbildung 2.30. Molekülstruktur von $[\text{Ir}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ im Kristall (links). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kokristallisierende Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$): $\text{Ir1}\cdots\text{B1}$ 2.289(3), $\text{Ir1}\cdots\text{B2}$ 2.572(3), $\text{Ir1}-\text{I1}$ 2.715(1), $\text{Ir1}-\text{C15}$ 2.140(2), $\text{Ir1}-\text{C22}$ 2.128(3), $\text{Ir1}-\text{C18}$ 2.105(3), $\text{Ir1}-\text{C19}$ 2.109(3), $\text{B1}-\text{B2}$ 1.814(4), $\text{N1}-\text{B1}$ 1.537(4), $\text{N2}-\text{B2}$ 1.553(4), $\text{N4}-\text{B1}$ 1.546(4), $\text{N5}-\text{B2}$ 1.548(4), $\text{N1}-\text{C1}$ 1.341(3), $\text{N2}-\text{C1}$ 1.339(3), $\text{N3}-\text{C1}$ 1.354(3), $\text{N4}-\text{C8}$ 1.342(3), $\text{N5}-\text{C8}$ 1.340(3), $\text{N6}-\text{C8}$ 1.356(3); $\text{B1}-\text{Ir1}-\text{B2}$ 43.3(1), $\text{N1}-\text{B1}-\text{N4}$ 114.7(2), $\text{N2}-\text{B2}-\text{N5}$ 113.6(2). Optimale geometrische Überlagerung (RMSD = 0.201 \AA) der experimentellen mit der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Struktur (rechts).

strukturellen Parameter unterscheiden sich nur geringfügig von denen der anderen Rhodium- und Iridium-Komplexe. Die $\text{Ir}\cdots\text{B}$ -Abstände betragen 2.289(3) \AA bzw. 2.572(3) \AA , was vergleichbar mit den entsprechenden Abständen im $[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex und in Einklang mit den Ergebnissen der quantenchemischen Untersuchungen ist. Der $\text{B}-\text{B}$ -Bindungsabstand liegt mit 1.814(4) \AA ebenfalls im Bereich der meisten Gruppe-9-Koordinationsverbindungen. Die theoretisch berechneten $\text{B}-\text{H}$ -Bindungslängen betragen 1.244 \AA für die kürzere und 1.303 \AA für die längere der beiden Bindungen. Die Wahl des Halogenids zeigt auf Basis von strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen somit nur geringe Auswirkungen auf die Wechselwirkung zwischen $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und dem Übergangsmetallfragment, wobei in den Rhodiumverbindungen grundsätzlich eine etwas geringere Aktivierung von $\text{B}-\text{B}$ - und $\text{B}-\text{H}$ -Bindungen festzustellen ist.

In allen berichteten Rhodium- und Iridiumkomplexen liegen leichte Unterschiede in der Ausprägung der asymmetrischen Anordnung der Übergangsmetallfragmente in Bezug zur B_2H_2 -Einheit des $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ vor, weshalb die Abweichungen der $[\text{MH}_2\text{B}_2]$ -Teilstrukturen von den idealisierten Strukturen, in der die Metallatome eine symmetrische Anordnung zur B_2H_2 -Einheit einnehmen

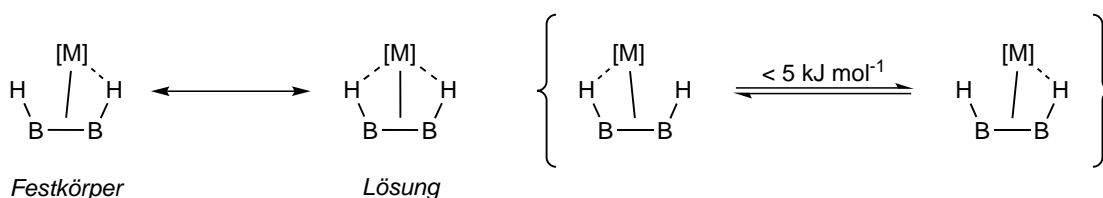
genauer untersucht wurden. Wie in Schema 2.27 gezeigt, wurden hierzu die Atomkoordinaten der $[\text{MH}_2\text{B}_2]$ -Fragmente auf C_2 -Symmetrie idealisiert und anschließend die mittleren quadratischen Abweichungen zwischen den unsymmetrischen und den symmetrischen Teilstrukturen berechnet. Die RMSD-Werte zeigen, dass in den Rhodiumverbindungen eine symmetrischere An-



Schema 2.27. Zur Bestimmung der Abweichung von der experimentell bestimmten bzw. quantenchemisch berechneten zur idealen Orientierung des Metallzentrums durchgeführte Symmetrisierung der $[\text{MH}_2\text{B}_2]$ -Fragmente für die fünf Atome. Die als Symmetrieelement verwendete C_2 -Achse verläuft durch das Metallatom und den Mittelpunkt der B–B-Bindung.

ordnung des Metallatoms zur B_2H_2 -Einheit eingenommen wird (mit Abweichungen von 0.071 Å, 0.063 Å und 0.080 Å für die $[\text{RhCl}(\text{cod})]$ -, $[\text{RhI}(\text{cod})]$ - und $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})]$ -Fragmente) als in den Iridium-Komplexen, in denen die Abweichungen 0.123 Å, 0.161 Å und 0.135 Å für die $[\text{IrCl}(\text{cod})]$ -, $[\text{IrCl}(\text{dbcot})]$ - und $[\text{IrI}(\text{cod})]$ -Fragmente betragen. Hierbei ist kein systematischer Einfluss des Anions auf die Orientierung der Metallatome zu erkennen, was in Einklang mit der analogen Analyse der auf BP86/SV(P)-Niveau optimierten Strukturen ist.⁸⁶

Die im Zuge der Koordinationschemie von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in Verbindungen mit Gruppe-9-Olefin-Komplexen, in denen die Metalle in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegen,^[375] beobachteten Eigenschaften sind zur Übersicht in Schema 2.28 zusammengefasst. Die im Festkörper und in



Schema 2.28. Zusammenfassung der Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung der $[\text{MX}(\text{L})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Rh}$ oder Ir ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br oder NCS ; $\text{L} = \text{cod}$ oder dbcot) in Bezug auf die Struktur der Verbindungen im Festkörper bzw. in der Gasphase (links) und in Lösung (rechts). Die beobachteten Strukturen in Lösung lassen sich am Besten durch einen niederenergetischen Austauschprozess zwischen den beiden B–H-Bindungen des basenstabilisierten Diborans erklären.

quantenchemischen Untersuchungen in der Gasphase bestimmten Molekülstrukturen zeigen symmetrisches Verhalten in Lösung, was sich durch ein schnelles Wechseln der Übergangsmetallfragmente zwischen den beiden B–H-Bindungen des basenstabilisierten Diboranliganden erklären lässt. Die dargestellten Verbindungen der Gruppe-9-Übergangsmetalle unterscheiden sich spektroskopisch und strukturell deutlich von den Carbonylkomplexen der Gruppe-6-Übergangsmetalle,

^[375] P. Karen, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 4798–4809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4716–4726.

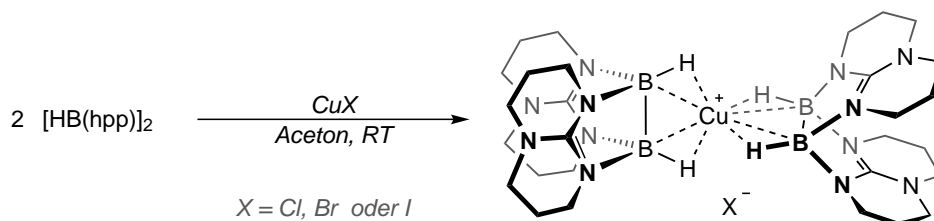
⁸⁶ Die entsprechenden Abweichungen betragen in den optimierten Strukturen für die angegebenen Fragmente: 0.116 Å ($[\text{RhCl}(\text{cod})]$), 0.107 Å ($[\text{RhI}(\text{cod})]$), 0.109 Å ($[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})]$), 0.142 Å ($[\text{IrCl}(\text{cod})]$), 0.130 Å ($[\text{IrCl}(\text{dbcot})]$), 0.144 Å ($[\text{IrI}(\text{cod})]$).

weshalb sich die Frage stellt, ob und weshalb $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in verschiedenen Koordinationsmodi als Ligand in Koordinationsverbindungen wirken kann. Die Bindungsverhältnisse zwischen Diboranligand und den Übergangsmetallfragmenten werden daher in Abschnitt 2.3 erneut aufgegriffen und auf Basis von experimentellen und quantenchemischen Untersuchungen diskutiert.

2.2.3 Umsetzungen mit Cu(I)-Verbindungen und weitere Syntheseveruche

Synthese homoleptischer Cu(I)-Komplexe

Durch eine Umsetzung des doppelt-basenstabilisierten Diborans mit verschiedenen CuX -Salzen⁸⁷ im Verhältnis 2:1 bilden sich, wie in Schema 2.29 gezeigt, die homoleptischen Cu^{I} -Komplexe $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I). Die Reaktion erfolgt analog zu den von Shimoi und Mitarbeitern beschriebenen $[\text{Cu}\{\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2\}_2]\text{X}$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}$ oder I).^[205] Wie die



Schema 2.29. Synthese der homoleptischen Cu^{I} -Komplexe $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{X}$ aus $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I) im Verhältnis 2:1 in Aceton bei Raumtemperatur.

literaturbekannten Verbindungen, sind auch die Cu^{I} -Komplexe des $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ vergleichsweise instabil und zerfallen unter Bildung von elementarem Kupfer, wobei die Stabilität auf Basis von ^{11}B -NMR-Untersuchungen in der Reihenfolge $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ abnimmt. Aus diesen Gründen erfolgte die Synthese der Komplexe unter Ausschluss von Licht bei möglichst kurzen Reaktionszeiten. Die Stabilität der Verbindungen ist des Weiteren vom verwendeten Lösungsmittel abhängig, wobei in CH_2Cl_2 und CH_3CN bereits nach wenigen Minuten größere Mengen an elementarem Kupfer gebildet werden. Unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel lassen sich die Zielverbindungen als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten von 67 %, 81 % und 85 % ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I), nach Zugabe von Et_2O zu einer konzentrierten $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{X}$ -Lösung, anschließender Filtration und Trocknung unter vermindertem Druck, isolieren. Die erfolgreiche Synthese der drei Komplexe wird durch massenspektrometrische Untersuchungen (FD-Ionisationsmodus, in Abbildung 2.31 für $\text{X} = \text{Cl}$ gezeigt) bestätigt, wobei das charakteristische Signal des $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ -Kations bei $m/z = 663.2$ für alle drei Komplexe zu finden ist. Die drei Komplexe wurden mit Ausnahme von Kristallstrukturanalysen vollständig charakterisiert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt jeweils ein breites Singlettsignal bei $\delta = -10.31$ ppm ($\text{X} = \text{I}$, $\Delta\nu_{1/2} = 211$ Hz in CD_2Cl_2) auf, das im Vergleich zum freien Diboranliganden ins Hochfeld verschoben ist und durch Protonenkopplung schärfer wird.⁸⁸ Die chemische Verschiebung der Boratome ist dabei in sehr guter Übereinstimmung mit der auf BP86/SV(P)-Niveau berechneten isotropischen Abschirmungskonstanten, welche in Bezug auf die chemische Verschiebung von BF_3 in der Gasphase

⁸⁷ Ein Teil der in diesem Unterabschnitt beschriebenen Ergebnisse wurde bereits in während meiner Masterarbeit an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2011) begonnen und im Zuge der Promotion weitergeführt und vertieft.

⁸⁸ Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen des Bromid- und Chloridkomplexes betragen $\delta = -10.02$ ppm und $\delta = -10.01$ ppm. Weitere analytische Daten sind in Abschnitt 4.3.6 angegeben.

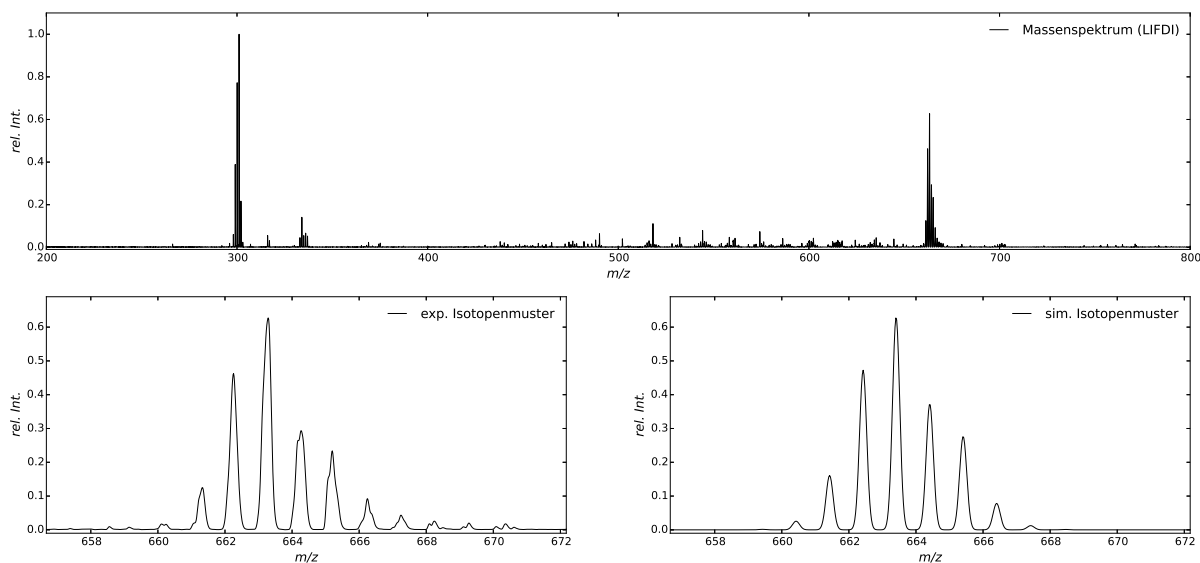


Abbildung 2.31. LIFDI-Massenspektrum einer verdünnten CH_2Cl_2 -Lösung von $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{Cl}$ (oben) im Bereich von $m/z = 200$ - 800 , sowie experimentelles (unten links) und simuliertes (unten rechts) Isotopenmuster des $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ -Kations.

eine Verschiebung von $\delta = -10.99$ ppm voraussagt.^[376] Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum liegen drei Multiplettsignale zwischen $\delta = 3.35$ - 3.20 ppm, $\delta = 3.19$ - 3.01 ppm und $\delta = 2.05$ - 1.78 ppm für die CH_2 -Gruppen der hpp-Ringe vor, die im Vergleich zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ leicht tieffeldverschoben sind. Das Signal der hydridischen Wasserstoffatome kann aufgrund einer Überlagerung mit dem erstgenannten Signal nicht exakt bestimmt werden und ihre chemische Verschiebung beträgt ungefähr $\delta \approx 3.30$ ppm. Dieses ist somit relativ zum freien Diboranliganden im Gegensatz zu den $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W) tieffeldverschoben, was ebenfalls in den in der Arbeitsgruppe dargestellten ZnX_2 -Komplexen⁸⁹ der Fall ist.^[377] Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bleiben im Zuge der Komplexbildung nahezu unverändert. Quantenchemische Untersuchungen auf BP86/SV(P)-Niveau zeigen, dass für das $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ -Kation eine D_{2d} -symmetrische Minimumstruktur vorliegt, in der das Cu^I -Zentrum tetraedrisch durch die B_2H_2 -Einheiten von zwei Diboranmolekülen koordiniert ist.⁹⁰ Die B–B-Abstände betragen 1.801 \AA und sind gegenüber dem freien Diboran aufgeweitet.⁹¹ Die B–H-Bindungen sind durch die Koordination leicht auf 1.274 \AA verlängert und der $\text{Cu}\cdots\text{B}$ -Abstand liegt mit 2.164 \AA dicht am experimentellen $\text{Cu}\cdots\text{B}$ -Abstand von $2.180(10) \text{ \AA}$ in $[\text{Cu}\{\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3\}_2\}_2]\text{I}$. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen wurden durch IR-Messungen von KBr-Presslingen der Koordinationsverbindungen durchgeführt. Die vier Normalschwingungen der B–H-Bindungen

^[376] C. D. Good, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1162–1166.

^[377] A. Wagner *et al.*, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5277–5279.

⁸⁹ Die chemischen Verschiebungen der hydridischen Wasserstoffatome in den Zn-Komplexen betragen in CD_2Cl_2 $\delta = 3.36$ ppm, $\delta = 3.35$ ppm und $\delta = 3.32$ ppm für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und Me .

⁹⁰ Wie bei den Carbonylkomplexen und den Koordinationsverbindungen des Rhodiums und Iridiums lässt sich keine signifikante Funktional- bzw. Basissatzabhängigkeit für die strukturellen Eigenschaften feststellen, weshalb die strukturellen Parameter auf BP86/SV(P)-Niveau diskutiert werden.

⁹¹ Die entsprechenden Abstände in $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ auf BP86/SV(P)-Niveau betragen 1.760 \AA (B–B) und 1.247 \AA (B–H).

sollten, unter Annahme von D_{2d} -Symmetrie, nach den irreduziblen Darstellungen A_1 , B_2 und E transformieren, wobei die totalsymmetrische Schwingung IR-verboden ist. Die intensivste B–H-Schwingungsbande von [Cu{HB(hpp)}₂]₂I liegt bei 2153 cm⁻¹ und somit dicht bei den quantenchemisch auf BP86/TZVPP-Niveau berechneten Frequenzen, welche $\nu(B_2) = 2143$ cm⁻¹ und $\nu(E) = 2140$ cm⁻¹ betragen. Neben diesen Banden finden sich noch sieben weitere Schwingungsbanden im Bereich bis hin zu 2018 cm⁻¹, was eine eindeutige Zuordnung für die Verbindung [Cu{HB(hpp)}₂]₂I erschwert. Nichtsdestotrotz liegen alle Banden im Bereich literaturbekannter σ_{BH} -Kupferkomplexe oder von Kupferhydriden.^[378–381] Die zu hohe Anzahl an Banden lässt sich vermutlich auf Zersetzungsprodukte zurückführen, weshalb auf den Versuch einer eindeutigen Zuweisung verzichtet wurde.⁹² Die B–H-Banden sind im Vergleich zum freien Diboran ($\nu_{BH} = 2272$ cm⁻¹) um ca. 100 cm⁻¹ rotverschoben, was verglichen mit den Carbonylkomplexen auf eine mittelstarke B–H-Aktivierung im Zuge der Koordination von Cu⁺ an [HB(hpp)]₂ hindeutet. Aufgrund der erwähnten geringen Stabilität der Verbindungen als Feststoff und in Lösung konnten keine geeigneten Kristalle für eine Strukturanalyse erhalten werden.⁹³ Die Instabilität spiegelt sich auch in den Abweichungen der durchgeführten Elementaranalysen wieder, wobei sich analog zu den NMR-Untersuchungen die Stabilitätsreihenfolge I > Br > Cl abzeichnet. Dieser Trend deutet darauf hin, dass die Größe des Anions bzw. die ausbleibende Wechselwirkung von Kation und Anion für die Stabilität entscheidend ist. Daher wurde versucht durch den Einsatz schwächer koordinierender Anionen einen für eine Kristallstrukturanalyse hinreichend stabilen Kupferkomplex zu erhalten. Versuche mit [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [OTf]⁻ und [BAr₄^F]⁻ als Gegenionen führten jedoch ebenfalls nicht zu ausreichend stabilen Verbindungen, weshalb die Experimente zu den Cu^I-Verbindungen an dieser Stelle nicht weiter vertieft wurden.

Umsetzungen mit Magnesium- und Goldverbindungen

Durch ihre d¹⁰-Elektronenkonfiguration bedingt, verhalten sich Zink(II)-Verbindungen häufig sehr ähnlich zu den Erdalkaliverbindungen des Magnesiums. Motiviert durch die in der Arbeitsgruppe synthetisierten ZnX₂-Komplexe (X = Cl, Br oder Me) des [HB(hpp)]₂ und den in der Literatur bekannten Magnesiumkomplexen, in denen Mg durch höhere Borate koordiniert wird, wurde versucht [MgX₂{HB(hpp)}₂]-Verbindungen mit verschiedenen Halogeniden

^[378] R. S. Ram *et al.*, *J. Mol. Spec.* **1985**, *113*, 269–274.

^[379] S. J. Lippard, K. M. Melmed, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2755–2762.

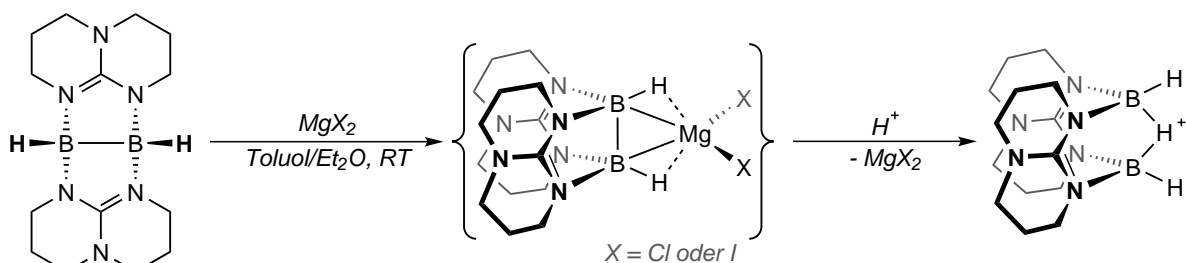
^[380] M. Mangion *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 754–755.

^[381] R. M. Kabbani *et al.*, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3748–3750.

⁹² Aufgrund der Instabilität der Kupferkomplexe sind die IR-Spektren von allen Verbindungen durch weitere Borwasserstoffverbindungen verunreinigt, weshalb eine genaue Zuordnung der B–H-Banden nicht möglich ist. Die IR-Daten für alle drei Komplexe sind in Abschnitt 4.3.6 angegeben. Die in Ref. [205] angegebenen IR-Daten betragen 2340 cm⁻¹ und 1938 cm⁻¹ für die terminale B–H-Schwingung der nicht-koordinierenden B–H-Bindung und die B–H-Bande der an das Metallion koordinierenden Bindung.

⁹³ Alle Kristallisationsversuche in verschiedenen Lösungsmittelgemischen (CH₂Cl₂, Aceton, CHCl₃, MeOH, DMSO, Petrolether (40/60), Et₂O, THF und Toluol), durch Diffusion und bei verschiedenen Temperaturen (RT bis –80 °C) führen ausschließlich zur Bildung von elementarem Kupfer oder anderen nicht eindeutig identifizierbaren Niederschlägen.

darzustellen.^[382,383] Zu den Zn-Komplexen analoge Umsetzungen des basenstabilisierten Diborans mit MgI_2 und MgCl_2 in Toluol und Et_2O (linke Reaktion in Schema 2.30) deuten auf die Bildung dieser Verbindungen hin, da sich neue breite Singulettssignale im ^{11}B -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) im Bereich um $\delta = -7$ ppm finden. Die Lage der Signale ist erwartungsgemäß der che-



Schema 2.30. Synthese von $[\text{MgX}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ aus $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und MgX_2 ($X = \text{Cl}$ oder I) und dessen anschließende Protonierung durch die verwendeten Lösungsmittel.

mischen Verschiebung des ZnCl_2 -Komplexes ($\delta = -8.61$ ppm in CD_2Cl_2) sehr ähnlich, jedoch ist im Vergleich zu den d^{10} -Übergangsmetallverbindungen in CD_2Cl_2 , d_8 -Toluol und $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ in allen Fällen zusätzlich die protonierte Diboranspezies $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ zu beobachten. Diese liegt im Vergleich zum erwarteten Produkt im ungefähren Intensitätsverhältnis von 1:1 vor und lässt sich nicht von den Koordinationsverbindungen abtrennen. Massenspektrometrische Untersuchungen (FD-Ionisationsmodus) zeigen jedoch keine Signale, welche auf eine erfolgreiche Komplexbildung hindeuten. Dies lässt sich eventuell auf eine schwache Bindung zwischen Ligand und Metall zurückführen, die im Zuge der Ionisation gebrochen wird. Quantenchemische Untersuchungen auf BP86-D3/TZVPP//BP86/TZVPP-Niveau zeigen, dass die berechneten freien Dissoziationsenthalpien ($\Delta_{\text{diss}}G^\circ$) für die in Schema 2.31 gezeigten Reaktionen mit $+138.0$ kJ mol^{-1} und $+153.8$ kJ mol^{-1} für $[\text{ZnCl}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ und $[\text{MgCl}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ vergleichbar sind und somit keine direkte Erklärung für die hohe Instabilität des Magnesiumkomplexes liefern.⁹⁴



Schema 2.31. Dissoziation der Koordinationsverbindungen $[\text{MCl}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ ($M = \text{Mg}$ oder Zn) zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und den entsprechenden Metallchloriden.

Da im Rahmen der theoretischen Untersuchung Lösungsmittelleffekte oder Nebenreaktionen (Hydrolyse der Komplexe, etc.) nicht untersucht wurden, lässt sich die Ursache der Bildung des $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ -Kations nicht eindeutig klären. Vermutlich ist bei relativ schwach an $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ gebundenen Übergangsmetallfragmenten die Protonierung der B–B-Bindung ther-

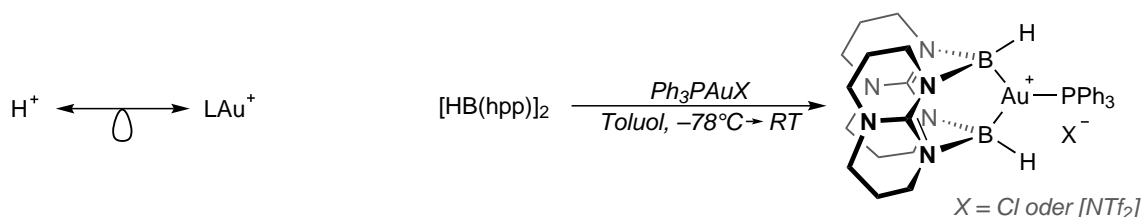
^[382] R. Černý *et al.*, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5867–5869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5765–5767.

^[383] D. J. Liprot *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8508–8515.

⁹⁴ Ohne Berücksichtigung von Dispersionseffekten betragen die freien Dissoziationsenthalpien $+92.1$ kJ mol^{-1} ($M = \text{Zn}$) und $+115.0$ kJ mol^{-1} ($M = \text{Mg}$).

modynamisch begünstigt, was eine Nebenreaktion darstellt, die häufig in Konkurrenz zu den gewünschten Umsetzungen abläuft.

Die Reaktion von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit HCl oder anderen Säuren führt hierbei zur Protonierung des doppelt-basenstabilisierten Diborans unter Bildung eines doppelt-basenstabilisierten B_2H_5^+ -Kations.^[157,248] Da sich H^+ und Au^+ in Isolobalbeziehung zueinander befinden, sollte Au^+ ein geeignetes Metallfragment darstellen, welches vom Diboranliganden koordiniert werden kann.^[384] Als mögliche Au^I -Quellen wurden Ph_3PAuCl und $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{NTf}_2$ gewählt und, wie in Schema 2.32 gezeigt, mit $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in Toluol bei -78°C umgesetzt. Beim Erwärmen der



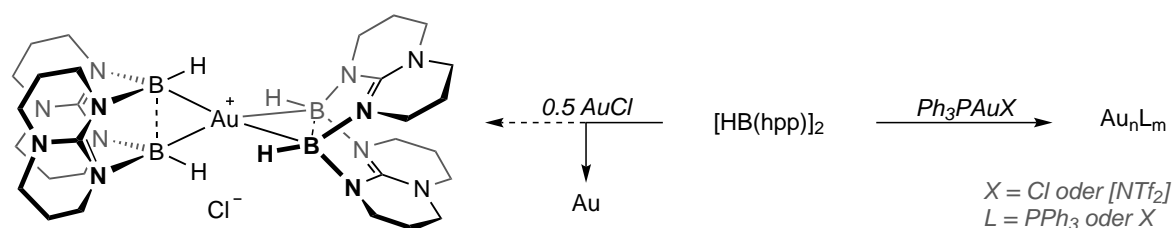
Schema 2.32. Durch die Isolobalbeziehung von H^+ und LAu^+ (links) motivierter Syntheseversuch von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]\text{X}$ (rechts, $\text{X} = \text{Cl}$ oder NTf_2).

Lösung auf Raumtemperatur zeigt sich die sofortige Bildung eines violetten Feststoffes, welcher in Toluol unlöslich und instabil in allen gängigen Lösungsmitteln unter Zerfall zu elementarem Gold ist. Ein in CD_2Cl_2 aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei -3.98 ppm mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 115 Hz. Die Größe der Kopplungskonstante⁹⁵ und die Tatsache, dass diese im NMR-Spektrum gut aufgelöst ist, deutet auf die Insertion einer Au^+ -Spezies in die B–B-Bindung hin. Allerdings finden sich im ^{31}P -NMR-Spektrum keine Signale, welche auf eine Koordination von PPh_3 an das Goldzentrum hindeuten. Vielmehr findet sich ausschließlich freies PPh_3 in Lösung. Massenspektrometrische Untersuchungen als Feststoff und in Lösung liefern keine Hinweise auf die Bildung einer Koordinationsverbindung und die Schwingungsbanden der B–H-Bindungen, welche mittels IR-Spektroskopie bei 2313 cm^{-1} , 2305 cm^{-1} und 2270 cm^{-1} gefunden wurden, lassen ebenfalls keinen eindeutigen Schluss auf das mögliche Reaktionsprodukt zu. Da auf Basis der experimentellen Daten keine genaue Aufklärung der Reaktionsprodukte erfolgen konnte, wurden quantenchemische Untersuchungen auf BP86/TZVP-Niveau durchgeführt. Die daraus erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass sowohl das $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ -Kation, als auch die Neutralverbindung $[\text{AuCl}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ keine Minimumstrukturen darstellen und somit als Syntheseprodukte unwahrscheinlich sind. Die beim Erwärmen der Reaktionslösung beobachtete violette Farbe deutet vielmehr auf die (partielle) Reduktion der eingesetzten Au^I -Verbindungen und das Vorliegen von Clusterverbindungen hin. Je nach Anzahl der Au-Atome und Struktur des Clusters weisen solche Verbindungen typische Farben zwischen rot und schwarz

^[384] H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2012**, *31*, 2507–2522.

⁹⁵ Die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante ist nahezu identisch zu dem entsprechenden Wert in der Verbindung $[\text{S}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ ($^1J_{\text{BH}} = 114$ Hz, [162]), in welcher elementarer Schwefel oxidativ in die B–B-Bindung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ insertiert ist.

auf.^[385–389] Untersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie zeigen keine Indizien für die Bildung von elementarem Gold. Da eine mögliche Clusterbildung in Abwesenheit von zusätzlichen koordinierenden Liganden wie PPh_3 unterdrückt werden könnte, wurde in Analogie zur Synthese der Cu^I -Komplexe $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit AuCl im Verhältnis 2:1 (siehe Schema 2.33) in Dichlormethan umgesetzt. Die sofortige Schwarzfärbung der Lösung deutet jedoch erneut auf die Reduktion von Au^I hin und im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigen sich neben dem protonierten Diboran weitere Signale geringer Intensität, die keinen definierten Verbindungen zugeordnet werden können. Die Strukturoptimierung des $[\text{Au}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ -Kations auf BP86/TZVP-Niveau zeigt, dass in



Schema 2.33. In Analogie zu den Cu^I -Komplexen versuchte Darstellung von $[\text{Au}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{Cl}$ und beobachtete Reduktion der Au^I -Verbindungen durch $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ zu elementarem Gold bzw. Goldclustern.

Analogie zum leichteren Cu^+ -Homologen eine D_{2d} -symmetrische Minimumstruktur vorliegt, in der das Au^+ -Zentrum tetraedrisch koordiniert ist. Im Vergleich zu der berechneten Struktur von $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ ist jedoch die B–B-Bindung mit 1.990 Å gegenüber dem freien Liganden sehr stark aufgeweitet, was für eine oxidative Insertion von Au^+ in die B–B-Bindung spricht. Die berechneten Schwingungsfrequenzen liegen bei $\nu(\text{E}) = 2285 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{B}_2) = 2290 \text{ cm}^{-1}$, was in guter Übereinstimmung mit dem aufgenommenen IR-Spektrum des Feststoffs der Umsetzung in Toluol ist. Aufgrund der Instabilität der Verbindungen konnte jedoch keine aussagekräftige Zusammensetzung durch Elementaranalysen bestimmt werden. Die wenigen analytischen Daten für die Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{NTf}_2$ mit $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ deuten jedoch auf die Bildung des $[\text{Au}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ -Kations oder eine ähnliche Verbindung in einem ersten Reaktionsschritt hin. Bei Raumtemperatur reagieren diese anschließend zu Clusterverbindungen oder unter Zersetzung des Diborans und Bildung von elementarem Gold weiter. Die Reduktion der eingesetzten Metallvorläuferverbindungen durch das basenstabilisierte Diboran zeigt sich somit auch bei der angestrebten Synthese von Goldkomplexen als limitierender Faktor in der Koordinationschemie von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$.

^[385] K. Konishi, *Struct. Bonding* **2014**, 161, 49–86.

^[386] V. G. Albano *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1210–1211.

^[387] F. Cariati, L. Naldini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2286–2287.

^[388] M. Manassero *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 385–386.

^[389] G. Schmid *et al.*, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3634–3642.

2.3 Bindungsverhältnisse in Metallkomplexen basenstabilisierter Diborane

Motiviert durch die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen sich erheblich voneinander unterscheidenden strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der synthetisierten Koordinationsverbindungen der Gruppe-6- und Gruppe-9-Metalle wurde versucht, die grundlegenden Wechselwirkungen zwischen dem doppelt-basenstabilisierten Diboran $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und den Übergangsmetallfragmenten durch einen kombinierten Ansatz aus experimentellen Parametern und quantenchemischen Methoden systematisch zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, welche im Folgenden vorgestellt werden, sollten sich hierbei auf andere ähnliche Diboransysteme übertragen lassen.

2.3.1 Spektroskopische Parameter und qualitative Molekülorbitaltheorie

Spektroskopische Größen zur Bindungscharakterisierung

In den Koordinationsverbindungen basenstabilisierter Diborane, welche unter anderem die Verbindungen $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PMe}_3]_2$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit einschließen, erfolgt die Wechselwirkung zwischen den Liganden und den Übergangsmetallfragmenten ausschließlich über die B_2H_4 - und B_2H_2 -Einheiten, welche im Folgenden als B_2H_x -Fragment zusammengefasst werden. Der erste Schritt in der Untersuchung verschiedener Arten von chemischen Wechselwirkungen ist die Bestimmung geeigneter experimenteller Parameter, welche die Grundlage aller Überlegungen bilden.

Die spektroskopischen Parameter, welche für eine Untersuchung der Wechselwirkung herangezogen werden können, sind auf Seiten der NMR-Spektroskopie die chemischen Verschiebungen der Bor- und Wasserstoffatome und, sofern verfügbar, die des Übergangsmetallatoms und seiner zusätzlich gebundenen Coliganden (L). Des Weiteren sind die skalaren $^1J_{\text{BH}}$, $^1J_{\text{BB}}$, $^1J_{\text{MH}}$ und $^1J_{\text{ML}}$ -Kopplungskonstanten von großer Bedeutung für eine Beurteilung der elektronischen Veränderungen der B_2H_x -Einheit im Zuge der Komplexbildung. Diese sind jedoch in vielen Fällen nicht experimentell zugänglich, da die koordinierten Übergangsmetalle häufig NMR-inaktiv sind und $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstanten im Regelfall nur bei höhersymmetrischen Verbindungen hinreichend gut aufgelöst sind. Bedingt durch die Quadrupolrelaxation des ^{11}B -Kerns bei Raumtemperatur und die großen Linienbreiten können die Kopplungen häufig nicht bestimmt werden. Aus diesen Gründen muss in solchen Fällen, wie für $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, auf VT-NMR-Experimente bei höheren Temperaturen zurückgegriffen werden, wobei die Größe der $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplung durch eine Simulation an das ^{11}B -VT-NMR-Signal⁹⁶ bestimmt

⁹⁶ Für Signalanpassungen bei Raumtemperatur sind häufig mehrere Kombinationen von Fitparametern, die zu ähnlichen guten Ergebnissen führen möglich, was eine zuverlässige Bestimmung der Kopplungskonstanten verhindert.

werden kann. In vielen Koordinationsverbindungen ist dieses Vorgehen nicht möglich, da die Komplexe bei höheren Temperaturen nicht stabil sind oder Reaktionen mit dem verwendeten Lösungsmittel eingehen. Die Bestimmung von $^1J_{BB}$ -Kopplungskonstanten ist auf der anderen Seite experimentell wesentlich schwieriger und kann die Durchführung von Festkörper-NMR-Experimenten erfordern.^[104] Neben der NMR-Spektroskopie sind schwingungsspektroskopische Untersuchungen durch IR- und Raman-Experimente ein wichtiges Instrument zur Aufklärung von Bindungswechselwirkungen. Die Oszillationen von sich im Molekül befindenden terminalen B–H-Bindungen liegen hierbei in einem Energiebereich ($1900\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$), in dem häufig keine weiteren Schwingungsbanden auftreten, weshalb keine oder nur sehr schwache Kopplungen mit anderen Schwingungsbanden vorliegen und der Charakter der ν_{BH} -Bande somit direkt die elektronischen Eigenschaften der B–H-Bindung wiedergibt. Schwieriger ist die Untersuchung von B–B-Schwingungen, da sich diese typischerweise im Energiebereich zwischen $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ befinden und in der Regel mit anderen Schwingungen gekoppelt sind.^[103,106,390,391] Auf Basis von Schwingungsfrequenzen und Molekülstrukturen können die Kraftkonstanten der B–H- und B–B-Bindungen bzw. deren Änderungen im Zuge der Koordination berechnet werden, die sehr aussagekräftig in Bezug auf die Bindungssituation im Komplex sind. Diese lassen sich jedoch nicht direkt aus den beobachteten Frequenzen berechnen, welche das Ergebnis komplexer Molekularbewegungen sind. Die Durchführung einer Normalkoordinatenanalyse, welche die Bestimmung von Kraftkonstanten für einzelne Bindungen erlaubt, ist allerdings für größere Moleküle⁹⁷ mit vielen Schwingungsfrequenzen unpraktikabel.^[392] Ein weiteres Problem entsteht dadurch, dass je nach Verwendung starrer bzw. relaxierter Kraftkonstanten unterschiedliche Ergebnisse, im Besonderen in Bezug auf die Kopplungen zwischen verschiedenen Schwingungen erhalten werden können.^[105,393–395]

Als strukturelle Parameter sind die B–B- und B–H-Bindungslängen interessant, die sich im Zuge der Koordination von Übergangsmetallfragmenten verkürzen oder verlängern können und somit ebenfalls die Stärke und Art der Wechselwirkung widerspiegeln. Da sich die Positionen von Wasserstoffatomen mittels Röntgendiffraktometrie nicht exakt bestimmen lassen,⁹⁸ muss eine Diskussion der B–H-Bindungslängen auf Basis von Elektronen- bzw. Neutronenbeugungsexperimenten oder quantenchemischen Untersuchungen erfolgen.

Aufgrund der Ähnlichkeit der strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der verschie-

^[390] J. R. Durig *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5339–5343.

^[391] J. L. Doménech *et al.*, *J. Mol. Spec.* **1999**, *195*, 185–188.

^[392] E. B. Wilson *et al.*, *Molecular Vibrations*, Dover, **1955**.

^[393] P. A. Vicharelli, *Spectrosc. Lett.* **1979**, *12*, 281–286.

^[394] J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6045–6047.

^[395] K. Brandhorst, J. Grunenberg, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1151–1156.

⁹⁷ Für nicht-lineare Moleküle mit $3N-6$ Schwingungsfrequenzen ist die Definition von $3N-6$ Normalkoordinaten in Form von Bindungslängen, -winkeln und Torsionswinkeln erforderlich. Für $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ wären hierbei bereits 138 Normalkoordinaten zu definieren.

⁹⁸ Da Wasserstoffatome keine an chemischen Bindungen unbeteiligten Kernelektronen besitzen, sind die Maxima ihrer Elektronendichten immer in Richtung des Bindungspartners verschoben und geben daher nicht die Position des Atomkerns wieder.

denen $[M(CO)_4]$ -, $[MX(cod/dbcot)]$ - und der $[ZnX_2]$ -Verbindungen⁹⁹ innerhalb ihrer Gruppe erfolgt die Diskussion der Bindungsverhältnisse anhand einer Koordinationsverbindung stellvertretend für jeden Komplextyp. Mit Blick auf die verwendeten quantenchemischen Methoden wurden hierbei die jeweils leichteren Homologen $[Cr(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$, $[RhCl(cod)\{HB(hpp)\}_2]$ und $[ZnCl_2\{HB(hpp)\}_2]$ als Referenzverbindungen untersucht. Ausgewählte spektroskopische und strukturelle Parameter der im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Koordinationsverbindungen und die der $[ZnX_2]$ -Komplexe sind in Abbildung 2.32 zusammengefasst.¹⁰⁰ Im Zuge der Koordination verändern sich hierbei die spektroskopischen Eigenschaften von

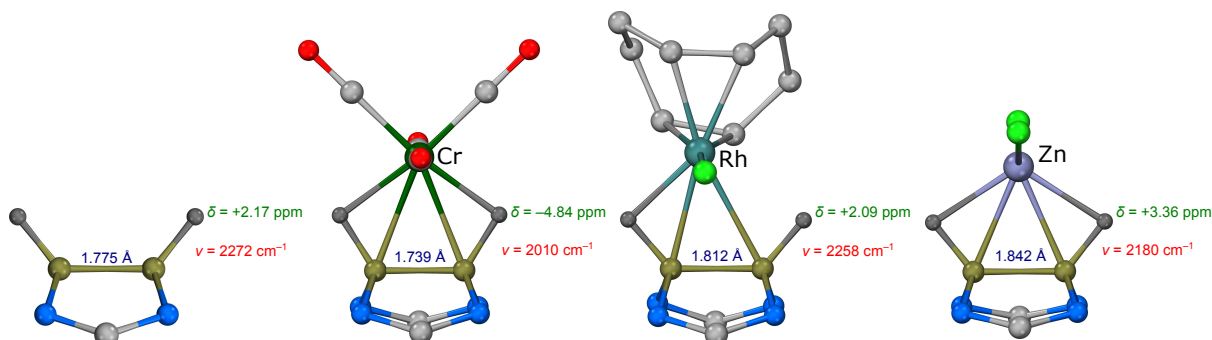


Abbildung 2.32. Änderung von spektroskopischen (IR und NMR) und strukturellen Parametern des Diboranliganden in den exemplarisch gewählten Koordinationsverbindungen im Zuge der Komplexbildung. Von links nach rechts: $[HB(hpp)]_2$, $[Cr(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$, $[RhCl(cod)\{HB(hpp)\}_2]$ und $[ZnCl_2\{HB(hpp)\}_2]$. Auf die Darstellung der Peripherie der verbrückenden Guandine und kohlenstoffgebundener Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

$[HB(hpp)]_2$ je nach koordiniertem Übergangsmetallfragment unterschiedlich. In den Übergangsmetallkomplexen der Gruppe-6-Verbindungen kommt es zu einer Verkürzung der B–B-Bindung, welche in den anderen Komplexen durch die Koordination der Übergangsmetallfragmente aufgeweitet wird. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die B–H-Bindungen in den $[M(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$ -Komplexen wesentlich stärker als in den anderen Übergangsmetallverbindungen aktiviert sind und die chemischen Verschiebungen der hydridischen Wasserstoffatome zeigen eine deutliche Hochfeldverschiebung in den Gruppe-6-Komplexen, sind jedoch in den Koordinationsverbindungen des Zinks und Kupfers ins Tieffeld verschoben. Diese sehr unterschiedlichen Eigenschaften deuten auf verschiedene Grade der Beteiligung von B–B- und B–H-Bindungen an der koordinativen Wechselwirkung hin. Die Ursache hierfür soll im Folgenden mit Hilfe quantenchemischer Untersuchungen aufgeklärt werden.

⁹⁹ Die Bindungsverhältnisse der Zinkkomplexe wurden bereits im Vorfeld basierend auf ihren Elektronendichtetopologien untersucht, welche Ref. [396] entnommen werden können.

¹⁰⁰ Ausführlichere Zusammenstellungen der spektroskopischen und strukturellen Parameter können den Tabellen im Anhang entnommen werden oder sind in Abschnitt 2.2 aufgeführt.

Grenzorbitalwechselwirkungen und Bindungsmotive

Alle als freie Liganden oder Teil eines Komplexes strukturell charakterisierte basenstabilisierte Diboranverbindungen sind in Schema 2.33 gezeigt. Sie besitzen entweder eine B_2H_4 -Einheit, welche durch zwei Lewisbasen in einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung stabilisiert wird oder im Falle des $[HB(hpp)]_2$ eine B_2H_2 -Einheit, wobei die bityclischen Guanidine formal zwei Wasserstoffatome substituieren und über das zweite Stickstoffatom die dative basenstabilisierende Wechselwirkung ausüben (durch die rechte Resonanzstruktur in Abbildung 2.33 verdeutlicht). Die Ähnlichkeit zwischen $[HB(hpp)]_2$ und den Verbindungen des Typs $[H_2B \cdot L]_2$ ($L = PMe_3$,

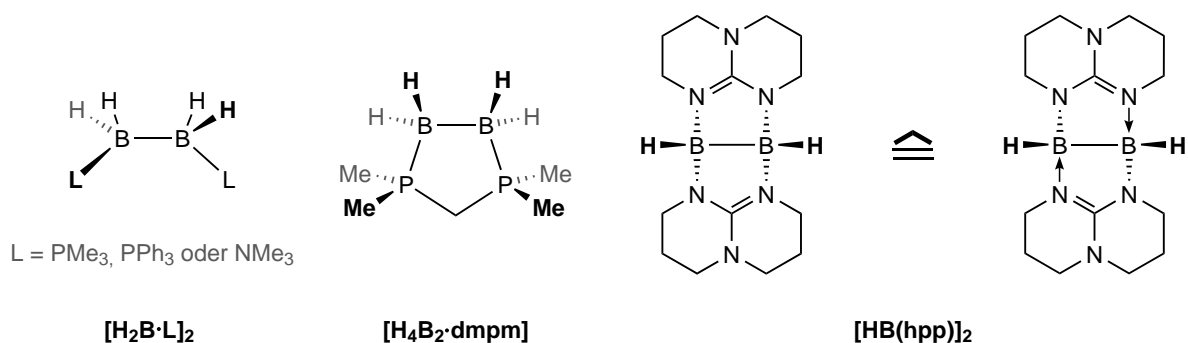


Abbildung 2.33. Literaturbekannte basenstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen, welche als freier Ligand oder Teil einer Koordinationsverbindung strukturell charakterisiert werden konnten. Für $[HB(hpp)]_2$ ist zusätzlich zu der im Hauptteil dieser Arbeit verwendeten Lewisformel eine der Resonanzstrukturen angegeben, die die Verwandtschaft zu den anderen Diboranverbindungen stärker verdeutlicht.

PPh_3 oder NMe_3) lässt sich durch das folgende Gedankenexperiment stützen. Ausgehend von $[H_2B \cdot L]_2$ werden die stabilisierenden Lewisbasen durch zwei $hppH$ -Moleküle ersetzt und das so erhaltene $[H_2B \cdot hppH]_2$ kann nun in einem zweiten Reaktionsschritt durch die Abspaltung von zwei H_2 -Molekülen in $[HB(hpp)]_2$ überführt werden. Da sich die in Schema 2.33 gezeigten Diboranverbindungen und $[H_2B \cdot hppH]_2$ isolobal zueinander verhalten, lassen sich die im Folgenden durchgeführten Untersuchungen an $[HB(hpp)]_2$ auch auf die anderen Systeme übertragen. Die auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau berechneten Grenzorbitale von $[H_2B \cdot PMe_3]_2$, $[H_2B \cdot hppH]_2$ und $[HB(hpp)]_2$ sind in Abbildung 2.34 gezeigt und belegen die Isolobalbeziehung zwischen den drei Molekülen. Aufgrund der Schwierigkeit absolute Orbitalenergien mit DFT-Methoden korrekt zu berechnen, wurde an dieser Stelle auf den SCS-MP2-Ansatz zurückgegriffen.^[397] Die drei Verbindungen weisen ähnliche HOMO-LUMO-Abstände und vergleichbare Orbitalenergien auf, welche sich relativ zueinander um weniger als 1 eV unterscheiden. Das B_2H_x -Fragment besitzt im Rahmen des qualitativen MO-theoretischen Ansatzes zwei besetzte Grenzorbitale, aus denen im Zuge der Komplexbildung Elektronendichte vom Liganden zum Metall transferiert werden kann. Eines der beiden Orbitale ist in der B–B-Bindungsachse lokalisiert und gehört der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung der Punktgruppe des jeweiligen Diborans an. Das

^[397] G. Zhang, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 1554–1561.

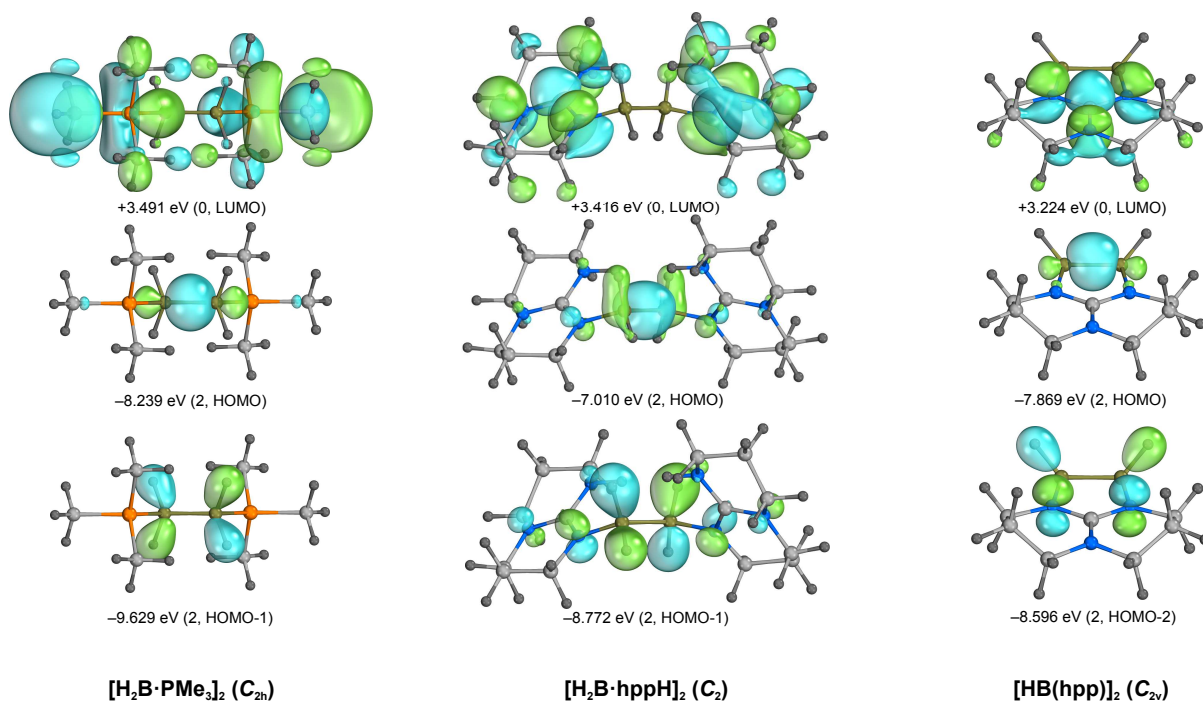


Abbildung 2.34. Kanonische Grenzorbitale, Orbitalenergien und Besetzungszahlen der B_2H_X -Fragmente von $[H_2B \cdot PMe_3]_2$ (links), $[H_2B \cdot hppH]_2$ (mitte) und $[HB(hpp)]_2$ (rechts) auf SCS-MP2/TZVPP-Niveau. Die dargestellten Isoflächen entsprechen einer 50 %igen Orbitalelektronendichte.

zweite Orbital ist eine außer-Phase-Kombination¹⁰¹ der beiden B–H-bindenden Orbitale. Die theoretischen Vorüberlegungen legen hierbei nahe, dass basenstabilisierte Diborane in erster Linie Elektronendonoren sind und vernachlässigbare Rückbindungseffekte, durch einen Ladungsfluss vom Übergangsmetall in die B_2H_X -Einheit (Rückdonierung), aufweisen. Diese Annahme stützt sich auf der Tatsache, dass die niederenergetischen virtuellen Orbitale an den Lewisbasen zentriert sind und die antibindenden B–H- und B–B-zentrierten Orbitale sehr hohe Energien besitzen, was eine signifikante Rückdonierung verhindern sollte.

Innerhalb dieser Näherung sind zwei Grenzfälle, welche in Abbildung 2.35 gezeigt sind, in Bezug auf die Metall-Ligand-Wechselwirkung denkbar. Zum Einen kann die Koordination durch die hydridischen Wasserstoffatome bzw. die B–H-Bindungen erfolgen, zum Anderen ist eine Wechselwirkung über die B–B-Bindung möglich.^[398] Im C_{2v} -symmetrischen $[HB(hpp)]_2$ entsprechen die beiden beteiligten Orbitale dem HOMO bzw. HOMO-2, welche nach den irreduziblen Darstellungen A_1 und B_1 ^[399] transformieren.¹⁰² Für die Koordinationswechselwirkungen zwischen dem basenstabilisierten Diboranliganden und den repräsentativen Übergangsmetallfragmenten $[Cr(CO)_4]$ (Gruppe-6), $[RhCl(cod)]$ (Gruppe-9), Cu^+ (Gruppe-11) und $[ZnCl_2]$ (Gruppe-12)

^[398] I. Alkorta *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14026–14032.

^[399] A. Wagner *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7395–7409.

¹⁰¹ Die analoge in-Phase-Kombination der B–H-Orbitale liegt in allen drei Verbindungen energetisch tiefer und wird daher für die qualitativen Vorüberlegungen nicht beachtet.

¹⁰² Das auf den B–H-Bindungen zentrierte Orbital wird in Ref. [399] mit B_2 bezeichnet, was sich auf eine andere Wahl der Spiegelebene zurückführen lässt. Da die Ebene gemäß Konvention so gewählt werden sollte, dass möglichst viele Atome in ihr enthalten sind, ist B_1 die korrekte Bezeichnung.

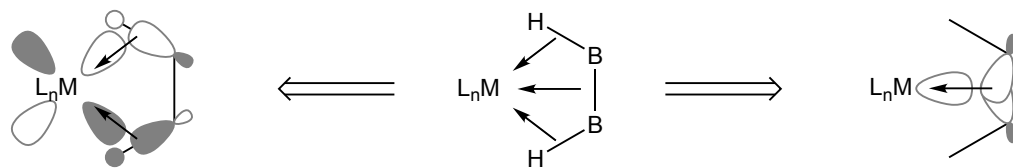


Abbildung 2.35. Grenzfälle der Wechselwirkungen zwischen basenstabilisierten Diboranen und Übergangsmetallfragmenten (L_nM) über die B–H-Bindungen (links) und über die B–B-Bindung (rechts).

wurden zunächst auf Basis des *Fenske-Hall*-Ansatzes (FH) die in Abbildung 2.36 gezeigten qualitativen MO-Korrelationsdiagramme berechnet.^[400–402]

Im Rahmen der Orbitaltheorie zum Verständnis von chemischen Bindungen sollten in den Koordinationsverbindungen bindende Kombinationen aus besetzten (*Occupied Fragment Orbitals*, OFO) und unbesetzten Fragmentorbitalen (*Unoccupied Fragment Orbitals*, UFO) vorliegen, welche eine 2-FO-2-Elektronen-Bindung ausüben.^[403] Die Vernachlässigung von Rückdonierung aus dem Übergangsmetallfragment zum Diboranliganden erweist sich hierbei in allen Komplexen als zulässig und im Rahmen des *Fenske-Hall*-Ansatzes konnten keine Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen der Übergangsmetallfragmente mit unbesetzten Orbitalen des Diboranliganden gefunden werden. Die bindenden Wechselwirkungen in den Komplexen sollten hierbei prinzipiell zu einer Schwächung der B–B- und B–H-Bindungen führen, sofern diese an der koordinativen Bindung beteiligt sind, was sich durch längere Bindungslängen in den Übergangsmetallkomplexen im Vergleich zu $[HB(hpp)]_2$ bemerkbar machen sollte.

Im $[Cr(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$ -Komplex liegen zwei bindende Wechselwirkungen zwischen den B–H- (B_1) und B–B-zentrierten (A_1) Orbitalen des $[HB(hpp)]_2$ und den leeren übergangsmetallzentrierten Orbitalen $1B_1$ und $2A_1$ vor. Die bindende Wechselwirkung über die B–B-Bindung ($2A_1 - A_1$) wird jedoch durch eine, im Bezug auf die Fragmentwechselwirkung antibindende Interaktion ($1A_1 - A_1$) aufgehoben. Diese bildet das HOMO der Koordinationsverbindung, in dem durch das $1A_1$ -Orbital des $[Cr(CO)_4]$ -Fragments das A_1 -Orbital im Diboranfragment stärker in der B–B-Achse zentriert wird, was zu einer größeren Überlappung und in Folge zu einer Verkürzung der B–B-Bindung führt. Die B–H-zentrierte $1B_1 - B_1$ -Wechselwirkung bleibt somit die einzige, bindende Interaktion zwischen den beiden Fragmenten und führt zu einer Verlängerung der B–H-Bindungen.

Im $[ZnCl_2]$ -Komplex ist das einzige, unbesetzte übergangsmetallzentrierte Fragmentorbital, welches eine bindende 2-FO-2-Elektronen-Wechselwirkung ausüben kann, das $1A_1$ -Orbital. Eine bindende Interaktion, welche durch Orbitale mit B_1 -Symmetrie erfolgen könnte, würde eine Beteiligung des $1B_1$ -Orbitals des $[ZnCl_2]$ -Fragments erfordern, welches sehr hoch in Energie liegt und keine effektive Überlappung mit dem B_1 -Orbital des Diboranliganden eingehen kann. Dies ist

^[400] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 768–775.

^[401] M. B. Hall *et al.*, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3103–3117.

^[402] R. F. Fenske, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1153–1162.

^[403] D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4247–4264.

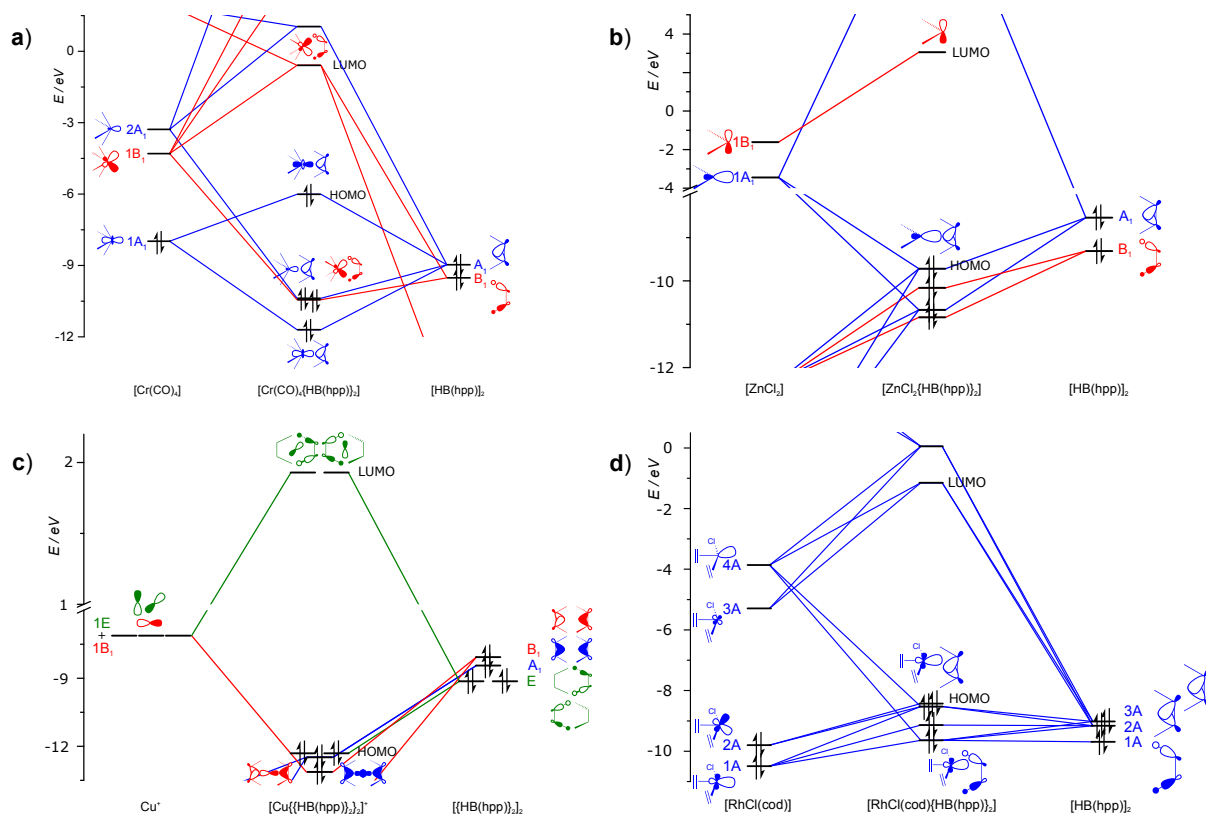


Abbildung 2.36. Auf Basis des *Fenske-Hall*-Ansatzes generierte MO-Korrelationsdiagramme für $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{HB}(\text{hpp}))_2]$ (a), $[\text{ZnCl}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (b), $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ (c) und $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (d) aus den Fragmenten Übergangsmetallfragmenten und $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$. Orbitalkorrelationen sind durch Verbindungslinien gekennzeichnet, für die ein Beteiligungsgrenzwert von 2 % für beide Fragmente gewählt wurde. Die irreduziblen Darstellungen der angegebenen Orbitale ergeben sich aus den Punktgruppensymmetrien (von a bis d: C_{2v} , C_{2v} , D_{2d} und C_1) der Komplexverbindungen. Für $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ wurde $\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2$ als Ligandenfragment gewählt.

darauf zurückzuführen, dass in Zink(II) alle d-Orbitale besetzt sind und die unbesetzten Orbitale am Metallzentrum im Gegensatz zum $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Komplex ausschließlich p-Charakter aufweisen. Die $1A_1-A_1$ -Wechselwirkung ist dabei ähnlich zu der in $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$, wird jedoch im Vergleich zum Gruppe-6-Komplex durch keine antibindende Wechselwirkung aufgehoben. Durch die Donierung von Elektronendichte aus der B–B-Bindung von $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ wird diese geschwächt und aufgeweitet, was in Einklang mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse ist. Eine ähnliche Bindungssituation findet sich auch im $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ -Kation wieder, welches keine B–H–Cu-zentrierte Wechselwirkung aufweist. Im $\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2$ -Ligandenfragment transformieren die B–H-zentrierten Orbitale nach E und müssten zur Ausbildung einer bindenden Wechselwirkung eine 2-FO-2-Elektronen-Bindung mit p-Orbitalen am Cu^+ -Fragment eingehen. Wie im Zink(II) sind auch hier alle d-Orbitale besetzt, was dazu führt, dass nur die B–B-zentrierten Ligandenorbitale (A_1 und B_2) bindende Wechselwirkungen eingehen können. Die totalsymmetrische Kombination (A_1) kann jedoch symmetriebedingt nur nicht-bindende Interaktionen mit p-Orbitalen eingehen, weshalb das B_2 -Orbital des doppelt-basenstabilisierten Diborans als einziges mögliches Orbital für eine bindende Wechselwirkung verbleibt. Die vorausgesagte Ähnlichkeit der Wechselwirkung im Vergleich zum $[\text{ZnCl}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex ist

hierbei in guter Übereinstimmung mit den vergleichbaren spektroskopischen Eigenschaften der Cu(I)- und Zn(II)-Verbindungen.

Ähnlich zu den beiden Komplextypen der späten Übergangsmetalle verhält sich die koordinative Wechselwirkung in $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$. Aufgrund fehlender Symmetrieelemente im Molekül liegen im Diboranliganden drei besetzte Fragmentorbitale vor, die eine bindende Wechselwirkung ausüben können. Eines entspricht dabei im Wesentlichen dem B–H-zentrierten Orbital (1A) und zwei B–B-zentrierten Orbitalen (2A und 3A). Das für die Wechselwirkung zum Übergangsmetallfragment relevante Orbital (4A) besitzt 3d- und 4p-Charakter und ist von Symmetrie und Ausrichtung mit den entsprechenden A_1 -Orbitalen im $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ - und $[\text{ZnCl}_2]$ -Komplex vergleichbar. Die drei relevanten Interaktionen zwischen den Fragmenten lassen sich als 4A–2A-, 4A–3A- (B–B-zentriert) und 4A–1A-Wechselwirkung (B–H-zentriert) beschreiben, wobei die 4A–1A-Interaktion nur eine der beiden B–H-Bindungen beinhaltet. Diese Wechselwirkung ist ebenfalls in Einklang mit auf DFT-Niveau optimierten Strukturen, welche eine kürzere und eine längere B–H-Bindung voraussagen.

Die im Rahmen der semi-qualitativen MO-Untersuchungen erhaltenen Einblicke in die Bindungsverhältnisse der Koordinationsverbindungen wurden durch weiterführende quantenchemische Untersuchungen unter Verwendung ausgewählter Wellenfunktionsanalysen eingehend untersucht.

2.3.2 Quantifizierung der Bindungswechselwirkungen

Elektronendichtetopologische Untersuchungen

Der von Bader entwickelte *Atoms In Molecules* (AIM) Formalismus ermöglicht die topologische Analyse von Elektronendichteverteilungen zur Untersuchung von Bindungssituationen in Molekülen.^[404–406] Durch die Möglichkeit Elektronendichten in Beugungsexperimenten bestimmen zu können, ist die AIM-Methode eines der hauptsächlich genutzten Mittel in der Diskussion von chemischen Bindungen und wird häufig für die Untersuchung von σ -Komplexen herangezogen.^[407–413] Die meisten der aus Elektronendichten berechneten Eigenschaften sind hierbei nicht von der Existenz einer Wellenfunktion abhängig, sondern lassen sich durch Gradientenexpansionsmethoden auch aus experimentellen Ladungsdichten ableiten.^[414–416] Im AIM-Formalismus wird die Gesamtelektronendichte ρ durch die sogenannte Nullflussbedingung aufgeteilt, welche einzelnen Atomen räumliche Ausdehnungsbereiche (Bassins) zuweist. Durch die Integration der Elektronendichte innerhalb der Bassins können Ladungen und Volumen der Atome berechnet werden. Des Weiteren lassen sich die Bindungsverhältnisse zwischen Atomen durch eine Evaluation der Elektronendichtetopologie bestimmen. Atome werden dabei als aneinander gebunden bezeichnet, wenn ihre gemeinsame zwischenatomare Oberfläche einen bindungskritischen Punkt (*bcp*, Sattelpunkt der Elektronendichte) aufweist. Die aneinander gebundenen Atome sind hierbei durch einen Bindungspfad miteinander verbunden, welcher den Weg der lokalen maximalen Elektronendichte zwischen den beiden Atomkernen über den bindungskritischen Punkt beschreibt.^[417,418] Bindungspfade und kritische Punkte¹⁰³ zusammen ergeben den Molekülgraphen, welcher die Struktur des Moleküls auf Basis der Elektronendichte beschreibt. Bindungspfade und kritische Punkte zwischen zwei Atomkernen bedeuten jedoch nicht zwangsweise eine signifikante chemische Wechselwirkung, was einen der strittigen Aspekte

^[404] R. F. W. Bader *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **1981**, *44*, 894–948.

^[405] R. F. W. Bader, *Atoms In Molecules*, Oxford University Press, **1990**.

^[406] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, (Hrsg.: C. F. Matta, R. J. Boyd), Wiley-VCH, **2007**.

^[407] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583–1628.

^[408] W. Scherer *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2324–2334.

^[409] F. Cortés-Guzmán, R. F. Bader, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633–662.

^[410] I. S. Bushmarinov *et al.*, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 283–302.

^[411] M. Etienne *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 635–646.

^[412] M. Lein, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 625–634.

^[413] R. S. Anju *et al.*, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2917–2921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2873–2877.

^[414] Y. A. Abramov, *Acta Cryst.* **1997**, *A53*, 264–272.

^[415] V. Tsirelson, A. Stash, *Acta Cryst.* **2004**, *A60*, 418–426.

^[416] V. Tognetti, L. Jouberta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14539–14550.

^[417] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314–7323.

^[418] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391–10396.

¹⁰³ In der AIM-Notation wird zwischen atomkritischen Punkten (*acp*, Maxima von ρ), bindungskritischen Punkten (*bcp*, Sattelpunkte von ρ), ringkritischen Punkten (*rcp*, Sattelpunkte 2. Ordnung von ρ) und käfigkritischen Punkten (*ccp*, Minima von ρ) unterschieden.

des AIM-Konzeptes darstellt.^[419–423] Beispielsweise kann es durch einen zufälligen Zusammenfall von bindungs- und ringkritischen Punkten zur Auslöschung („Bindungskatastrophe“) der kritischen Punkte kommen. Des Weiteren ist die theoretische Elektronendichteverteilung primär von der berechneten Molekülstruktur und nur sekundär von Basissatz und verwendeter Korrelationsmethode abhängig, was bedeutet, dass je nach verwendeter Korrelationsmethode und Basissatz in der Strukturoptimierung unterschiedliche Molekülgraphen¹⁰⁴ erhalten werden können.^[424,425] Ebenfalls haben die Nullpunktsschwingungen einen nicht-vernachlässigbaren Einfluss auf den Molekülgraphen, weshalb die Existenz oder das Fehlen von Bindungspfaden nicht in allen Fällen geeignete Indikatoren für die chemische Wechselwirkung sind.^[426] Da die Übereinstimmungen mit den experimentellen Strukturen auf BP86/SV(P)-Niveau, besonders im Bereich der B₂H₂-Einheit, größer als mit anderen DFT-Funktionalen¹⁰⁵ und Basissätzen sind, erfolgt die Diskussion der Elektronendichtetopologie auf diesem Niveau. Aufgrund der angesprochenen Unsicherheiten in Molekülgraphen erfolgen die Untersuchungen primär auf Basis der Eigenschaften an den bindungskritischen Punkten der B–B- und B–H-Bindungen des Diborans, welche in allen Verbindungen methodenunabhängig existieren.^[427,428]

Die theoretischen Elektronendichteverteilungen ρ , deren Topologien analysiert werden können, lassen sich gemäß Gleichung (2.3) aus den Molekülorbitalen φ und deren Besetzungszahlen η berechnen. Da bei vorhandener Punktgruppensymmetrie die symmetrieadaptierten Molekülorbitale gemäß den irreduziblen Darstellungen Γ der jeweiligen Punktgruppen transformieren, können die Gesamtelektronendichten als Summe der Teilelektronendichten aller irreduziblen Darstellungen berechnet werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht einen noch tieferen Einblick in die chemische Bindung zwischen dem Diboranliganden und den Übergangsmetallen.

$$\rho = \rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \eta_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\Gamma} \sum_i^N \eta_{i,\Gamma} |\varphi_{i,\Gamma}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\Gamma} \rho(\mathbf{r})_{\Gamma} \quad (2.3)$$

Das doppelt-basenstabilisierte Diboran [HB(hpp)]₂ gehört der Punktgruppe C_{2v} an, welche die irreduziblen Darstellungen A₁, A₂, B₁ und B₂ enthält. Da die koordinative Wechselwirkung über die B₂H₂-Einheit erfolgt, wurden zunächst die Beiträge der vier irreduziblen Darstellungen

^[419] P. Cassam-Chenaï, D. Jayatilaka, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 213–218.

^[420] J. R. Mohallem, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 372–374.

^[421] E. S. Kryachko, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 375–377.

^[422] L. D. Site, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 378–380.

^[423] R. F. W. Bader, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 381–382.

^[424] J. Henn *et al.*, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2317–2324.

^[425] H. Jacobsen, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1093–1102.

^[426] C. Foroutan-Nejad *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10140–10152.

^[427] P. Salvador *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10106–10115.

^[428] A. Volkov *et al.*, *J. Comput. Chem.* **2008**, *30*, 1379–1391.

¹⁰⁴ In vielen Fällen, beispielsweise in [Cr(CO)₄{HB(hpp)}₂], ändern sich die Molekülgraphen bei gleicher Korrelationsmethode bereits bei einem Wechsel vom SV(P)- auf den TZVP-Basissatz.

¹⁰⁵ Standardmäßig wurden die Kombinationen BP86/SV(P), BP86-D3/SV(P), BP86/TZVP und B3LYP/TZVP getestet, welche ähnliche Ergebnisse liefern.

zur Elektronendichte der B_2H_2 -Einheit bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Elektronendichteverteilung innerhalb der B_2H_2 -Ebene ausschließlich aus den Beiträgen der A_1 - und B_1 -Dichten zusammensetzt, welche in Abbildung 2.37 dargestellt sind.

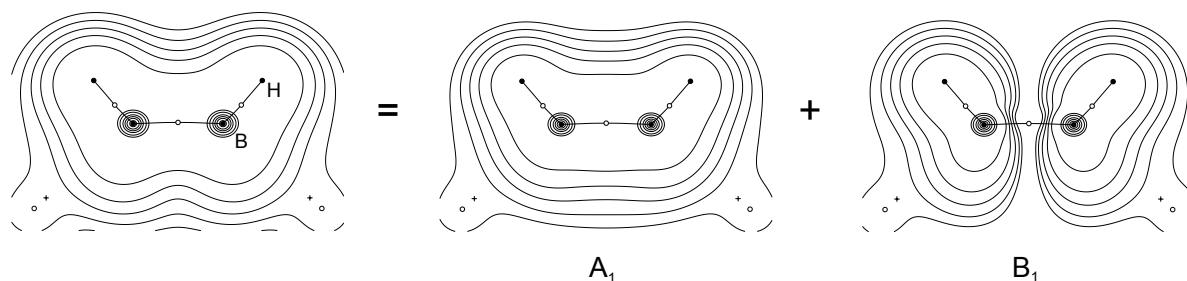


Abbildung 2.37. Konturdiagramm der Elektronendichte von $[HB(hpp)]_2$ auf BP86/SV(P)-Niveau in der B_2H_2 -Ebene (links) und die Beiträge der irreduziblen Darstellungen A_1 (mitte) und B_1 (rechts) zur Gesamtelektronendichte. Isolinien entsprechen 13.5×10^n , 27.0×10^n und $54.0 \times 10^n \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ($n = -3, -2, \dots, 6$). Atom- und bindungskritische Punkte sind mit geschlossenen bzw. offenen Kreisen gekennzeichnet.

Für die Quantifizierung der Bindungswechselwirkung zwischen Diboranligand und Übergangsmetallfragment werden die Elektronendichteänderungen von B–B- und B–H-Bindungen herangezogen, welche an den entsprechenden bindungskritischen Punkten bestimmt werden. Die Elektronendichten werden gemäß Gleichung (2.4) als ρ^{BB} und ρ^{BH} bezeichnet.

$$\rho^{BB} = \rho_{A_1}^{BB} + \rho_{A_2}^{BB} + \rho_{B_1}^{BB} + \rho_{B_2}^{BB} = \rho_{A_1}^{BB} \quad (2.4)$$

$$\rho^{BH} = \rho_{A_1}^{BH} + \rho_{A_2}^{BH} + \rho_{B_1}^{BH} + \rho_{B_2}^{BH} = \rho_{A_1}^{BH} + \rho_{B_1}^{BH}$$

Die Elektronendichte der B–B-Bindung (ρ^{BB}) resultiert hierbei ausschließlich aus Orbitalen der irreduziblen Darstellung A_1 , wobei die Elektronendichte entlang der B–H-Bindungen (ρ^{BH}) Beiträge der zwei irreduziblen Darstellungen A_1 und B_1 aufweisen. Untersuchungen entlang der B–H-Bindungspfade von $[HB(hpp)]_2$ zeigen, dass im Bereich der bindungskritischen Punkte beide irreduzible Darstellungen in gleichem Maße zur Gesamtelektronendichte beitragen. In den Untersuchungen der entsprechenden Koordinationsverbindungen zeigt sich interessanterweise, dass im Rahmen der Methodengenauigkeit die A_1 -Elektronendichten der B–H-Bindungen nahezu unverändert bleiben und sich hauptsächlich die B_1 -Dichten verändern. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MO-theoretischen Untersuchungen, die zeigen, dass eine B–H–M-Wechselwirkung von den B_1 -symmetrischen Orbitalen des Liganden und der Übergangsmetallfragmente vermittelt wird.

Im Grenzfall sind die A_1 -Elektronendichten somit für die koordinative Wechselwirkung der B–H-Bindungen als „Hintergrunddichten“ und die B_1 -Dichten als „echte“ B–H-Elektronendichten zu betrachten, die im Zuge der Komplexbildung vom Diboranliganden auf das Metallfragment übertragen werden können. Um diese Vermutung zu untersuchen, werden sofern möglich, die

$\rho_{B_1}^{BH}$ -Elektronendichten (ρ^{BH*}) zusätzlich separat untersucht. In Tabelle 2.11 sind die Korrelationen der irreduziblen Darstellungen für alle relevanten Punktgruppen und die daraus abgeleiteten Elektronendichten ρ^{BB} und ρ^{BH} der Koordinationsverbindungen aufgeführt. Die Gruppe-6-

Tabelle 2.11. Korrelation der irreduziblen Darstellungen für die B–B- und B–H-Elektronendichten zwischen den verschiedenen Punktgruppen der Koordinationsverbindungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Für die B–H-Bindungen sind die im Text erwähnten „Hintergrunddichten“ jeweils in Klammern angegeben.

Punktgruppe	ρ^{BB}	ρ^{BH}
C_{2v}	A_1	$B_1 (+ A_1)$
C_1	A	A
D_{2d}	$A_1 + B_2$	$E (+ A_1 + B_2)$

Carbonylkomplexe sowie die Gruppe-12- ZnX_2 -Verbindungen ($X = \text{Cl}$ oder Br) gehören der Punktgruppe C_{2v} an und der homoleptische Kupferkomplex besitzt D_{2d} -Symmetrie. Die charakterisierten Rhodium- und Iridiumverbindungen, die an Hand von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ untersucht werden, besitzen keine Symmetrieelemente, was eine Untersuchung der Beiträge einzelner irreduzibler Darstellungen verhindert. Eine Zusammenfassung ausgewählter AIM-Parameter für die Koordinationsverbindungen und den freien Diboranliganden ist in Tabelle 2.12 gegeben. In allen Verbindungen wird im Zuge der Komplexbildung Elektronendichte vom Diboranliganden auf die Übergangsmetallfragmente übertragen, welche auf Basis der bindungskritischen Punkten der B–B- bzw. B–H-Bindungen quantifiziert wurde. Im freien Diboranliganden betragen die Elektronendichten $\rho^{BB} = 0.979 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ und $\rho^{BH} = 1.019 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, wobei in den B–H-Bindungen die B_1 -Dichte jeweils $\rho^{BH*} = 0.513 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ beträgt.

Durch die Koordination des $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Fragments werden $\Delta\rho = 0.171 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ aus der B_2H_2 -Einheit auf das Übergangsmetallfragment übertragen, wobei $\Delta\rho^{BH} = 0.156 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ aus den B–H-Bindungen und lediglich $\Delta\rho^{BB} = 0.015 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ aus der B–B-Bindung stammen. Die übertragene B–H-Elektronendichte stammt dabei mit $\Delta\rho^{BH*} = 0.148 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ überwiegend aus den B_1 -Orbitalen, was in Einklang mit den MO-theoretischen Untersuchungen ist. Im Zuge der Komplexbildung verringern sich die Laplacebindungsordnungen (\mathcal{L})^[429] der B–H-Bindungen stärker, als die der B–B-Bindung. Die anderen Übergangsmetallkomplexe zeigen eine deutlich ausgeglichene Beteiligung von B–B- und B–H-Bindungen an der Wechselwirkung. Im $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex finden sich eine im Vergleich zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ nahezu unveränderte und eine stark aktivierte B–H-Bindung wieder. Die Elektronendichtetopologie deutet somit eine Wechselwirkung durch eine der beiden B–H- und die B–B-Bindung an. Die gesamte übertragene Elektronendichte beträgt $\Delta\rho = 0.147 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, was durchaus mit dem Wert im $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex vergleichbar ist. Allerdings ist der Anteil der B–B-Bindung mit $\Delta\rho^{BB} = 0.099 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ wesentlich größer, als der der B–H-Bindungen, was sich in den Werten der Laplacebindungsordnungen und der Energiedichten (\mathcal{H}) widerspiegelt. Die höchste auf das Metallzentrum übertragene Elektronendichte von der B_2H_2 -Einheit findet sich mit $\Delta\rho = 0.217 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

^[429] T. Lu, F. Chen, *J. Chem. Phys. A* **2013**, *117*, 3100–3108.

Tabelle 2.12. Ausgewählte AIM-Parameter der B₂H₂-Einheit von [HB(hpp)]₂ und seinen Koordinationsverbindungen auf BP86/SV(P)-Niveau.

Fragment	-/-	[Cr(CO) ₄]	[RhCl(cod)]	Cu ⁺	[ZnCl ₂]
Punktgruppe	C _{2v}	C _{2v}	C ₁	D _{2d}	C _{2v}
$d_{BH}^{bp} / \text{Å}$	1.191	1.238	1.238/1.191	1.238	1.207
$\rho^{BH} / e \text{ Å}^{-3}$	1.016	0.938	0.952/1.032	0.958	0.985
$\rho^{BH*} / e \text{ Å}^{-3}$	0.513	0.439	-/-	0.472	0.486
$-\nabla^2 \rho^{BH} / e \text{ Å}^{-5}$	4.434	5.205	5.832/6.579	5.277	4.892
$-\mathcal{H}_{BH} / e \text{ Å}^{-5}$	3.694	3.300	3.361/3.795	3.426	3.569
ε_{BH}	0.113	0.196	0.177/0.091	0.189	0.135
\mathcal{L}_{BH}	0.702	0.495	0.489/0.654	0.532	0.590
$V_H / \text{Å}^3$	81.7	57.0	57.0/66.8	67.7	62.9
$-Q_H / e$	0.613	0.515	0.501/0.560	0.552	0.555
$d_{BB}^{bp} / \text{Å}$	1.715	1.683	1.762	1.778	1.778
$\rho^{BB} / e \text{ Å}^{-3}$	0.978	0.993	0.879	0.877	0.870
$-\nabla^2 \rho^{BB} / e \text{ Å}^{-5}$	6.630	6.670	5.317	5.035	5.157
$-\mathcal{H}_{BB} / e \text{ Å}^{-5}$	2.022	2.139	1.731	1.702	1.686
ε_{BB}	0.022	0.111	0.092	0.157	0.128
\mathcal{L}_{BB}	0.866	0.690	0.560	0.467	0.526
$V_B / \text{Å}^3$	37.1	28.9	29.7/28.6	29.8	28.5
Q_B / e	1.340	1.307	1.285/1.387	1.335	1.355
$q^{AIM} / e $	-/-	0.228	0.228	0.197	0.262
$q_{B_2H_2}^{AIM} / e $	-/-	0.131	0.158	0.084	0.147
$\Delta\rho / e \text{ Å}^{-3}$	-/-	0.171	0.147	0.217	0.170
$\Delta\rho^{BH} / e \text{ Å}^{-3}$	-/-	0.156	0.048	0.116	0.062
$\Delta\rho^{BH*} / e \text{ Å}^{-3}$	-/-	0.148	-/-	0.082	0.054
$\Delta\rho^{BB} / e \text{ Å}^{-3}$	-/-	0.015	0.099	0.101	0.108

^a Für die unsymmetrische [RhCl(cod){HB(hpp)}₂]-Verbindung sind die Parameter für beide B–H-Bindungen bzw. B- und H-Atome angegeben, wobei sich die ersten Werte auf die Bindung bzw. die Atome beziehen, die räumlich dichter am Metallzentrum liegen.

^b \mathcal{H} und \mathcal{L} sind die Energiedichten an den bindungskritischen Punkten und Laplacebindungsordnungen der Bindungen.

^c V und Q entsprechen den atomaren Volumina ($\rho > 0.001 \times (1/a_0)^3 e \text{ Å}^{-3}$) und Ladungen. Die Bindungspfade sind mit d^{bp} gekennzeichnet.

^d q^{AIM} gibt die Anzahl der übertragenen Elektronen auf das Metallfragment im Rahmen des AIM-Formalismus wieder.

^e $\Delta\rho$ ist die im Zuge der Komplexbildung übertragene Elektronendichte zwischen Diboranligand und Metall, welche auf Basis der bindungskritischen Punkten der B–B- und B–H-Bindungen berechnet wurde. Für [Cu{HB(hpp)}₂]₂⁺ beziehen sich die Werte auf einen der beiden [HB(hpp)]₂-Liganden.

für den kationischen Kupferkomplex, was vermutlich auf die positive Ladung der Verbindung zurückzuführen ist. Das Verhältnis der übertragenen B–B- zu B–H-Elektronendichten beträgt 0.87, was zeigt, dass beide Wechselwirkungsarten für die Komplexbildung signifikant sind.

Dieser Befund lässt sich nicht direkt aus den FH-MO-Untersuchungen ableiten und verdeutlicht die allgemeine Notwendigkeit der Verwendung verschiedener Methoden zum Verständnis der Bindungssituation. Interessanterweise liegt ein signifikanter Anteil der A_1 -Orbitale an der B–H-zentrierten Wechselwirkung vor, was zeigt, dass die in Einklang mit den qualitativen Orbitaluntersuchungen durchgeführte Aufteilung der B–H-Elektronendichten nicht in allen Fällen zulässig ist. In der $[\text{ZnCl}_2]$ -Verbindung verstärkt sich die Bedeutung der B–B-Bindung für die Komplexbildung noch einmal, da bereits 63 % der übertragenen Gesamtelektronendichte aus der B–B-Bindung stammen. Da diese mit $\Delta\rho = 0.170 \text{ \AA}^{-3}$ den gleichen Wert wie im $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Komplex aufweist, sind die beiden Verbindungen Modellsysteme für den Wechsel zwischen B–H- und B–B-zentrierten Ligand-Metall-Wechselwirkungen beim Übergang vom frühen zum späten d-Block.

In Abbildung 2.38 sind die Wechselwirkungen für die $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ - und $[\text{RhCl}(\text{cod})]$ -Fragmente auf Basis von Konturdiagrammen der Differenzelektronendichte und der negativen Laplacefunktion gezeigt. Die Differenzelektronendichte entspricht der Elektronendichteänderung im Zuge

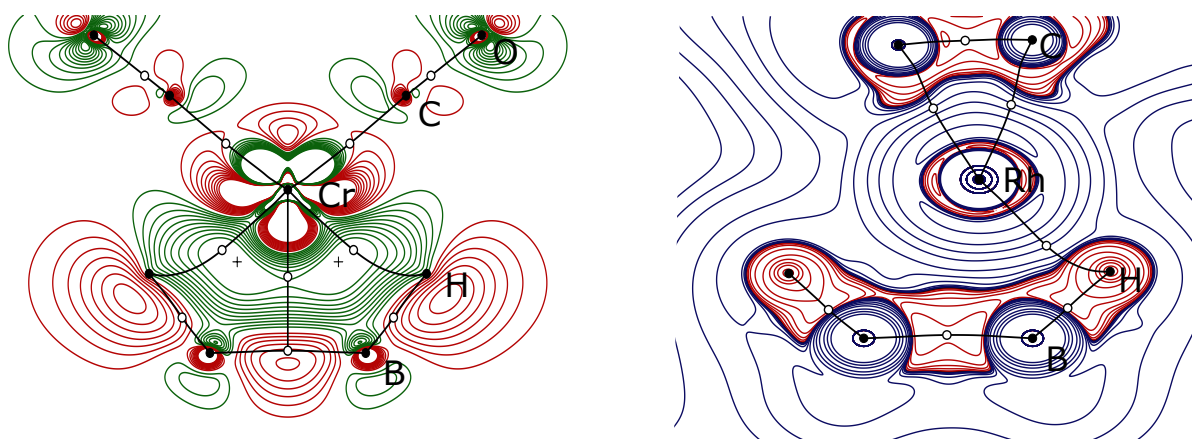


Abbildung 2.38. Konturdiagramme der Differenzelektronendichte von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (links) und der negativen Laplacefunktion der Elektronendichte von $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (rechts) auf BP86/SV(P)-Niveau. Die Isolinien entsprechen dem Bereich zwischen ± 0.067 (positive Werte in grün dargestellt) in Schritten von $0.0067 \text{ e \AA}^{-3}$ für die Differenzdichte und $\pm 48.2 \times 10^n$, $\pm 96.4 \times 10^n$, $\pm 192.8 \times 10^n \text{ e \AA}^{-5}$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2$ und ± 3) für $-\nabla^2\rho$ (positive Werte in rot dargestellt). Atom-, bindungs- und ringkritische Punkte sind mit geschlossenen Kreisen, offenen Kreisen und Kreuzen gekennzeichnet.

der Komplexbildung zwischen den beiden isolierten Fragmenten $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ und $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, welche sich in den Strukturen befinden, die sie in der Koordinationsverbindung einnehmen. Die Darstellung verdeutlicht, dass durch die Komplexbildung Elektronendichte vom basenstabilisierten Diboranliganden auf das Übergangsmetallfragment aus den B–H- und B–B-Bindungen¹⁰⁶ übertragen wird. Hierbei finden sich Bindungspfade zwischen den hydridischen Wasserstoffatomen und dem Chromatom, sowie zwischen dem bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung

¹⁰⁶ Die vermeintlich widersprüchliche Aussage in Bezug auf die Elektronendichteübertragung aus der B–B-Bindung im Vergleich zu den Werten in Tabelle 2.12 lässt sich durch die verschiedenen Referenzsysteme erklären. Die tabellarischen Werte beziehen sich auf das Diboran in seiner relaxierten Struktur, wobei in der Differenzelektronendichte dessen verzerrte Struktur im Komplex als Grundlage für die Darstellung dient. In dieser Verbindung beträgt die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung 1.028 e \AA^{-3} .

und dem Chromatom, die eine bindende Wechselwirkung¹⁰⁷ durch alle vier Atome andeuten. Im [RhCl(cod){HB(hpp)}₂]-Komplex verbindet ein H–Rh-Bindungspfad die beiden Molekülfragmente, ein entsprechender B–B–Rh-Bindungspfad kann im Vergleich zu allen anderen Koordinationsverbindungen nicht beobachtet werden. Dies könnte eventuell auf die bereits erwähnte „Bindungskatastrophe“ zurückzuführen sein, in der mehrere kritische Punkte topologisch entartet sind und verdeutlicht weshalb die Diskussion auf Basis der bindungskritischen Punkte der B–B- und B–H-Bindungen geführt werden sollte.^[430,431] Der Beitrag der B–B-Bindung an der chemischen Wechselwirkung zeigt sich in der negativen Laplacefunktion der Elektronendichte, welche sich mit $-\nabla^2\rho^{BB} = 5.317 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ deutlich vom freien Diboranliganden ($-\nabla^2\rho^{BB} = 6.630 \text{ e } \text{Å}^{-5}$) unterscheidet, der im Chromcarbonylkomplex nahezu unverändert ist.

Die bisher exklusive Betrachtung der B₂H₂-Einheit des Diboranmoleküls für die Untersuchung der Bindungseigenschaften ist eine Näherung, was sich daran zeigt, dass die im Rahmen des AIM-Formalismus berechnete Elektronenübertragung (q^{AIM}) des gesamten [HB(hpp)]₂-Fragments nicht direkt die Elektronendichteänderungen der B₂H₂-Einheit wiedergeben. Zwar wird die Koordination durch die B–B- und B–H-Bindungen vermittelt, jedoch kommt es im Zuge der Komplexbildung zu einer Reorganisation der Elektronendichte im gesamten Molekül, was sich durch Ladungsänderungen in der Molekülperipherie zeigt. Daher wurden zusätzlich die Änderungen aller Bassinvolumina und Ladungsänderungen in der B₂H₂-Einheit und im gesamten Liganden untersucht. Die integrierte Elektronendichte der Atombassins ergibt unter Berücksichtigung der Kernladungszahl die Ladung der Atome wieder. Die zugehörigen atomaren Volumina berechnen sich aus den Volumenanteilen, in denen sich eine Elektronendichte von $\rho > 0.001 \times (1/a_0)^3 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ befindet. Im Zuge der Komplexbildung verkleinern sich die Bassins der hydridischen Wasserstoffatome von 81.7 Å³ auf Volumina im Bereich um 60 Å³ und die negative Ladung Q_H verringert sich von 0.613 e auf Werte zwischen 0.50 e bis 0.55 e. Die Boratome des Diboranliganden zeigen erwartungsgemäß geringere Änderungen als die Wasserstoffatome, wobei sich die Atomvolumina von 37.1 Å³ in allen Koordinationsverbindungen auf ca. 30 Å³ leicht verringern und die positive Ladung Q_B von 1.340 e je nach koordiniertem Metallfragment leicht ab- oder zunimmt. Die absoluten Ladungsänderungen in den Molekülen zeigen hierbei, dass der Beitrag der B₂H₂-Einheit in den Elektronendichteänderungen für die [Cr(CO)₄]-, [RhCl(cod)]- und [ZnCl₂]-Fragmente zwischen 56 % und 69 % beträgt. Für den Kupferkomplex ist der größte Anteil der Ladungsänderungen (57 %) hingegen in den hpp-Ringen zu beobachten, weshalb untersucht wurde, ob sich die in den AIM-Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse mit anderen Wellenfunktionsanalysemethoden reproduzieren lassen.

^[430] H. A. Sparkes *et al.*, *Acta Cryst.* **2010**, B66, 503–514.

^[431] L. J. Farrugia, H. M. Senn, *J. Chem. Phys. A* **2010**, 114, 13418–13433.

¹⁰⁷ Aufgrund der bereits angesprochenen Methodenabhängigkeit des Molekülgraphen wurden die bindungs- und ringkritischen Punkte zwischen dem [Cr(CO)₄]- und [HB(hpp)]₂-Fragment nicht näher untersucht.

Untersuchungen durch weitere Wellenfunktionsanalysemethoden

Unter anderem wurde hierfür die von Dapprich und Frenking entwickelte *Charge Decomposition Analysis* (CDA) genutzt, welche die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen im Sinne des *Dewar-Chatt-Duncanson Models*^[432–435] zwischen molekularen oder atomaren Fragmenten innerhalb eines Komplexes quantifiziert.^[436] Die Gesamtwechselwirkung lässt sich dabei in drei Teilkomponenten aufteilen. Diese sind die Donierung von Elektronen von besetzten Orbitalen des einen in unbesetzte Orbitale des anderen Fragments (Donierung (q_d) und Rückdonierung (q_b)), sowie die antibindende Pauliabstoßung (q_r) zwischen besetzten Orbitalen beider Fragmente.¹⁰⁸ Hierzu werden die Überlappungsintegrale und MO-Expansionskoeffizienten in eine Fragmentorbitalbasis überführt und die Molekülorbitale des Komplexes als Linearkombinationen von Fragmentorbitalen beschrieben. Ähnlich zur Elektronendichteuntersuchung ist es möglich, bei symmetrischen Verbindungen die Beiträge von q_d , q_b und q_r als Summen über alle irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe auszudrücken. Obgleich die CDA-Methode in jüngerer Vergangenheit zunehmend durch die *Energy Decomposition Analysis* (EDA)^[437–440] ersetzt wurde, lassen sich durch CDA-Untersuchungen Einblicke in Ladungsflüsse in Komplexen oder während chemischer Reaktionen gewinnen.^[441–443]

Die Ergebnisse auf BP86/SV(P)-Niveau¹⁰⁹ für die untersuchten Koordinationsverbindungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst und in guter Übereinstimmung mit den FH-MO- und AIM-Untersuchungen.¹¹⁰ Die Anzahl der von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ auf die Übergangsmetallfragmente übertragenen Elektronen ($q^{\text{CDA}} = q_d - q_b$) liegt im Bereich zwischen 0.235 |e| und 0.397 |e| für den Rhodiumkomplex und $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$, wobei sich die geringeren Werte für die Gruppe-9-Verbindung zumindest teilweise auf das verwendete effektive Kernpotential zur

^[432] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C71–C79.

^[433] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.

^[434] J. Chatt *et al.*, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456–4460.

^[435] D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 1–8.

^[436] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9352–9362.

^[437] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 46, 1–10.

^[438] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 1236–1244.

^[439] K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, 10, 325–340.

^[440] M. von Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, 2, 43–62.

^[441] J. Rusanova *et al.*, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6246–6262.

^[442] S. I. Gorelsky, E. I. Solomon, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 119, 57–65.

^[443] S. I. Gorelsky *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10848–10849.

¹⁰⁸ Die formal existierende vierte Wechselwirkung zwischen virtuellen Orbitalen der beiden Fragmente ist gegenüber den drei genannten Wechselwirkungsmechanismen vernachlässigbar und wird im Regelfall nicht berechnet.

¹⁰⁹ Systematische Untersuchungen von Basissatzeffekten, welche im Rahmen der CDA-Methode durchgeführt wurden, zeigen, dass für größere Basissätze wie TZVP oder TZVPP keine physikalisch sinnvollen Werte für q_d und q_b erhalten werden. Bereits in der Originalpublikation wurde eine Zunahme der Paulirepulsion beim Wechsel vom 6-31G(d)-Basissatz zum größeren TZ2P-Basissatz festgestellt. Zusätzlich zeigen die Ergebnisse einen nicht-vernachlässigbaren Fehler durch die Verwendung der RI-Näherung, weshalb auf diese für die CDA-Untersuchungen verzichtet wurde.

¹¹⁰ Im Vergleich zu den Ergebnissen, welche in Ref. [399] unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes erhalten wurden, sind deutliche Unterschiede in der absoluten Anzahl der übertragenen Elektronen und im Verhältnis $q_d : q_b$ zu erkennen, welche die Basissatzabhängigkeit der Methode verdeutlichen.

Tabelle 2.13. Ergebnisse der CDA-Untersuchungen für die Koordinationsverbindungen von [HB(hpp)]₂ auf BP86/SV(P)-Niveau. Die Werte für Donierung (q_d), Rückdonierung (q_b) und Pauliabstoßung (q_r) sind jeweils in |e| angegeben.

Komplex	q_d	q_b	q^{CDA}	$q_d : q_b$	q_r
[Cr(CO) ₄ {HB(hpp)} ₂]	0.514	0.117	0.397	4.393	-0.247
A ₁	0.303	0.051	0.252		-0.176
A ₂	0.002	0.020	-0.018		-0.005
B ₁	0.203	0.006	0.197		-0.026
B ₂	0.006	0.040	-0.034		-0.040
[RhCl(cod){HB(hpp)} ₂]	0.303	0.068	0.235	4.456	-0.633
[Cu{{HB(hpp)} ₂ } ₂] ⁺	0.873	0.205	0.669	4.259	-0.076
A ₁	0.300	0.032	0.268		0.020
A ₂	0.000	0.000	0.000		0.000
E	0.277	0.102	0.175		-0.061
B ₁	0.000	0.031	-0.031		-0.001
B ₂	0.296	0.040	0.256		-0.034
[ZnCl ₂ {HB(hpp)} ₂]	0.407	0.104	0.303	3.913	-0.157
A ₁	0.177	-0.006	0.182		-0.082
A ₂	0.078	0.060	0.017		-0.141
B ₁	0.122	0.006	0.116		0.185
B ₂	0.030	0.043	-0.012		-0.119

^a Für [Cu{{HB(hpp)}₂}₂]⁺ beziehen sich die Werte auf beide [HB(hpp)]₂-Liganden, welche analog zu den FH-MO-Untersuchungen als [{HB(hpp)}₂]-Ligandenfragment gewählt wurden.

^b q^{CDA} berechnet sich aus der Differenz von Donierung und Rückdonierung ($q^{CDA} = q_d - q_b$). Aus den B-H- bzw. B-B-zentrierten Orbitalen übertragene Elektronen werden im Text mit q_{BH}^{CDA} bzw. q_{BB}^{CDA} ohne Angabe eines Vorzeichens bezeichnet.

Beschreibung der inneren Elektronen des Rhodiumatoms zurückführen lassen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der AIM-Analyse ist zu sehen, dass das basenstabilisierte Diboran unabhängig von der Natur des koordinierten Übergangsmetalls eine vergleichbare Anzahl an Elektronen überträgt. Das Verhältnis von Donierung zu Rückdonierung ($q_d : q_b$) ist dabei in allen Verbindungen nahezu gleich und zeigt, dass die Wechselwirkung primär als eine Übertragung von Elektronendichte vom Diboranliganden auf das Übergangsmetallfragment aufgefasst werden kann. Für den [ZnCl₂]-Komplex werden hierbei relativ zur [Cr(CO)₄{HB(hpp)}₂]-Verbindung mehr Elektronen aus A₁-Orbitalen auf das Übergangsmetallfragment übertragen. Da im Vergleich zur FH-MO-Analyse die energetisch tiefer liegenden Orbitale signifikante Beiträge zur Bindung liefern, ist eine Unterscheidung zwischen B-B- und B-H-Beiträgen auf Basis der irreduziblen Darstellungen nicht mehr uneingeschränkt möglich. Daher wurden die Molekülorbitale in allen Verbindungen, welche die größten Anteile an der koordinativen Wechselwirkung¹¹¹ haben individuell betrachtet. Für den [Cr(CO)₄]-Komplex zeigt sich, dass die B-H-zentrierten Orbitale mit

¹¹¹ Als Grenzwert für die Anzahl der übertragenen Elektronen wurde $q^{CDA} \geq 0.02$ |e| gewählt. Aufgrund der Tatsache, dass nur Orbitale mit individuellen Beiträgen ≥ 0.02 |e| betrachtet werden, unterscheiden sich die abgeschätzten Werte von q^{CDA} für die B-H- und B-B-Bindungen von denen in Tabelle 2.13

einem Wert von $q_{BH}^{CDA} = 0.293 |e|$ den größten Beitrag zur Wechselwirkung liefern, wohingegen die B–B-zentrierten Orbitale eine geringe Donierung, jedoch die größte Rückdonierung von $0.036 |e|$ erfahren. Letztere Wechselwirkung ist analog zur FH-MO-Betrachtung im HOMO des Übergangsmetallkomplexes zu finden. Für $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ liegt das Verhältnis in Einklang mit den AIM-Untersuchungen auf der Seite der B–B-Bindung, welche $q_{BB}^{CDA} = 0.076 |e|$ auf das Übergangsmetallfragment übertragen. Den B–H-zentrierten Orbitalen kann im Gegensatz nur eine Donierung von $q_{BH}^{CDA} = 0.035 |e|$ eindeutig¹¹² zugeschrieben werden. Wie im Chromkomplex lässt sich auch in der Rhodiumverbindung der deutlichste individuelle Rückbindungsbeitrag von $q_{BB}^{CDA} = 0.028 |e|$ in das B–B-zentrierte HOMO des Komplexes finden. Für den kationischen Kupferkomplex sind die Beiträge von B–B- und B–H-zentrierten Orbitalen mit $q_{BB}^{CDA} = 0.123 |e|$ und $q_{BH}^{CDA} = 0.130 |e|$ nahezu gleich, wobei ebenfalls eine signifikante Rückdonierung in das B–B-Orbital von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ erfolgt. Wie im Kupferkomplex liefern auch in $[\text{ZnCl}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ die B–B- und B–H-Bindungen mit $q_{BB}^{CDA} = 0.110 |e|$ und $q_{BH}^{CDA} = 0.113 |e|$ ähnliche Beiträge zur Komplexbildung. Im Gegensatz zum $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex finden sich jedoch keine Diboran-zentrierten Orbitale, welche signifikante Akzeptorbeiträge leisten, die Rückdonierung erfolgt mit geringen Beiträgen in viele verschiedene Orbitale.

Die im Rahmen von quantenchemischen Methoden zur Beschreibung der Wellenfunktion verwendeten kanonischen Molekülorbitale sind in der Regel über das komplette Molekül delokalisiert, was eine Übertragung des Orbitalkonzeptes auf chemische Bindungen in größeren Molekülen erschwert. Um die Vorstellung von zwei Atomen, welche über ein gemeinsames Elektronenpaar aneinander gebunden sind mit der Wellenfunktionsbeschreibung in Einklang zu bringen, lassen sich kanonische Molekülorbitale durch verschiedene Verfahren lokalisieren.^[444–446] Eines dieser Verfahren ist das von Weinhold und Mitarbeitern entwickelte *Natural Bond Orbital* (NBO) Modell, in dem der reduzierte Einelektronendichteoperator als Basis für die Lokalisierung und zur Erzeugung von *Natural Atomic Orbitals* (NAOs) verwendet wird.^[447–449] Auf Basis von NAOs werden anschließend unter sukzessiver Entleerung der Dichtematrix bindende und antibindende NBOs erzeugt. Typischerweise entsprechen die NBOs freien Elektronenpaaren (1-Zentren-2-Elektronen), oder bindenden bzw. antibindenden (2-Zentren-2-Elektronen) Bindungsorbitalen. Dieses Konzept wurde unter dem Namen *Adaptive Natural Density Partitioning* (AdNDP) auf n -Zentren-2-Elektronen-Orbitale erweitert und ermöglicht unter anderem die Unter-

^[444] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300–303.

^[445] J. Pipek, P. G. Mezey, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *34*, 1–13.

^[446] J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4916–4926.

^[447] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.

^[448] A. E. Reed *et al.*, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

^[449] F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 2363–2379.

¹¹² Im Gegensatz zu den symmetrischen Komplexen ist eine Aufteilung der Molekülorbitale in die Kategorien B–B- und B–H-zentriert in diesem Fall nur eingeschränkt möglich, weshalb ausschließlich die zweifelsfrei zuzuordnenden Orbitale für die Betrachtung genutzt wurden.

suchung¹¹³ von größeren delokalisierten Systemen.^[450–452] Ähnlich zur topologischen Analyse ist ein Vorteil von NBO-Untersuchungen, dass diese eine relativ geringe Basissatzabhängigkeit zeigen, wobei mit zunehmender Basissatzgröße immer größere Änderungen¹¹⁴ zu beobachten sind.^[453]

Die an [HB(hpp)]₂ und seinen Übergangsmetallkomplexen durchgeführten NBO/AdNDP-Analysen sind in Tabelle 2.14 zusammengefasst und bestätigen grundsätzlich die Ergebnisse der FH-MO-, AIM- und CDA-Untersuchungen. Die im Zuge der Komplexbildung abnehmenden

Tabelle 2.14. Zusammenfassung der Ergebnisse der NBO-Untersuchungen für [HB(hpp)]₂ und seine Koordinationsverbindungen auf BP86/SV(P)-Niveau.

Fragment	–/–	[Cr(CO) ₄]	[RhCl(cod)]	Cu ⁺	[ZnCl ₂]
Punktgruppe	C _{2v}	C _{2v}	C ₁	D _{2d}	C _{2v}
$\eta_{BH} / e $	1.967	1.692	1.782/1.908	1.878	1.901
$\eta_{BB} / e $	1.904	1.755	1.768	1.819	1.828
$E_{BH}^{(2)} / \text{kJ mol}^{-1}$	–/–	374	597/77	188	106
$E_{BB}^{(2)} / \text{kJ mol}^{-1}$	–/–	271	165	289	177
$E_{rel}^{(2)}$	–/–	2.76	4.08	1.30	1.20
\mathcal{W}_{BB}	0.932	0.810	0.789	0.730	0.743

^a Für die unsymmetrische [RhCl(cod){HB(hpp)}₂]-Verbindung sind die Parameter für beide B–H-Bindungen bzw. B- und H-Atome angegeben, wobei sich die ersten Werte auf die Bindung bzw. die Atome beziehen, die räumlich dichter am Metallzentrum liegen.

^b Bedingt durch die vergleichsweise geringe Genauigkeit der berechneten Energien wird auf die Angabe von Nachkommastellen verzichtet.

^c Die mit $E^{(2)}$ angegebenen Werte entsprechen den 2-Zentren-Stabilisierungsenergien pro Bindung, $E_{rel}^{(2)}$ gibt das Verhältnis der Energien im jeweiligen Molekül wieder.

^d \mathcal{W}_{BB} gibt den Wiberg-Bindungsindex der B–B-Bindung an.

Besetzungszahlen der B–H- und B–B-Bindungen (η_{BH} und η_{BB}) spiegeln die Übertragung von Elektronendichte vom Diboran- auf die Übergangsmetallfragmente wider. Durch die störungstheoretische Berechnung von 2-Zentren-Stabilisierungsenergien ($E^{(2)}$) lassen sich die Energien, welche mit der Wechselwirkung zwischen bindenden und antibindenden Orbitalen¹¹⁵ verbunden sind, abschätzen. Im [Cr(CO)₄{HB(hpp)}₂]-Komplex zeigen sich die mit Abstand höchsten Werte für $E_{BH}^{(2)}$, was in Einklang mit der hohen übertragenen Elektronendichte aus den B–H-Bindungen ist. Die Bedeutung der B–H–M-Wechselwirkung zeigt sich zusätzlich im Verhältnis

^[450] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5207–5217.

^[451] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9251–9258.

^[452] A. P. Sergeeva *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7244–7246.

^[453] L. Goodman, R. R. Sauer, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 269–275.

¹¹³ In der AdNDP-Methode wird im Gegensatz zur NBO-Analyse die Dichtematrix manuell analysiert, was in gewisser Weise problematisch ist, da unter Verwendung des gleichen Datensatzes verschiedene Ergebnisse erhalten werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Orbitale unter der Vorgabe lokalisiert, dass bei einer maximalen Orbitalbesetzung eine möglichst geringe Anzahl von Zentren vorliegt.

¹¹⁴ Die bei NBO-Untersuchungen vernachlässigten virtuellen Orbitale werden bei Verwendung augmentierter Basissätze zunehmend populiert, was sich indirekt auf die besetzten NBOs auswirkt.

¹¹⁵ Die Akzeptororbitale der Metallzentren entsprechen im Wesentlichen denen, welche in den qualitativen FH-MO-Untersuchungen gefunden wurden.

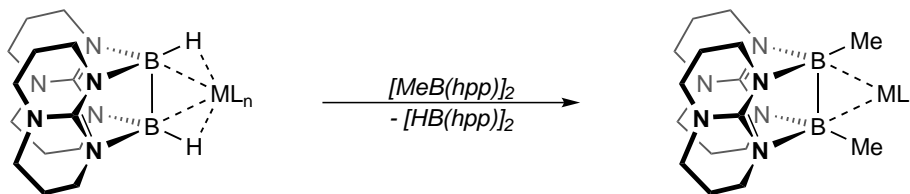
$E_{rel}^{(2)}$, dass mit 2.90 deutlich auf der Seite der B–H-Interaktion liegt. Im Vergleich zu den anderen Koordinationsverbindungen finden sich für den $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Komplex nicht-vernachlässigbare Rückbindungseffekte, die auf die Übertragung von Elektronendichte in die antibindenden B–H-Orbitale zurückzuführen sind. Auf Basis der berechneten 2-Zentren-Stabilisierungsenergien, werden die B–H-Bindungen auf diese Weise zusätzlich um einen Betrag von jeweils 50 kJ mol^{-1} geschwächt. Im Zuge der Komplexbildung des $[\text{RhCl}(\text{cod})]$ -Fragments zeigt sich wie in den AIM-Untersuchungen, dass eine der beiden B–H-Bindungen stark aktiviert wird, was durch die verschiedenen η_{BH} -Besetzungszahlen und die damit verbundenen $E_{BH}^{(2)}$ -Werte sichtbar ist. Im Gegensatz zur Elektronendichteuntersuchung wird jedoch die Bedeutung der B–B-Bindung für die Wechselwirkung insgesamt wesentlich schwächer eingeschätzt. Im Fall der Kupfer- und Zinkkomplexe liegt ein Verhältnis von B–H- und B–B-Bindungen nahe bei 1.0 vor, was auf eine relativ starke B–B–M-Wechselwirkung hindeutet. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den anderen quantenchemischen Untersuchungen, die eine ausgeglichene Bindungswechselwirkung mit vergleichsweise hohem B–B-Anteil zwischen den drei Bindungen der B_2H_2 -Einheit mit dem Übergangsmetallzentrum nahelegen. Ein Vergleich der Wiberg-Bindungsindices^[454] der B–B-Bindungen (\mathcal{W}_{BB}) zeigt ebenfalls deren stärkere Beteiligung an der koordinativen Wechselwirkung in den späteren Übergangsmetallfragmenten an.

Thermochemische Studien zur Bindungsinteraktion

Alle durchgeführten Wellenfunktionsanalysen legen in Einklang mit den spektroskopischen Eigenschaften der charakterisierten Übergangsmetallkomplexe nahe, dass je nach koordiniertem Metallfragment die B–B- und B–H-Bindungen des $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ unterschiedlich stark an der koordinativen Wechselwirkung beteiligt sind. Diese Hypothese soll im Folgenden durch einen thermochemischen Vergleich von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und seinem Methylanalogon $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ untersucht werden. Da in möglichen Koordinationsverbindungen des in Abschnitt 2.1 bereits vorgestellten doppelt-basenstabilisierten Methylidborans keine Wechselwirkungen¹¹⁶ über die negativ polarisierten Wasserstoffatome wie in $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ möglich sind, kann die Bedeutung der B–B-Bindung für die koordinative Wechselwirkung durch die freien Reaktionsenthalpien der in Schema 2.34 gezeigten $[\text{HB}(\text{hpp})]_2 / [\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ -Austauschreaktionen abgeschätzt werden. Hierzu wurden auf BP86-D3/TZVPP//BP86/TZVPP-Niveau für die koordinierten Übergangsmetallfragmente $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$, $[\text{ZnCl}_2]$, Cu^+ und $[\text{RhCl}(\text{cod})]$ die in Tabelle 2.15 angegebenen Reaktionsenergien und freie Enthalpien für einen Austausch der Diboranliganden berechnet. Ein hoher Beitrag der B–H-Bindungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ an der koordinativen Wechselwirkung im Übergangsmetallkomplex sollte hierbei zu höheren Austauschenergien führen. Die Ergebnisse

^[454] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.

¹¹⁶ Aufgrund des geringen räumlichen Anspruchs der Methylgruppen werden sterische Effekte als vernachlässigbar gering angenommen. Die Länge der B–B-Bindung in $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ ist auf BP86/SV(P)-Niveau mit 1.755 \AA nur um 0.005 \AA kürzer als der B–B-Abstand in $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, was ebenfalls für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse spricht.



Schema 2.34. Quantenchemisch auf BP86-D3/TZVPP//BP86/TZVPP-Niveau berechnete Austauschreaktion zwischen $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ in den im Text beschriebenen Koordinationsverbindungen, welche durch das ML_n -Fragment verallgemeinert sind.

Tabelle 2.15. Berechnete elektronische Energien und freie Reaktionsenthalpien für die Austauschreaktionen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ in den angegebenen Koordinationsverbindungen auf BP86-D3/TZVPP//BP86/TZVPP-Niveau in kJ mol^{-1} .

Austauschreaktion	$\Delta_R E$	$\Delta_R G^\circ$
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2] (C_{2v}) \longrightarrow [\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2] (C_1)$	+139.8	+154.4
$[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2] (C_1) \longrightarrow [\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2] (C_1)$	+94.9	+115.7
$[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+ (D_{2d}) \longrightarrow [\text{Cu}\{\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+ (C_2)$	+128.9	+159.1
$[\text{ZnCl}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2] (C_{2v}) \longrightarrow [\text{ZnCl}_2\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2] (C_1)$	+64.2	+62.6

^a Alle Verbindungen wurden in den angegebenen Punktgruppen (C_{2v} für $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$) in ihrem elektronischen Grundzustand optimiert. Die elektronischen Energien beinhalten die jeweiligen Nullpunktsschwingungsenergien.

^b Die thermochemischen Beiträge zur Bestimmung von $\Delta_R G^\circ$ wurden für $T = 273.15 \text{ K}$ und $p = 0.1 \text{ MPa}$ berechnet.

zeigen zunächst, dass eine Wechselwirkung über die B–H-Bindungen in allen Komplexen vorliegt, da alle Austauschreaktionen endergon ablaufen. In Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen zeigt sich, dass der Beitrag der B–H-Bindungen an der Koordination beim Übergang vom frühen zum späten d-Block in der Reihenfolge von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ zu $[\text{ZnCl}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ abnimmt.¹¹⁷ Im Vergleich zu den anderen Koordinationsverbindungen zeigt sich die Bedeutung der B–H–M-Wechselwirkung in den Gruppe-6-Komplexen neben der sehr hohen freien Reaktionsenthalpie für den Ligandenaustausch auch in der optimierten Struktur von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$, in der sich auf Basis der berechneten Bindungslängen eine σ_{CH} -Wechselwirkung andeutet. Die fehlende σ_{BH} -Stabilisierung führt in allen in Abbildung 2.39 gezeigten $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ -Komplexen zu einer deutlichen Aufweitung des B··B-Abstands im Vergleich zu den analogen $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ -Verbindungen.

¹¹⁷ Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass in $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ zwei Diboranliganden substituiert werden und unter der Annahme, dass die Energien für den 1. und den 2. Austausch in etwa gleich sind, beträgt die freie Reaktionsenthalpie für jeden Ligandenaustausch im Kupferkomplex $\Delta_R G^\circ = +79.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

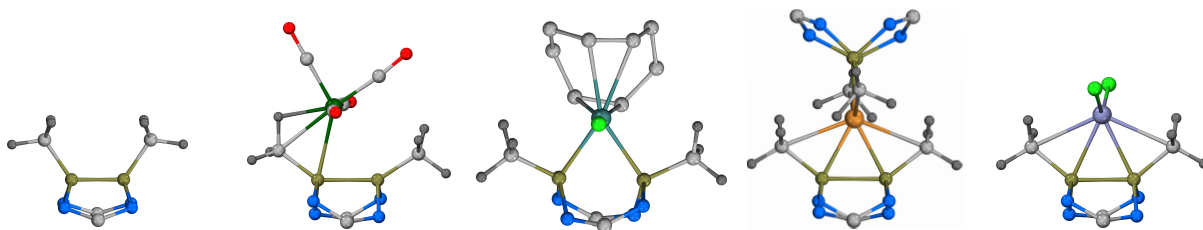


Abbildung 2.39. Auf BP86/SV(P)-Niveau optimierte Strukturen von $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ (links) und seinen Übergangsmetallkomplexen. Von links nach rechts sind gezeigt: $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$, $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$, $[\text{Cu}\{\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ und $[\text{ZnCl}_2\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Peripherien der Guanidintringe nicht gezeigt.

Im direkten Vergleich zu den quantenchemisch berechneten und experimentell bestimmten Molekülstrukturen der $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ -Komplexe sind die Guanidinsubstituenten in den $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ -Verbindungen in ihrer relativen Orientierung zueinander leicht gekippt und die $[\text{B}(\text{hpp})]_2$ -Einheit weist in allen Fällen lediglich ungefähre C_2 -Symmetrie auf, welche von den Methylgruppen und den koordinierten Übergangsmetallfragmenten, mit Ausnahme des $[\text{Cu}\{\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ -Komplexes, gebrochen wird.¹¹⁸ Die B··B-Abstände betragen 1.989 Å, 2.551 Å, 2.033 Å und 1.954 Å (für den Cr-, Rh-, Cu- und Zn-Komplex) und zeigen in Übereinstimmungen mit quantenchemisch berechneten Bindungsordnungen, dass die B··B-Wechselwirkung vernachlässigbar klein ist.^[454–457] Diese Ergebnisse werden durch elektronendichtetopologische Untersuchungen und NBO/AdNDP-Analysen der Komplexe gestützt.

Im $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex lassen sich die Bindungsverhältnisse im Gegensatz zur analogen $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ -Verbindung als eine oxidative Addition der B–B-Bindung an das $[\text{RhCl}(\text{cod})]$ -Fragment beschreiben. Aus der integrierten Elektronendichte entlang der B–B-Bindungsachse lässt sich ein ungefährender Wert von $\rho^{BB} = 0.20 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ in der Region um den geometrischen Mittelpunkt der beiden B-Atome abschätzen, was im Vergleich zum analogen Wert von $\rho^{BB} = 0.879 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ in $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ auf das Fehlen einer bindenden Wechselwirkung hindeutet. Die mittels der AdNDP-Methode lokalisierten Orbitale zeigen, dass zwei 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen zwischen jeweils einem der beiden Boratome und dem Rhodiumzentrum vorliegen. Für den $[\text{ZnCl}_2]$ -Komplex¹¹⁹ legen die Untersuchungen nahe, dass eine B–B–Zn 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung die dominante Wechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten ist. In Konsequenz finden sich bindungskritische Punkte in der berechneten Elektronendichteverteilung zwischen den beiden Boratomen ($\rho^{BB} = 0.688 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) und zwischen den Molekülfragmenten. Die Elektronendichte am B–B-bindungskritischen Punkt ist deutlich

^[455] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1883**, 97, 270–274.

^[456] I. Mayer, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1985**, 67, 315–322.

^[457] I. Mayer, P. Salvador, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 383, 368–375.

¹¹⁸ Der $[\text{ZnCl}_2\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex weist mit einem RMSD-Wert von 0.203 Å nahezu C_2 -Symmetrie auf. Die Optimierung mit C_2 -Symmetriebeschränkung führt jedoch zu einer Struktur mit einer negativen Schwingungsfrequenz ($\nu_i(\text{B}) = -13 \text{ cm}^{-1}$), welche nach Auslenkung in die unsymmetrische Minimumstruktur relaxiert.

¹¹⁹ Aufgrund der Ähnlichkeiten zwischen dem Zink- und dem Kupferkomplex in Bezug auf die Austauschreaktionen und die strukturellen Eigenschaften wurde auf eine detaillierte Analyse von $[\text{Cu}\{\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ verzichtet.

gegenüber der im freien methylierten Liganden ($\rho^{BB} = 1.019 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) erniedrigt. Im Gegensatz zu den B–B–M-zentrierten Bindungen der späten Übergangsmetallkomplexe zeigt sich in $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$ eine C–H-Aktivierung einer der borgebundenen CH_3 -Gruppen, die zusätzlich zur B–B-Koordination an der Wechselwirkung beteiligt ist. Obwohl die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung mit $0.621 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ deutlich verringert und die Bindung stark aufgeweitet ist, zeigt sich kein B–Cr-Bindungspfad¹²⁰ in der topologischen Analyse der Elektronendichte.

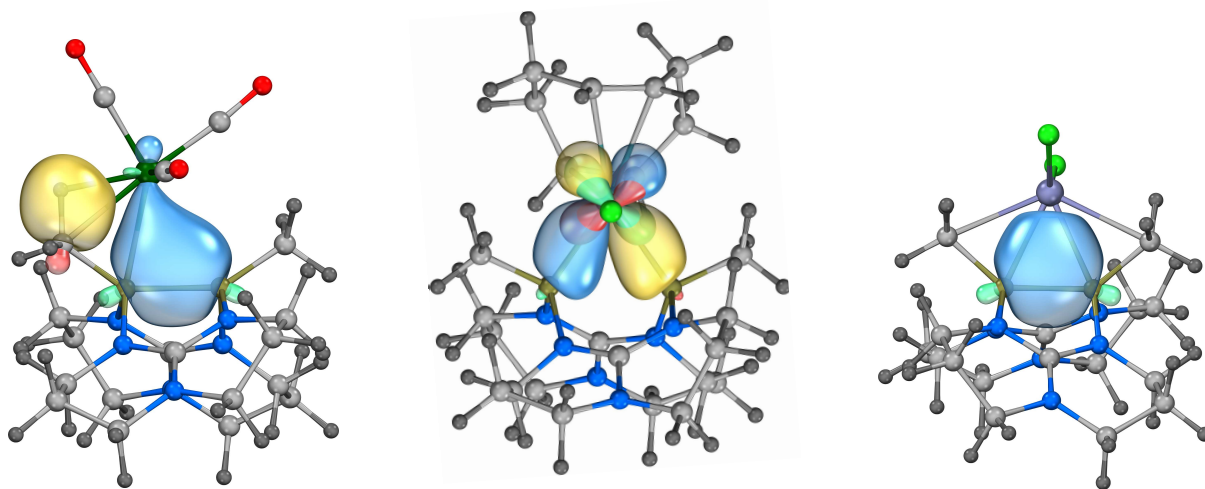


Abbildung 2.40. Durch die AdNDP-Methode lokalisierte Orbitale der $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$ -Komplexe, welche die bindenden Wechselwirkungen der beiden Fragmente repräsentieren. Von links nach rechts sind gezeigt: $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$, $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$ und $[\text{ZnCl}_2\{\text{MeB}(\text{hpp})\}_2]$. Die dargestellten Isoflächen entsprechen einer 80 %igen Orbitalelektronendichte.

Mittels AdNDP-Untersuchungen, deren Ergebnisse in Abbildung 2.40 gezeigt sind, lassen sich zwei bindende Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülfragmenten feststellen, welche als zwei 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (C–H–Cr und B–B–Cr) beschrieben werden können. Dieser Befund unterstreicht die besondere Bedeutung der B–H–Cr-Wechselwirkung im $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex, welche sich somit auch von der für $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ gefundenen B–H–Rh-Wechselwirkung unterscheidet. Im späten Übergangsmetallkomplex scheint die σ_{BH} -Bindung im Gegensatz zu Koordinationsverbindungen mit frühen Übergangsmetallen nicht zwingend erforderlich zu sein und kann gegebenenfalls durch die oxidative Addition der B–B-Bindung kompensiert werden. Dies ist für das $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ -Fragment offensichtlich nicht ohne Weiteres möglich, was zu einer thermodynamisch ungünstigen C–H-Aktivierung in einer der beiden Methylgruppen führt. Neben den Elektronendichten der B–B-Bindung zeigen die negativen Laplacefunktionen der Elektronendichte im Zuge der Komplexbildung deutliche Änderungen im Vergleich zu $[\text{MeB}(\text{hpp})]_2$. Im Gegensatz zu den Komplexen des $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, in denen sich die Absolutwerte von $-\nabla^2\rho^{BB}$ durch die Koordination von Übergangsmetallfragmenten

¹²⁰ Dieses Verhalten konnte bereits für den $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplex beobachtet werden, in dem trotz signifikanter B–B–Rh-Wechselwirkung kein entsprechender Bindungspfad oder bindungskritischer Punkt gefunden wurde.

geringfügig ändern, sind die Änderungen in den Komplexen des methylierten Diborans zum Teil mehr als doppelt so hoch.

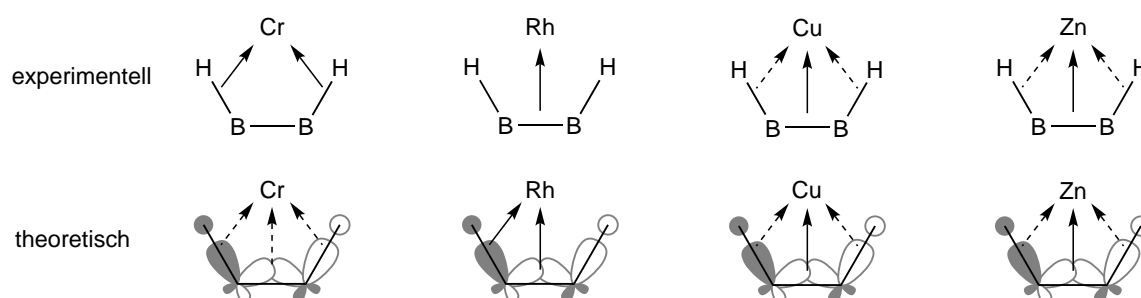


Abbildung 2.41. Experimentell auf Basis von strukturellen und spektroskopischen Parametern beobachtete Wechselwirkungen (oben) und mit Hilfe verschiedener quantenchemischer Methoden bestimmte Wechselwirkungen (unten) in den verschiedenen Übergangsmetallkomplexen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$.

Zusammenfassend sind in Abbildung 2.41 die auf Basis experimenteller Beobachtungen und quantenchemischer Untersuchungen gezeigten Wechselwirkungen zwischen $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und seinen koordinierten Übergangsmetallfragmenten gezeigt, welche im Allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie in den Gruppe-9-Verbindungen lässt sich hierbei durch die in Abschnitt 2.2 diskutierte effektive Symmetrie der Komplexe in Lösung erklären. Je nach koordiniertem Übergangsmetall lassen sich die B–H- oder die B–B-Bindungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ aktivieren, was mittels Schwingungs- und NMR-Spektroskopie, sowie kristallstrukturanalytisch untersucht werden konnte. Die theoretischen Betrachtungen zeigen, dass die verschiedenen Aktivierungen durch unterschiedliche dominante Orbitalwechselwirkungen erklärt werden können. Da die Bindungsaktivierungen im Wesentlichen durch das Vorhandensein oder Fehlen von unbesetzten B_1 -symmetrischen Orbitalen am Übergangsmetall und deren Orbitalenergien bestimmt werden, sollte es möglich sein selektive Bindungsaktivierungen in stöchiometrischen Umsetzungen durchzuführen und in weiteren Arbeiten geeignete Katalysatoren für Reaktionen mit doppelt-basenstabilisierten Diboranen zu entwickeln.

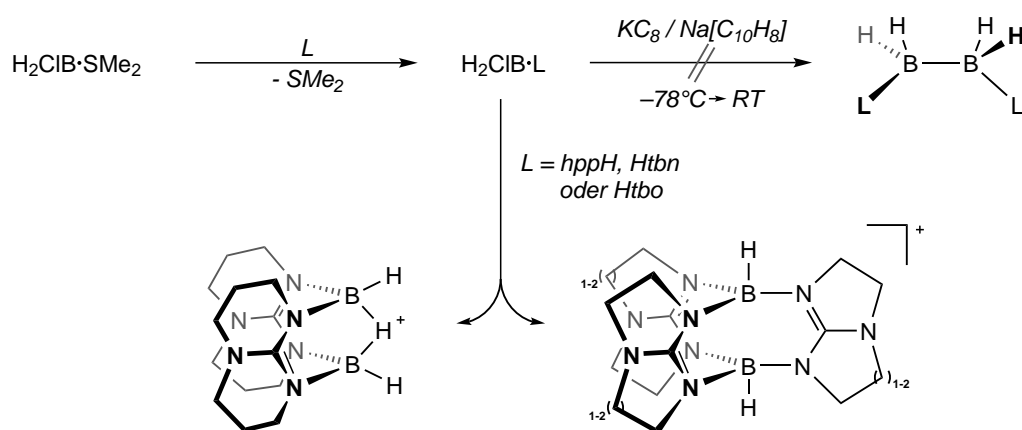
3

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden neue Einblicke in die Synthese basenstabilisierter Diboranverbindungen, ihre Koordinationschemie und die in den Komplexen vorherrschenden Bindungsverhältnisse gegeben. Diese wurden auf Basis spektroskopischer und struktureller Untersuchungen an Verbindungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit Übergangsmetallfragmenten des frühen und späten d-Blocks und begleitenden quantenchemischen Studien umfassend untersucht.

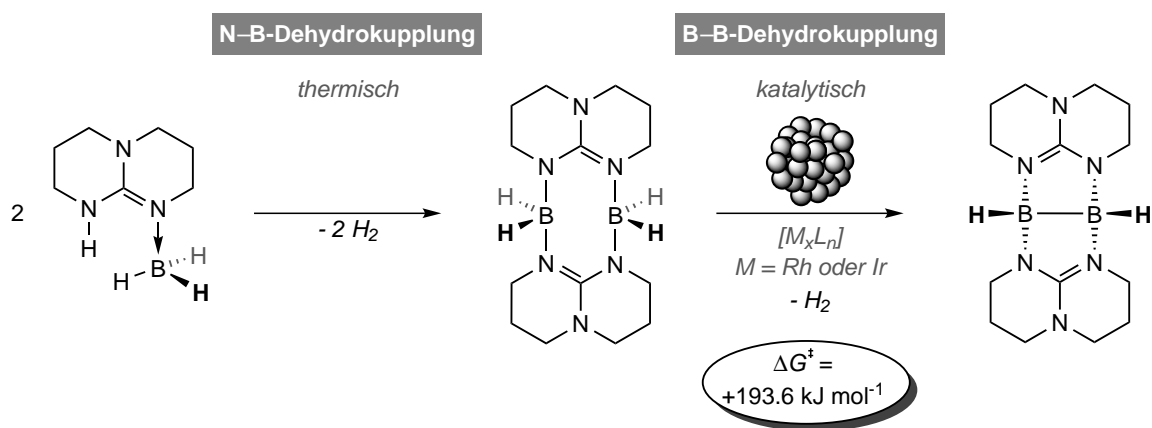
Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Syntheserouten zur Darstellung basenstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen ausgehend von kommerziell erhältlichen basenstabilisierten Boranen verlaufen, wurden zunächst Untersuchungen zu Lewisbasenaustauschreaktionen durchgeführt. Systematische quantenchemische Studien konnten zeigen, dass an Stelle von DFT-Methoden die Verwendung qualitativ-hochwertigerer Korrelationsmethoden (SCS-MP2 zur Strukturoptimierung und LPNO-CEPA/1 für elektronische Energien) für eine zuverlässige Berechnung von Reaktionsenthalpien notwendig sind. Diese wurden daher für energetische Betrachtungen von Hauptgruppenverbindungen herangezogen. Experimentelle Untersuchungen konnten zeigen, dass selektive reduktive Kupplungen von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PR}_3$, ebenso wie katalytische B–B-Dehydrokupplungen von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PR}_3$ -Verbindungen ($\text{R} = \text{Me}$ oder Ph) zu basenstabilisierten Diboranen nicht möglich sind. Unter Verwendung der bizyklischen Guanidine hppH , Htbn und Htbo konnten ebenfalls bei Umsetzungen mit $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ keine Verbindungen isoliert werden, die für die Bildung basenstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen erfolgversprechend erscheinen. Bedingt durch die Cl–B-Funktion und die hohe Reaktivität von protischen und hydridischen Wasserstoffatomen lassen sich im Gegensatz zu den $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$ - keine $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{L}$ -Addukte ($\text{L} =$ bizyklisches Guanidin) isolieren. Diese reagieren stattdessen, wie in Schema 3.1 gezeigt, unter Ausbildung der bereits bekannten kationischen Verbindungen $[\text{H}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]^+$ und $[\text{H}_2\text{B}(\text{L})_3]^+$ ($\text{L} = \text{tbn}$ oder tbo) weiter.

Ausgehend von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ wurden die in Schema 3.2 gezeigten N–B- und B–B-Dehydrokupplungsreaktionen zur Ausbildung der doppelt-basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindung $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ untersucht. Quantenchemische Studien zum Reaktionsverlauf der B–B-Homokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ zeigen in Einklang mit den experimentellen Befunden, dass die Aktivierungsbarriere der H_2 -Abspaltung für eine thermische Reaktion mit $\Delta G^\ddagger = +193.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu hoch liegt und den Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren erfordert. Neben den zwei



Schema 3.1. Synthese basenstabilisierter Halogenborane ausgehend von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ und verschiedenen Lewisbasen. Bei Verwendung bicyklischer Guanidine ist das gebildete Lewisaddukt instabil und reagiert direkt zu den gezeigten kationischen Verbindungen weiter (unten). Im Fall der isolierbaren Monochlorboranaddukte konnte keine Reduktion zu den Diboranen beobachtet werden.

im Vorfeld bekannten Präkatalysatoren $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ konnten sechs neue Vorläuferverbindungen gefunden werden, welche vergleichbar gute Aktivitäten aufweisen. Kinetische Untersuchungen zeigen, dass Ir- und Rh-Verbindungen mit Metallzentren in der formalen Oxidationsstufe von +I hierbei die aktivsten Systeme darstellen und in Konzentrationen von 2 mol% in typischen Zeiten im Bereich von 1 h einen 80-%igen Reaktionsumsatz ermöglichen. Die Ergebnisse der Vergiftungsexperimente mit elementarem Quecksilber und stark koordinie-

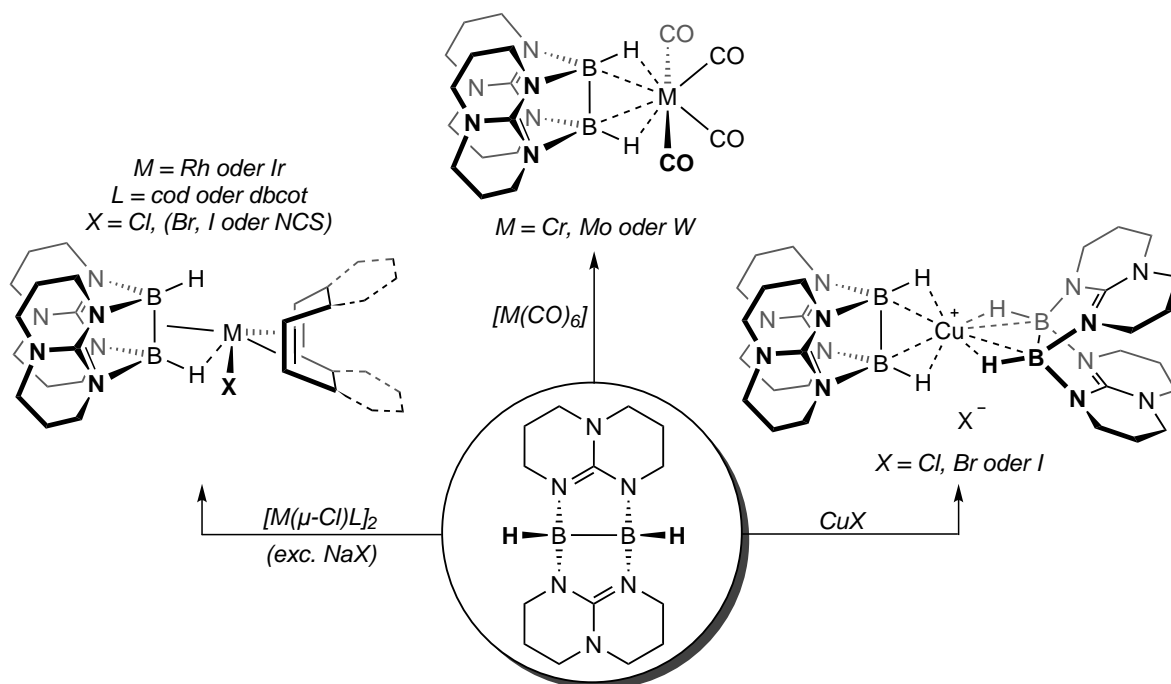


Schema 3.2. Stufenweise N-B- und B-B-Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$ zu $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Quantenchemische Untersuchungen zum Reaktionsverlauf zeigen eine hohe Aktivierungsbarriere für die B-B-Homokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$, welche synthetisch durch die Verwendung geeigneter Übergangsmetallpräkatalysatoren durchgeführt werden kann. Diese werden durch das Substrat unter Bildung von Metallclustern und Nanopartikeln, welche die aktive Spezies (M_xL_n) darstellen, reduziert.

renden Lewisbasen, sowie durchgeführte Mikrofiltrationsversuche deuten darauf hin, dass der Mechanismus der B-B-Dehydrokupplung sowohl einen schnellen heterogenen, als auch einen langsamen homogenen Anteil aufweist. Die katalytisch aktive Spezies wird hierbei durch die Reduktion der Übergangsmetallverbindungen mit dem eingesetzten Diboran gebildet und die

gewonnenen Erkenntnisse sind hierbei in Einklang mit literaturbekannten Untersuchungen zu P–B- und N–B-Dehydrokupplungsreaktionen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Koordinationschemie des durch die B–B-Dehydrokupplung hergestellten Diborans $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ untersucht. Unter Verwendung verschiedener Übergangsmetallvorläuferverbindungen des frühen und späten d-Blocks konnte eine große Anzahl neuer Koordinationsverbindungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, welche in Schema 3.3 zusammengefasst dargestellt sind, synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Neben der photochemischen Reaktion

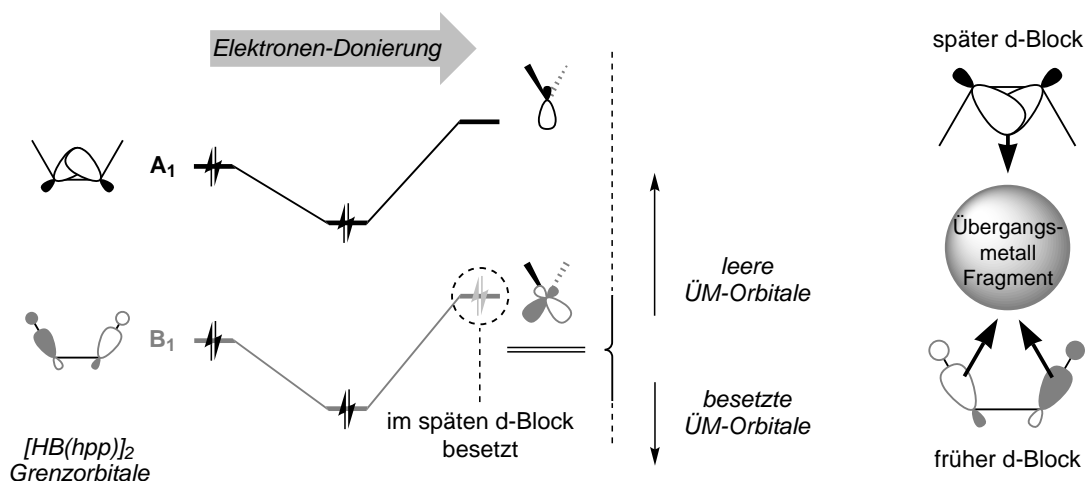


Schema 3.3. Neue im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte und charakterisierte Koordinationsverbindungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$. Durch die photochemische Umsetzung mit Gruppe-6-Hexacarbonylen sind die Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W) und durch Reaktionen mit CuX die homoleptischen kationischen Komplexe $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I) zugänglich. Unter Verwendung verschiedener Rh- oder Ir-Dimeren können Gruppe-9-Komplexe mit unterschiedlichen Halogenid- und Olefinliganden erhalten werden.

von Gruppe-6-Hexacarbonylen konnten lewissaure Übergangsmetallverbindungen wie Cu(I)-Halogenide und verschiedene Rh(I)- und Ir(I)-Dimere koordiniert werden, welche durch das basenstabilisierte Diboran elektronisch abgesättigt werden. Die Komplexe der Gruppe-9-Metalle zeigen im Vergleich zum Festkörper und der Gasphase in Lösung eine effektive Symmetrie, die sich durch einen schnellen Austausch der Übergangsmetallfragmente zwischen den B–H-Bindungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ erklären lässt.

Interessanterweise konnten je nach verwendetem Übergangsmetallfragment deutlich unterschiedliche Änderungen in den strukturellen und spektroskopischen Parametern von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ beobachtet werden, deren Ursache in einem kombinierten Ansatz aus Theorie und Experiment untersucht wurde. Auf Basis qualitativer MO-Betrachtungen, Elektronendichteuntersuchungen und weiteren Wellenfunktionsanalysen konnte erstmals gezeigt werden unter welchen Bedingun-

gen eine Donierung von Elektronendichte aus den B–H-Bindungen oder der B–B-Bindung des H_2B_2 -Fragments von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ an das Metallzentrum erfolgen kann. Die Art der koordinativen Interaktion lässt sich dabei durch die in Schema 3.4 gezeigten Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen Diboran- und Übergangsmetallfragment erklären. Bei Übergangsmetallen mit nur teilweise



Schema 3.4. Vereinfachte Darstellung der Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und Übergangsmetallfragmenten. Im frühen d-Block sind bedingt durch unbesetzte d-Orbitale bindende Interaktionen mit den B_1 -symmetrischen B–H-zentrierten Orbitalen des Diboranliganden möglich, wohingegen in den späten d-Elementen nur noch leere Orbitale für eine B–B-zentrierte (A_1) Wechselwirkung zur Verfügung stehen.

besetzter d-Schale stehen leere Orbitale geeigneter Symmetrie und Energie für eine Wechselwirkung mit B–B- und B–H-zentrierten Orbitalen zur Verfügung, wohingegen in Verbindungen des späten d-Blocks nur noch B–B-zentrierte Wechselwirkungen möglich sind. Experimentell zeigen sich die beiden Wechselwirkungsarten durch die B–B-Bindungslänge, welche im Übergang vom frühen zum späten d-Block von 1.775 \AA leicht verkürzt (1.739 \AA) bzw. deutlich aufgeweitet (1.842 \AA) wird, sowie in NMR- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. Die B–H-Bindungen, welche in den Gruppe-6-Carbonylkomplexen auf Basis von IR- und Ramanuntersuchungen im Vergleich zum freien Diboranliganden um etwa $\Delta\nu = 200 \text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind, verändern ihre Absorptionslage bei Koordination der späten Übergangsmetalle weniger stark ($\Delta\nu = 20\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$). Auf Basis $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen finden sich ebenfalls deutlich verschiedene chemische Verschiebungen der hydridischen Wasserstoffatome, welche in den $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr, Mo}$ oder W) stark ins Hochfeld verschoben und in den späten Übergangsmetallkomplexen nahezu unverändert oder leicht ins Tieffeld verschoben sind.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse liefern neue Einblicke in die Chemie basenstabilisierter Diboranverbindungen. Durch die experimentellen und theoretischen Untersuchungen der synthetisierten Übergangsmetallkomplexe von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ konnten fundamentale Erkenntnisse über die B–H- und B–B-Bindungsaktivierungen von basenstabilisierten Diboranverbindungen gewonnen werden, welche einen ersten Schritt in der Entwicklung selektiver Folgereaktionen und synthetischer Anwendungsmöglichkeiten von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ darstellen.

4

EXPERIMENTELLER TEIL

Dieses Kapitel beinhaltet den experimentellen Teil dieser Arbeit. Zunächst werden die Arbeitsmethoden, Nomenklatur, verwendete Lösungsmittel und Chemikalien beschrieben und Hintergrundinformationen zur durchgeführten Analytik gegeben. Im Anschluss befinden sich die Synthesevorschriften und analytische Daten für die charakterisierten Verbindungen und Details zu allen durchgeführten Experimenten. Zusätzlich wird ein Überblick über die verwendeten quantenchemischen Programme, die allgemeine Vorgehensweise in theoretischen Untersuchungen und die Überlagerung von berechneten und experimentellen Molekülstrukturen gegeben.

Inhalt des Kapitels

4.1 Allgemeine Vorbemerkungen	146
4.2 Analytische Methoden	147
4.3 Synthesevorschriften	150
4.3.1 Synthesen von basenstabilisierten Boranen	150
4.3.2 Übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplungsreaktionen	153
4.3.3 Hydrierungsversuche von [HB(hpp)] ₂	156
4.3.4 Synthesen basenstabiler Halogenborane und Reduktionsversuche	158
4.3.5 Synthese basenstabiler Boreniumkationen	163
4.3.6 Koordinationsverbindungen des [HB(hpp)] ₂	165
4.4 Verwendete quantenchemische Methoden und Programme	181
4.5 Die optimale Überlagerung von Molekülstrukturen	184
4.5.1 Der Kabsch-Algorithmus	184
4.5.2 Implementierung und Visualisierung der Ergebnisse	186

4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Arbeitsmethoden

Alle Reaktionen wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss unter einer inerten Argon-Atmosphäre mittels Schlenk- und Kanülentechniken durchgeführt.^[458] Das verwendete Argon wurde durch einen beheizten Kupferkatalysator^[459] von Sauerstoffspuren befreit und unter Verwendung von Molekularsieb (Porengröße 4 Å) und Phosphorpentoxid getrocknet. Alle Reaktionsgefäße wurden vor ihrer Verwendung mehrfach unter vermindertem Druck ($p < 10^{-2}$ mbar) erhitzt und mit Schutzgas gefüllt. Besonders luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden in einer MBRAUN LABmaster DP (MB 20G) Glovebox gelagert. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in J. Young-, oder abschmelzbaren NMR-Röhrchen durchgeführt. Für photochemische Experimente wurde eine 150 W Mitteldruck Quecksilberdampflampe (Heraeus TQ 150) genutzt. Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf isolierte und aufgereinigte Produkte, wobei in den meisten Fällen auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet wurde.

Stereochemie und Nomenklatur

Die in den Schemata dargestellten Strukturen geben trotz Verwendung von Keilstrichformeln keine absoluten Konfigurationen, sondern nur den ungefähren räumlichen Aufbau der Moleküle wieder. Dargestellte Bindungsstriche sollen hierbei die atomaren Konnektivitäten widerspiegeln und sind nicht in jedem Fall als elektronenpräzise Zweizentrenbindungen aufzufassen. Die Benennung der Verbindungen erfolgte in Anlehnung an die aktuell gültigen IUPAC-Richtlinien zur Nomenklatur organischer^[460] und anorganischer^[461] Verbindungen, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit außerhalb des experimentellen Teils ausschließlich Abkürzungen in Komplexschreibweise verwendet werden.

Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den üblichen Trockenmitteln destilliert, oder aus einer MBRAUN MB-SPS-800 Lösungsmitteltrocknungsanlage entnommen, durch mehrere Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert.^[462] Deuterierte Lösungsmittel wurden von Euriso-Top und Deutero GmbH bezogen, über Molekularsieb

^[458] D. A. Vicic, G. D. Jones, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, (Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, 2006.

^[459] M. Schütze, *Angew. Chem.* 1958, 70, 697–699.

^[460] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Royal Society of Chemistry, 2013.

^[461] *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, (Hrsg.: N. G. Connelly *et al.*), Royal Society of Chemistry, 2005.

^[462] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* 2010, 75, 8351–8354.

getrocknet und vor ihrer Verwendung entgast. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt oder waren in der Arbeitsgruppe vorrätig: Na[C₁₀H₈],^[463] KC₈,^[464] [Ir(μ -Cl)(dbcot)]₂,^[362] [(*p*-HPCP)IrH₂],^[465,466] Htbo^[144] und Htbn.^[144] Das verwendete dbcot^[467] wurde freundlicherweise von der Arbeitsgruppe *Helmchen* zur Verfügung gestellt. Alle anderen Chemikalien wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg, oder kommerziell von den jeweiligen Herstellerfirmen (Strem Chemicals Inc., ABCR GmbH, Sigma-Aldrich Co. LLC. und Acros Organics) erworben, unter Argon gelagert und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Verbindungen 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH), H₃B·NMe₃ und B(C₆F₅)₃ wurden vor ihrer Verwendung durch Sublimation gereinigt.

4.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker Avance II 400* (Messfrequenzen: ¹H: 399.9 MHz, ¹¹B: 128.3 MHz, ¹³C: 100.6 MHz, ¹⁹F: 376.4 MHz, ³¹P: 161.9 MHz, ¹⁰³Rh: 12.7 MHz) und einem *Bruker Avance DPX* (Messfrequenzen: ¹H: 199.9 MHz, ¹¹B: 64.1 MHz), sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen. In ¹H- und ¹³C-Experimenten wurden die jeweils angegebenen Locksubstanzen als interne Sekundärstandards verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in der δ -Skala mit dem Faktor 10⁶ (ppm) angegeben und auf die externen Standards SiMe₄ (¹H, Ξ = 100.000000 MHz, ¹³C, Ξ = 25.145020 MHz), BF₃·Et₂O (¹¹B, Ξ = 32.083974 MHz), CFCl₃ (¹⁹F, Ξ = 94.094011 MHz), 85 %ige H₃PO₄ (³¹P, Ξ = 40.480742 MHz) und Rh(acac)₃ in CDCl₃ (¹⁰³Rh, Ξ = 3.186447 MHz) referenziert. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch 2D-Korrelationsexperimente (¹H, ¹H-COSY, ¹³C, ¹H-HMBC, ¹³C, ¹H-HSQC) und ¹³C-DEPT-135-NMR-Spektren unterstützt. Reaktionsfortschritte wurden mittels ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt und die Produktverhältnisse durch Signalintegration bestimmt. *In-situ* Hochdruck-NMR-Experimente wurden in Kooperation mit *Dr. Klaus Eichele* und *Prof. Lars Wesemann* an der Universität Tübingen auf einem *Bruker AVII 500* durchgeführt. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Multiplizitäten und Signalformen werden die Abkürzungen *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *q* (Quartett) *quint* (Quintett) und *m* (Multiplet), oder Kombinationen aus diesen verwendet. Für breite Singulett-Signale im ¹¹B-NMR sind die Signalthalbwertsbreiten ($\Delta \nu_{1/2}$) in Hz für die jeweilige Messfrequenz angegeben. Die absoluten Werte

^[463] Y. Ohki *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 12635–12640.

^[464] D. E. Bergbreiter, J. M. Killough, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2126–2134.

^[465] I. Göttker-Schnetmann *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804–1811.

^[466] I. Göttker-Schnetmann *et al.*, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766–1776.

^[467] G. Franck *et al.*, *Org. Synth.* **2012**, *89*, 55–65.

der Kopplungskonstanten sind in der Form ${}^nJ_{AB}$ (in Hz) angegeben, wobei A und B die miteinander koppelnden Kerne bezeichnen, welche in absteigender Reihenfolge ihrer Kernladungszahlen geordnet sind. Der Wert von n gibt die Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen an.

Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem *BioRad Merlin Excalibur FT 3000* FT-IR-Gerät als KBr-Presslinge, welche in der Glovebox vorbereitet wurden, oder als CH_2Cl_2 -Lösung in CaF_2 -Küvetten aufgenommen. Die Messung der Raman-Spektren erfolgte direkt aus dem Festkörper auf einem *Jobin Yvon T64000* Spektrometer mit Ar^+ -Laser. Die Beschreibung der Signalstärken erfolgt relativ zur Absorptionsbande höchster Intensität ($I_{rel.}$) des jeweiligen Spektrums. Als Bezeichnungen werden s = stark ($I_{rel.} = 1.00$ bis 0.66), m = mittel ($I_{rel.} = 0.66$ bis 0.33) und w = schwach ($I_{rel.} < 0.33$) verwendet. Die Zuordnung der Banden erfolgte auf Basis von Literaturdaten und quantenchemisch berechneter Schwingungsfrequenzen.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden als verdünnte CH_2Cl_2 -Lösungen in Quarzglasküvetten (Schichtdicke 1 cm) bei Raumtemperatur auf einem *Varian Cary 5000* Spektrometer im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm aufgenommen.

Massenspektrometrie und GC-MS

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von den Mitarbeitern des MS-Labors des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt. Die Messungen erfolgten auf folgenden Geräten: *JEOL JMS-700* (LIFDI und EI) und *Bruker APEX-Qe 9.4T* (HR-ESI). Es sind die intensivsten Signale der Isotopenmuster, normiert auf das Basissignal des jeweiligen Spektrums, angegeben. Als Abkürzungen für Molekülonen und Lewisbasen bzw. Liganden werden M und L verwendet. Die Isotopenmuster der LIFDI-Messungen wurden mit Hilfe von *ChemCalc* (Linienbreite des Gaußprofils: $0.25 m/z$) simuliert.^[468] Die GC-MS-Experimente wurden auf einem *Agilent 6890* Gaschromatographen durchgeführt, welcher mit einer HP-5MS-Säule (5% Diphenylpolysiloxan, 95% Dimethylpolysiloxan; Abmessungen: $30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$) und Helium als Trägergas betrieben wurde.

Thermogravimetrie

Thermogravimetriekurven wurden mit einem *Mettler Toledo TC15 TA Controller* mit einer Kombination aus *TG50* Modul und *M3* Mikrowaage im Stickstoffstrom aufgenommen.

^[468] L. Patiny, A. Borel, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, 53, 1223–1228.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden auf *vario EL* und *vario MICRO cube* Messgeräten der Firma Elementar Analysensysteme GmbH von den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors der Chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt. Die angegebenen Werte für C, H, N und S entsprechen den jeweils besten Übereinstimmungen zwischen berechneten und gefundenen Probenzusammensetzungen bei mehreren Messungen.

Kristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie

Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen und in perfluoriertes Polyetheröl getaucht. Für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden auf einer Nylon-Schleufe fixiert und im Stickstoffstrom des Goniometers auf 100 K gekühlt. Die Messungen erfolgten auf einem *Nonius Kappa CCD* Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Datenverarbeitung erfolgte mit der *Denzo-SMN*-Software von Nonius.^[469] Aus den Datensätzen wurden die Strukturen von *Dr. Elisabeth Kaifer* mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung von Atomkoordinaten und thermischen Parametern erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden isotropisch auf idealisierten Positionen mit einbezogen, die Koordinaten der borgebundenen Wasserstoffe wurden aus den Fourier Differenzelektronendichten bestimmt und verfeinert. Geometrische Einflüsse, Polarisationseffekte und Absorption der Röntgenstrahlung wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktoren, sowie durch Absorptionskorrekturen berücksichtigt. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm *SHELXL-97* und *SHELXS-97*^[470] unter Verwendung von *XPMA*^[471] zur graphischen Darstellung. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können beim *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*^[472] unter den Anhang angegebenen Abgabenummern abgerufen werden. Die graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *ORTEP-3*.^[473] Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %, Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Pulverdiffraktogramme wurden in einer versiegelten Glaskapillare auf einem *STOE STADI P* Diffraktometer mit Cu-K α -Strahlung (Germanium-Monochromator, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) im Transmissionsmodus gemessen.

^[469] *DENZO-SMN* Data processing software, *Nonius* 1998.

^[470] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122.

^[471] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA*, 1994.

^[472] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 380–388.

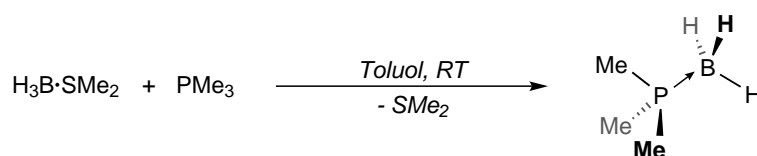
^[473] L. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849–854.

4.3 Synthesevorschriften

Einige der im Folgenden beschriebenen Verbindungen waren bereits im Vorfeld dieser Arbeit literaturbekannt. Die Charakterisierung dieser Moleküle erfolgte daher in der Regel ausschließlich mittels Multikern-NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen. Diese Daten sind zusätzlich zur Synthesebeschreibung angegeben, weitere analytische Daten können den jeweils angegebenen Referenzen entnommen werden.

4.3.1 Synthesen von basenstabilisierten Boranen

Trimethylphosphinboran ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$)



Es werden 9.7 ml einer PMe_3 -Lösung (1 M in THF) vorgelegt und mit 10 ml *n*-Pentan versetzt. Nach langsamer Zugabe von 0.801 g (0.014 mol, $\rho = 0.801 \text{ g cm}^{-3}$) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ wird das Reaktionsgemisch für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck bei 0 °C entfernt wurden, wird $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$ als farbloser Feststoff in 31 % Ausbeute (0.290 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, d_8 -Toluol):

$\delta = 1.33$ (dq, $^1J_{\text{BH}} = 96 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 15.3 \text{ Hz}$, 3 H, BH_3), 0.66 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.4 \text{ Hz}$, 9 H, CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, d_8 -Toluol):

$\delta = -36.69$ (dq, $^1J_{\text{BH}} = 96 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PB}} = 59 \text{ Hz}$, BH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, d_8 -Toluol):

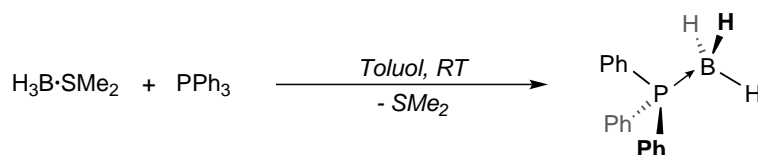
$\delta = -1.92$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 59 \text{ Hz}$, PB).

Elementaranalyse ($\text{C}_3\text{H}_{12}\text{BP}$, $MW = 89.91 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 40.08 % H: 13.45 %

gef.: C: 37.79 % H: 13.31 %

Weitere analytische Daten können Referenz [243] entnommen werden.

Triphenylphosphinboran ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_3$)

Es werden 1.000 g (3.813 mmol) PPh_3 in 10 ml *n*-Pentan suspendiert und langsam mit einem leichten Überschuss von 0.319 g (4.194 mmol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ versetzt. Die Reaktionsmischung wird kurz im Ultraschallbad behandelt und anschließend für 25 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt wurden, wird $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_3$ als farbloser Feststoff in 90 % Ausbeute (0.947 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, d_8 -Toluol):¹²¹

$\delta = 7.62\text{-}7.56$ (m, 15 H, CH), 2.02 (q, $^1J_{\text{BH}} = 91$ Hz, 3 H, BH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, d_8 -Toluol):

$\delta = -37.12$ (dq, $^1J_{\text{BH}} = 91$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 60$ Hz, BH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, d_8 -Toluol):

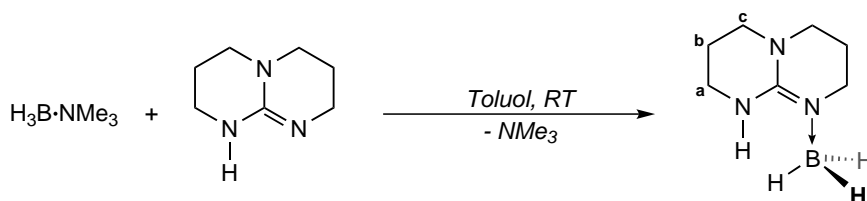
$\delta = 21.69$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 60$ Hz, PB).

Elementaranalyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BP}$, $MW = 276.13$ g mol⁻¹):

ber.: C: 78.30 % H: 6.57 %

gef.: C: 78.54 % H: 6.75 %

Weitere analytische Daten können Referenz [244] entnommen werden.

Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidinboran ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{hppH}$)

Es werden 0.100 g (0.718 mmol) hppH und 0.052 g (0.718 mmol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ vorgelegt, mit 10 ml Toluol versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittelvolumen der farblosen Lösung wird unter vermindertem Druck auf ca. $1/3$ reduziert und die Lösung mit 10 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach Lagerung bei -20 °C für 24 h wird der entstandene farblose

¹²¹ Bedingt durch die niedrigere Symmetrie von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_3$ im Vergleich zu $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PMe}_3$ sind die NMR-Signale stark verbreitert und die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung ist nicht aufgelöst.

Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet und das Reaktionsprodukt in 69 % Ausbeute (0.076 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, d_8 -Toluol):

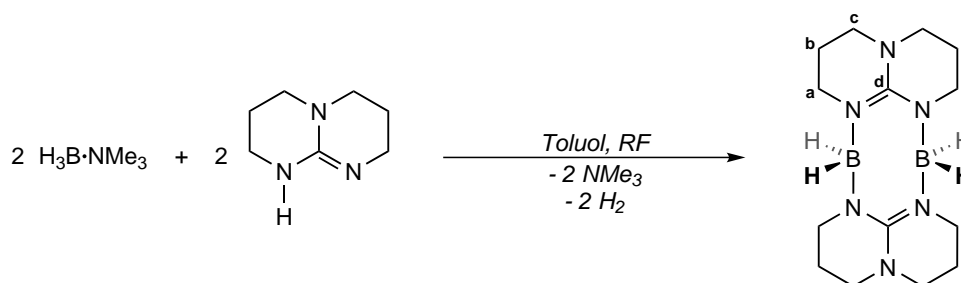
$\delta = 3.16$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 4 H, CH_2^a), 2.64 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 4 H, CH_2^c), 1.58 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 4 H, CH_2^b).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, d_8 -Toluol):

$\delta = -19.07$ (q, $^1J_{\text{BH}} = 94$ Hz, BH_3).

Weitere analytische Daten können Referenz [114] entnommen werden.

Bis- μ -(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(6) ($[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$)



Es werden 2.780 g (0.020 mol) hppH und 1.460 g (0.020 mol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ vorgelegt und mit 75 ml Toluol versetzt. Die farblose Reaktionslösung wird unter Rückflussbedingungen für 14 h gerührt und filtriert. Nach Reduktion des Filtrats auf ca. $2/3$ des ursprünglichen Volumens, wird das Reaktionsprodukt in Form von farblosen Kristallen bei -20 °C in 81 % Ausbeute (2.438 g) erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

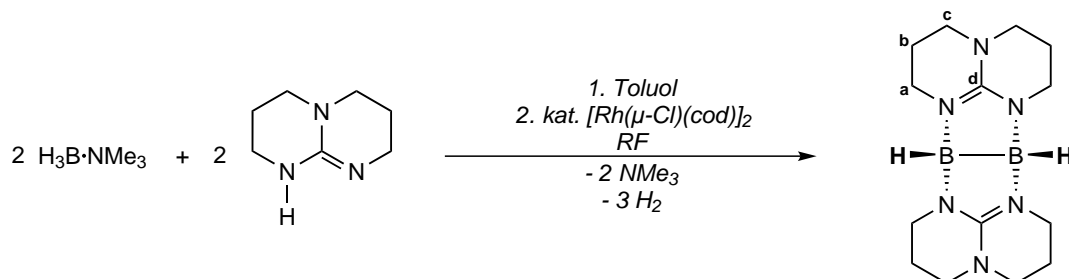
$\delta = 3.19$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 8 H, CH_2^a), 3.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 8 H, CH_2^c), 2.81 (s, 4 H, BH_2), 1.88 (quint, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 8 H, CH_2^b).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -3.97$ (t, $^1J_{\text{BH}} = 99$ Hz, BH_2).

Weitere analytische Daten können Referenz [156] entnommen werden.

4.3.2 Übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplungsreaktionen

Bis- μ -(hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidinato)diboran(4) ($[\text{HB}(\text{hpp})]_2$)

Es werden 1.390 g (0.010 mol) hppH und 0.73 g (0.010 mol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ vorgelegt und in 50 ml Toluol gelöst. Die farblose Lösung wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt und die vollständige Umsetzung zu $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt. Anschließend wird eine Lösung von 0.020 g (0.041 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in 2 ml Toluol hinzugegeben, worauf eine Farbänderung zu schwarz zu beobachten ist. Die Reaktionslösung wird für weitere 6 h unter Rückflussbedingungen erhitzt, filtriert und auf $2/3$ des ursprünglichen Volumens reduziert. Das Produkt wird durch Kristallisation bei -20°C und anschließender Trocknung unter vermindertem Druck als grauer Feststoff in 64 % Ausbeute (0.960 g) erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, C_6D_6):

$\delta = 3.54\text{-}3.48$ (m, 4 H, CH_2^a), $3.42\text{-}3.36$ (m, 4 H, CH_2^a), $2.45\text{-}2.39$ (m, 4 H, CH_2^c), 2.23 (s, 2 H, BH), $2.34\text{-}2.29$ (m, 4 H, CH_2^c), $1.55\text{-}1.39$ (m, 8 H, CH_2^b).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, C_6D_6):

$\delta = -1.15$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 252$ Hz, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6):

$\delta = 156.8$ (C^d), 46.8 (C^c), 45.3 (C^a), 22.6 (C^b).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$):

$\delta = 3.43\text{-}3.32$ (m, 8 H, CH_2^a), $2.67\text{-}2.62$ (m, 4 H, CH_2^c), $2.58\text{-}2.52$ (m, 4 H, CH_2^c), 2.17 (s, 2 H, BH), $1.66\text{-}1.53$ (m, 8 H, CH_2^b).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$):

$\delta = -1.53$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 371$ Hz, BH).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 3.27$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 8 H, CH_2^a), $3.14\text{-}3.08$ (m, 4 H, CH_2^c), $3.03\text{-}2.98$ (m, 4 H, CH_2^c), 2.17 (s, 2 H, BH), $1.90\text{-}1.79$ (m, 8 H, CH_2^b).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -2.41$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 215$ Hz, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):
 $\delta = 157.2$ (C^d), 47.7 (C^c), 45.6 (C^a), 23.5 (C^b).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_3CN):
 $\delta = 3.29$ - 3.16 (m, 8 H, CH_2^a), 3.12 - 2.98 (m, 8 H, CH_2^c), 2.15 (s, 2 H, BH), 1.83 - 1.76 (m, 8 H, CH_2^b).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_3CN):
 $\delta = -2.39$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 232$ Hz, BH).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, d_8 -THF):
 $\delta = 3.30$ - 3.20 (m, 8 H, CH_2^a), 3.11 - 2.97 (m, 8 H, CH_2^c), 2.24 (s, 2 H, BH), 1.88 - 1.75 (m, 8 H, CH_2^b).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, d_8 -THF):
 $\delta = -1.94$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 310$ Hz, BH).

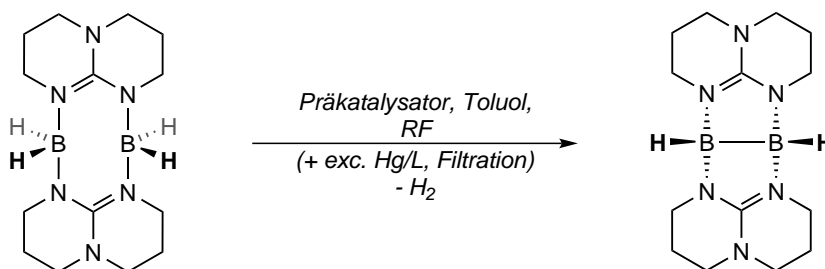
IR-Spektrum (CH_2Cl_2 -Lösung):

$\tilde{\nu} = 3053$ (w, C-H val.), 2936 (w, C-H val.), 2847 (w, C-H val.), 2303 (w, B-H val.), 2279 (w, B-H val.), 1575 (s, C=N val.) cm^{-1} .

Weitere analytische Daten können Referenz [114] entnommen werden.

Experimente zur übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$

Eine Übersicht der untersuchten Präkatalysatoren kann dem Ergebnisteil der Arbeit in Tabelle 2.5 entnommen werden. Der sich in den NMR-Versuchen durch die fortschreitenden Reaktionen aufbauende H_2 -Druck in den versiegelten Röhrcchen sollte in allen Fällen unter 1.5 bar liegen. Nichtsdestotrotz sollten die Röhrcchen mit Vorsicht behandelt werden.



Methode A: In einem abschmelzbaren NMR-Röhrcchen wurde eine Lösung mit 2 mol% des jeweiligen untersuchten Präkatalysators in d_8 -Toluol (in Bezug auf $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$) zu einer Lösung von 0.025 g (0.083 mmol) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in 0.6 ml d_8 -Toluol gegeben. Die Reaktionslösungen werden in flüssigem Stickstoff eingefroren und die Röhrcchen unter vermindertem Druck abgeschmolzen.

Die Lösungen werden auf Rückflusstemperatur erhitzt und der Reaktionsverlauf in regelmäßigen Abständen nach Abkühlen im Eisbad mittels ^1H -, ^{11}B -, und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Methode B: Eine Lösung von 2 mol% des jeweiligen untersuchten Präkatalysators in Toluol (in Bezug auf $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$) wird zu einer Lösung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ (0.060 g, 0.200 mmol) in 10 ml Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt und der Verlauf der Reaktion in regelmäßigen Abständen nach Abkühlen im Eisbad durch die Entnahme von Proben (ca. 0.4 ml) mittels ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Die versuchten übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplungen weiterer basenstabilisierter Borane erfolgten analog zu den beiden Vorschriften, ebenso wie die versuchten Dehydrierungen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in Gegenwart von zwei Äquivalenten ausgewählter Lewisbasen.

Mikrofiltrationsexperimente

Es wird eine Lösung von 2 mol% $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in Toluol (in Bezug auf $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$) zu einer Lösung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ (0.060 g, 0.200 mmol) in 10 ml Toluol gegeben, worauf die sofortige Bildung eines braun-schwarzen Reaktionsgemisches zu beobachten ist. Die Reaktionslösung wird für 10 min auf Rückflusstemperatur erhitzt und anschließend im Eisbad auf Raumtemperatur gekühlt. Nach der Mikrofiltration (*Millex Millipore* Filter, Porengröße 450 nm) in ein neues Schlenkrohr wird die klare Lösung erneut auf Rückflusstemperatur erhitzt. In verschiedenen Zeitabständen werden Proben (ca. 0.4 ml) entnommen und der Reaktionsverlauf mittels ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

Quecksilber-Vergiftungsexperimente

Es werden 0.060 g (0.200 mmol) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ und ein Überschuss von 0.146 g (0.728 mmol, ca. 90 eq. pro Rh-Atom) Quecksilber vorgelegt und mit 10 ml Toluol versetzt. Anschließend wird eine Lösung von 2 mol% $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in Toluol (in Bezug auf $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$) hinzugegeben, worauf die sofortige Bildung einer braun-schwarzen Lösung zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt und der Reaktionsverlauf in regelmäßigen Abständen durch die Untersuchung von Proben der Reaktionslösung (ca. 0.4 ml) mittels ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Exemplarische Vorschrift für die Vergiftungsexperimente durch Lewisbasen

Es werden in einem abschmelzbaren NMR-Röhrchen 0.025 g (0.083 mmol) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ vorgelegt und in 0.5 ml d_8 -Toluol gelöst. Nach Zugabe der Lewisbase (PPh_3 oder 1,10-Phenanthrolin) werden 0.008 g (0.002 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ hinzugefügt und die Reaktionsmischung kurz

im Ultraschallbad behandelt. Die NMR-Röhrchen werden in flüssigem Stickstoff eingefroren und unter vermindertem Druck abgeschmolzen. Die Reaktionslösung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt und der Verlauf der Reaktion mittels ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Stöchiometrische Umsetzungen von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$

Eine Lösung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in CH_2Cl_2 ($c = 2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) wird in eine UV-Küvette gegeben und sukzessive mit $1 \mu\text{l}$ einer Lösung aus $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ in CH_2Cl_2 ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) versetzt. Nach jeder Zugabe wird das Reaktionsgemisch mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

Auf Basis der UV/Vis-Untersuchungen werden 0.054 g (0.180 mmol) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ und 0.030 g (0.061 mmol , 3 eq.) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ vorgelegt, mit 5 ml Toluol versetzt und die Lösung für 10 min im Ultraschallbad behandelt. Die braun-schwarze Lösung wird für 15 min bei Raumtemperatur gerührt und eine Probe (0.4 ml) mittels ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Im Anschluss werden alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt und der schwarze Rückstand drei Mal mit je 5 ml Toluol gewaschen, getrocknet und mittels Pulverdiffraktometrie untersucht.

4.3.3 Hydrierungsversuche von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$

Alle Reaktionen im Hochdruckreaktor wurden im Autoklavenlabor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt. Die Proben wurden in der Glovebox vorbereitet und unter Argonatmosphäre gelagert. Vor ihrer Verwendung wurden die Hochdruckreaktoren durch einen Stickstoffüberdruck von 12 bar gespült und auf ihre Dichtheit getestet.

In-situ NMR-Versuche: Es wird eine Lösung von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in 3.5 ml Toluol ($c \approx 0.1 \text{ mol l}^{-1}$) bzw. $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ($c \approx 0.2 \text{ mol l}^{-1}$) hergestellt und durch Mikrofiltration (*Millex Millipore*, Porengröße 450 nm) gereinigt. Mittels HPLC-Kapillaren wird die Lösung in einen Torushohlraum-Probenkopf überführt und anschließend unter Wasserstoffdrücken von 20 bar bis 50 bar im Temperaturbereich zwischen $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $100 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

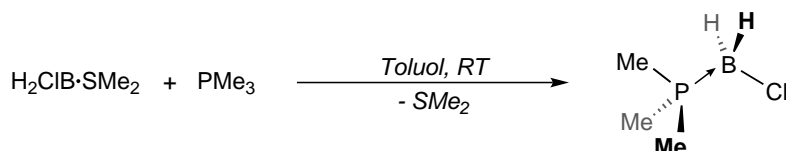
Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen im NMR-Maßstab: In verschiedenen NMR-Röhrchen werden je 0.015 g (0.050 mmol) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit jeweils unterschiedlichen Präkatalysatoren ($\approx 2 \text{ mol}\%$, siehe Tabelle 2.8 im Ergebnisteil) vorgelegt und mit je 0.5 ml $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ versetzt. Die NMR-Röhrchen werden unter Rühren für 36 h bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ unter eine Wasserstoffatmosphäre von 50 bar (*Berghof*-Hochdruckreaktor) gesetzt und anschließend unter H_2 -Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Röhrchen werden unter N_2 -Atmosphäre gesetzt und die Reaktionslösungen mittels ^1H -, ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

In Analogie zu den Reaktionen im NMR-Maßstab werden größere Mengen von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in An- und Abwesenheit von Übergangsmetallverbindungen bei verschiedenen H_2 -Drücken und Temperaturen umgesetzt. Nach Ablassen des Wasserstoffdrucks werden die Reaktionsmischungen unter vermindertem Druck getrocknet und die Rückstände mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

4.3.4 Synthesen basenstabiler Halogenborane und Reduktionsversuche

Das in den Synthesen eingesetzte Dimethylsulfid-monochlorboran ($H_2ClB \cdot SMe_2$) ist auf Basis von 1H - und $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen ein Verbindungsgemisch aus $H_2ClB \cdot SMe_2$ (ca. 73 %), Dimethylsulfid-dichlorboran ($HCl_2B \cdot SMe_2$, ca. 9 %) und Dimethylsulfid-boran ($H_3B \cdot SMe_2$, ca. 18 %). Die beiden letztgenannten Verbindungen lassen sich nicht effektiv von der Monochlorboranverbindung trennen, weshalb sich zum Teil H_3B - und HCl_2B -Verbindungen in den Reaktionsprodukten wiederfinden. Im Folgenden wird auf die Angabe der analytischen Daten dieser Nebenprodukte verzichtet. Je nach Zusammensetzung des Produktgemisches zeigen sich größere oder kleinere Abweichungen in den durchgeführten Elementaranalysen, deren Ergebnisse jedoch im Einklang mit den durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie ermittelten Produktverhältnissen stehen.

Trimethylphosphin-monochlorboran ($H_2ClB \cdot PMe_3$)



Es werden 0.212 g (1.920 mmol, $\rho = 1.059 \text{ g cm}^{-3}$) $H_2ClB \cdot SMe_2$ in 5 ml Toluol gelöst und langsam mit 1.92 ml (1.920 mmol) einer PMe_3 -Lösung (1 M in THF) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt, worauf die Bildung eines farblosen Feststoffes zu beobachten ist. Nachdem alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt wurden, wird der farblose Rückstand zwei Mal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Zielverbindung $H_2ClB \cdot PMe_3$ wird in 83 % Ausbeute (0.198 g) erhalten.

1H -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 2.34$ (q, $^1J_{BH} = 114 \text{ Hz}$, 2 H, BH_2), 1.44 (d, $^2J_{PH} = 11 \text{ Hz}$, 9 H, CH_3).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -17.50$ (dt, $^1J_{BH} = 114 \text{ Hz}$, $^1J_{PB} = 85 \text{ Hz}$, BH_2).

^{31}P -NMR (161.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -9.76$ (q, $^1J_{PB} = 85 \text{ Hz}$, PB).

Massenspektrum (EI^+ , CH_2Cl_2):

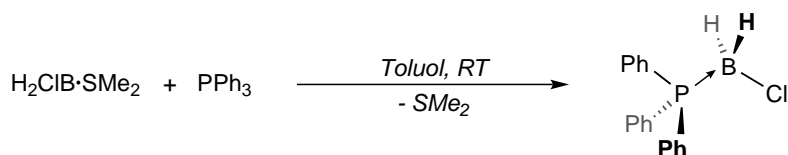
$m/z = 123.1$ ($[M-H]^+$, 10 %), 89.1 ($[M-Cl]^+$, 66 %), 76.1 ($[L]^+$, 100 %), 61.2 ($[L-Me]^+$, 32 %).

Elementaranalyse ($C_3H_{11}BClP$, $MW = 124.35 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 28.98 % H: 8.92 %

gef.: C: 29.16 % H: 8.74 %

Weitere analytische Daten können Referenz [236] entnommen werden.

Triphenylphosphinmonochlorboran ($\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PPh}_3$)

Es werden 0.212 g (1.920 mmol, $\rho = 1.059 \text{ g cm}^{-3}$) $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ in 5 ml Toluol gelöst und portionsweise mit 0.504 g (1.920 mmol) PPh_3 versetzt. Die Reaktionslösung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt, worauf die Bildung eines farblosen Feststoffes zu beobachten ist. Nachdem alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt wurden, wird der farblose Rückstand zwei Mal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Zielverbindung $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PPh}_3$ wird in 70 % Ausbeute (0.419 g) erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{PPh}_3$ in THF bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CD_2Cl_2):¹²²

$\delta = 7.68\text{-}7.50$ (m, 16 H, CH), 1.65 (dq, $^1J_{\text{BH}} = 83 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 12 \text{ Hz}$, 2 H, BH_2).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, CD_2Cl_2):¹²³

$\delta = -17.60$ (s, BH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 5.34$ (s, PB).

Elementaranalyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BClP}$, $MW = 310.57 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 69.61 % H: 5.52 %

gef.: C: 67.96 % H: 5.98 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

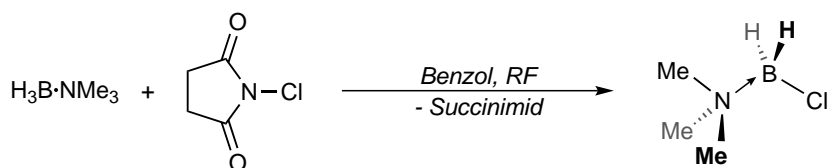
$\tilde{\nu} = 3057$ (w, C–H val.), 2934 (w, C–H val.), 2851 (w, C–H val.), 1435 (s), 1482 (m, C=C val.), 2427 (m, B–H val.), 2387 (m, B–H val.) cm^{-1} .

Weitere analytische Daten können Referenz [237] entnommen werden.

¹²² Aufgrund von Überlagerungen der Signale der Arylprotonen mit denen der nicht abzutrennenden $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{PPh}_3$ -Verunreinigung ist eine genauere Zuordnung nicht möglich.

¹²³ Dieses und das Signal im $^{31}\text{P-NMR}$ sind bedingt durch die hohe Anisotropie stark verbreitert, weshalb die erwarteten Kopplungsmuster nicht gut genug aufgelöst sind und die Signale daher als „Singulett“ bezeichnet werden.

Trimethylaminmonochlorboran ($\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$)



Es werden 6.677 g (0.050 mol) *N*-Chlorsuccinimid in 100 ml Benzol suspendiert, auf 6 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung von 3.648 g (0.050 mol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ in 50 ml Benzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 15 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Filtrat auf ca. 50 ml eingengt. Das auskristallisierte Succinimid wird von der Lösung abgetrennt und die Lösung unter vermindertem Druck getrocknet, worauf $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ in 68 % Ausbeute (3.660 g) als farbloser Feststoff erhalten wird.

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 2.64$ (s, 9 H, CH_3), 2.52 (s, 2 H, BH_2).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

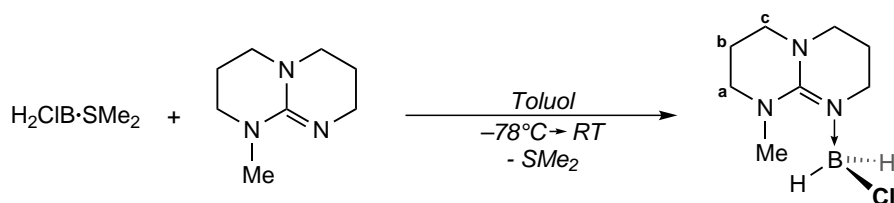
$\delta = -0.17$ (t, $^1J_{\text{BH}} = 123$ Hz, BH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 50.7$ (NC)

Weitere analytische Daten können den Referenzen [238] und [239] entnommen werden.

Hexahydro-1-methyl-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidinmonochlorboran ($\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{hppMe}$)



Es werden 0.294 g (1.920 mmol, $\rho = 1.067$ g cm^{-3}) hppMe in 5 ml Toluol gelöst und bei -78 °C langsam mit einer gekühlten Lösung von 0.212 g (1.920 mmol, $\rho = 1.059$ g cm^{-3}) $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ in 5 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wird über einen Zeitraum von 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Rückstand wird zwei Mal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet, worauf 0.382 g eines farblosen Feststoffs (98 % Ausbeute in Bezug auf $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{hppMe}$) erhalten werden. Die Zielverbindung liegt laut ^1H -

und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie mit $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppMe}$ im Verhältnis 2:1 vor und lässt sich nicht zersetzungsfrei vom Dichlorboranaddukt trennen.

^1H -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 3.16$ (s, 8 H, CH_3), 3.22-2.97 (m, 8 H, $\text{CH}_2^{a,c}$), 2.27-2.05 (m, 4 H, CH_2^b).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -2.66$ (t, $^1J_{\text{BH}} = 107$ Hz, BH_2).

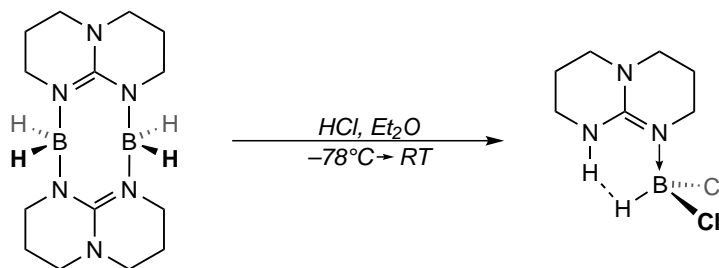
Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{BCl}$, $\text{MW} = 201.51$ g mol $^{-1}$):

ber.: C: 45.36 % H: 7.95 % N: 19.83 %

gef.: C: 44.88 % H: 8.03 % N: 19.67 %

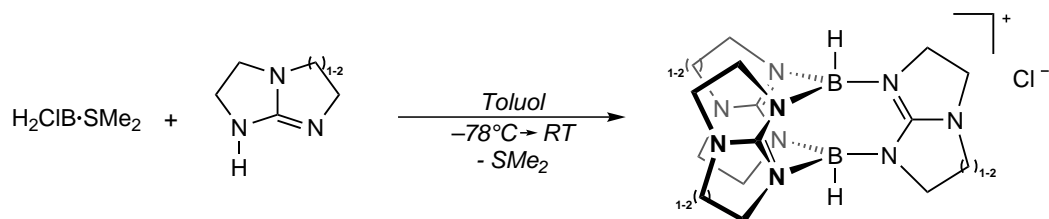
Die berechnete Elementaranalysenzusammensetzung entspricht dem im NMR-Spektrum gefundenen Produktverhältnis von 2:1 für $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{hppMe}$ zu $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppMe}$.

Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidindichlorboran ($\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppH}$)



Es werden 0.030 g (0.100 mmol) $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ in 10 ml Diethylether gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach langsamer Zugabe von 0.1 ml einer HCl-Lösung (2 M in Diethylether) wird die Reaktionslösung für 15 min gerührt, wobei die Bildung eines farblosen Feststoffes zu beobachten ist. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\text{hppH}$ können aus einem Lösungsmittelgemisch in CH_2Cl_2 und *n*-Pentan bei -20 °C erhalten werden. Aufgrund der hohen Instabilität der Verbindung bei Temperaturen über 0 °C konnten keine weiteren aussagekräftigen analytischen Daten erhalten werden.

Weitere Umsetzungen mit bicyklischen Guanidinen



Es werden 0.212 g (1.920 mmol, $\rho = 1.059 \text{ g cm}^{-3}$) $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{SMe}_2$ in 5 ml Toluol gelöst, auf -78°C gekühlt und langsam in eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von 0.213 g (1.920 mmol) Htbo bzw. 0.240 g (1.92 mmol) Htbn in 5 ml Toluol überführt. Das Reaktionsgemisch wird für 18 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Verbindungen werden unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand zwei Mal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Da die Reaktionsprodukte bereits zuvor in der Arbeitsgruppe synthetisiert wurden, wurde auf weitere analytische Untersuchungen verzichtet.

Htbo ($n = 1$):¹²⁴

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 4.17\text{-}3.98$ (m, 12 H, CH_2^b), $3.45\text{-}3.29$ (m, 12 H, CH_2^a).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -6.86$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 114 \text{ Hz}$, BH).

Htbn ($n = 2$):

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 3.43\text{-}3.18$ (m, 24 H, $\text{CH}_2^{b,c}$), $1.89\text{-}1.81$ (m, 6 H, CH_2^a).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 0.75$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 110 \text{ Hz}$, 1 B, BH), -1.34 (d, $^1J_{\text{BH}} = 105 \text{ Hz}$, 1 B, BH).

Weitere analytische Daten für beide Kationen können Referenz [474] entnommen werden.

¹²⁴ Die Zuordnungen der NMR-Signale erfolgen auf Basis der Nomenklatur des hpp-Ringes, für Htbn ($n = 2$) wurde nur die Bildung eines der beiden möglichen Isomere (in dem ein tbn-Ring alternierend zu den beiden anderen angeordnet ist) beobachtet.

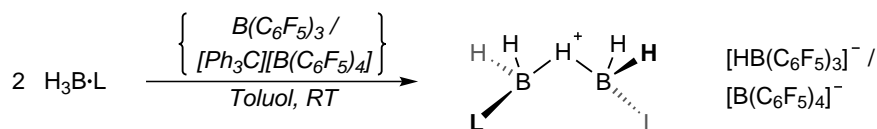
Exemplarische Vorschrift für die Reduktionsversuche von basenstabilisierten Halogenboranen

Es wird das Reduktionsmittel (KC_8 in 5 ml Toluol, Na in 5 ml Toluol oder $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ in THF) vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Äquimolare Mengen eines basenstabilisierten Halogenborans werden ebenfalls in 5 ml Toluol gelöst, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend langsam zum Reduktionsmittel gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, eine Probe (ca. 0.4 ml) entnommen und mittels ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Im Anschluss werden alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand erneut mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

4.3.5 Synthese basenstabilisierter Boreniumkationen

Die Versuche zur Darstellung von basenstabilisierten Boreniumkationen erfolgten für verschiedene Lewisbasen (L). Da die Ergebnisse in allen Fällen ähnlich waren und die Reaktionsprodukte nicht in Reinform isoliert werden konnten, sind die Durchführungen am Beispiel der Trimethylamin-Verbindungen beschrieben.

Synthese von Boreniumkationen durch Hydridabstraktion



Es werden 0.014 g (0.181 mmol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ vorgelegt und in 5 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur wird langsam eine Lösung von 0.084 g (0.091 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in 5 ml Toluol hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 4 h gerührt. Nachdem alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt wurden, wird der farblose Rückstand zwei Mal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und getrocknet. Die Zielverbindung liegt laut ^1H -NMR-Spektroskopie mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ im ungefähren Verhältnis von 5:1 vor und lässt sich nicht zersetzungsfrei vom Boranaddukt trennen.

^1H -NMR (399.9 MHz, d_8 -Toluol):¹²⁵

$\delta = 1.84$ (s, 18 H, CH_3), -2.48 (s, 1 H, BH).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, d_8 -Toluol):

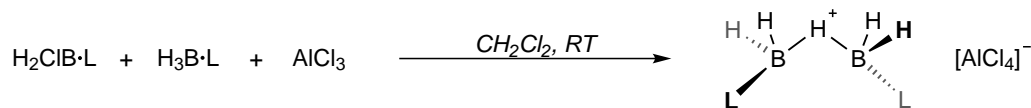
$\delta = -0.30$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 419$ Hz, 2 B, BH), -16.12 (s, 1 B, BH).

¹²⁵ Das Signal der BH_2 -Gruppen überlagert sich mit dem CH_3 -Signal.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz, d_8 -Toluol):

$\delta = -132.24$ (s, *o-F*), -163.05 (s, *p-F*), -167.02 (s, *m-F*).

Synthese von Boreniumkationen durch Chloridabstraktion



Es werden äquimolare Mengen von 0.931 mmol $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ (0.068 g) und AlCl_3 (0.124 g) vorgelegt und mit 3.5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Zur Reaktionslösung wird langsam eine Lösung des korrespondierenden basenstabilisierten Monochlorborans $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ (0.100 g, 0.931 mmol) in 1.5 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur hinzugegeben und die vereinigte Lösung wird für 2 h gerührt. Es werden alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Feststoff zwei Mal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen. Die Zielverbindung liegt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ im ungefähren Verhältnis von 3:1 vor und lässt sich nicht zersetzungsfrei vom Monochlorboranaddukt trennen.

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CD_2Cl_2):¹²⁶

$\delta = 2.83$ (s, 18 H, CH_3), -1.80 (s, 1 H, BH).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.3 MHz, CD_2Cl_2):¹²⁷

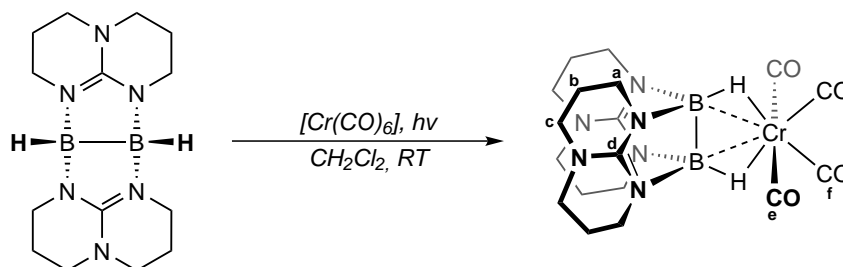
$\delta = 0.43$ (s, BH).

Deprotonierungsversuche von basenstabilisierten Boreniumkationen

Eine Lösung aus 0.050 g (0.076 mmol) $[\{\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3\}_2(\mu\text{-H})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in 2.5 ml Toluol wird langsam zu einer Suspension von 0.009 g (0.076 mmol) KO^tBu in 2.5 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 5 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird eine Probe (0.4 ml) mittels ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht und anschließend alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wird erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

¹²⁶ Das Signal der BH_2 -Gruppen überlagert sich mit dem CH_3 -Signal.

¹²⁷ Durch eine Überlagerung mit dem Signal von $\text{H}_2\text{ClB}\cdot\text{NMe}_3$ ($\delta = -0.16$) sind die Linienform des Produktsignals und die B–H-Kopplungen nicht aufgelöst, weshalb das Produktsignal als „Singulett“ bezeichnet wird.

4.3.6 Koordinationsverbindungen des [HB(hpp)]₂Tetracarbonyl-(bis(hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidinato)diboran(4))chrom(0)
([Cr(CO)₄{HB(hpp)}₂])

Es werden 0.060 g (0.200 mmol) [HB(hpp)]₂ und 0.044 g (0.200 mmol) [Cr(CO)₆] vorgelegt und mit 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die klare, farblose Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt, woraufhin eine orangene Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand in 1 ml CH₂Cl₂ gelöst. Durch Zugabe von 10 ml Et₂O wird das Produkt als orange-roter Feststoff nach Trocknung unter vermindertem Druck in 55 % Ausbeute (0.051 g) erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von [Cr(CO)₄{HB(hpp)}₂] in CH₂Cl₂ bei 2 °C erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (399.9 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 3.40-3.30 (m, 8 H, CH₂^a), 3.13-3.05 (m, 4 H, CH₂^c), 3.02-2.95 (m, 4 H, CH₂^e), 1.91-1.83 (m, 8 H, CH₂^b), -4.84 (s, 2 H, BH).

¹¹B-NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂):

δ = -8.76 (s, Δν_{1/2} = 161 Hz, BH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 234.7 (C^f), 218.0 (C^e), 156.8 (C^d), 47.0 (C^c), 45.5 (C^a), 22.3 (C^b).

Massenspektrum (LIFDI, CH₂Cl₂):

m/z = 463.9 ([M]⁺, 100 %), 464.0 ([M]⁺, 74 %), 462.9 ([M]⁺, 59 %), 301.1 ([L+H]⁺, 14 %).

Elementaranalyse (C₁₈H₂₆B₂CrN₆O₄, MW = 464.06 g mol⁻¹):

ber.: C: 46.59 % H: 5.65 % N: 18.11 %

gef.: C: 46.46 % H: 5.78 % N: 17.80 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2953 (m, C-H val.), 2934 (m, C-H val.), 2858 (m, C-H val.), 2756 (w, C-H val.), 2010 (m, B-H val.), 1900 (s, C=O val.), 1865 (s, C=O val.), 1825 (s, C=O val.), 1584 (s, C=N val.), 1560 (s, C=N val.), 1508 (m), 1499 (m), 1474 (m), 1458 (m), 1439 (m), 1404 (m), 1396 (m),

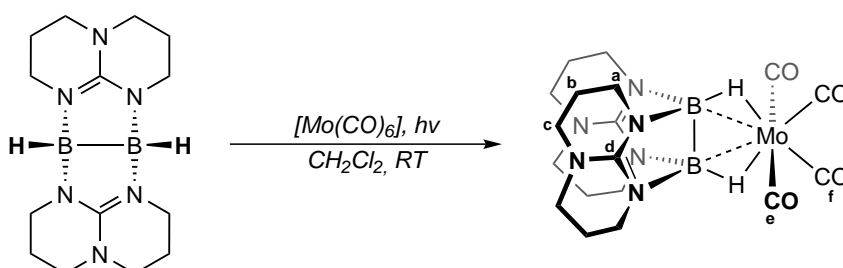
1369 (w), 1348 (m), 1321 (m), 1306 (m), 1290 (m), 1275 (m), 1221 (m), 1186 (m), 1099 (w), 1045 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 1.776 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$):

$\lambda_1(\epsilon) = 483 (740)$, $\lambda_2(\epsilon) = 404 (1040)$, $\lambda_3(\epsilon) = 311 (2880) \text{ nm}$ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Thermogravimetrie: Zersetzung bei $174 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tetracarbonyl-(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))molybdän(0)
($[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$)



Es werden 0.060 g (0.200 mmol) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und 0.053 g (0.200 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ vorgelegt und mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die klare, farblose Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt, woraufhin eine gelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst. Durch Zugabe von 10 ml Et_2O wird das Produkt als gelber Feststoff nach Trocknung unter vermindertem Druck in 80 % Ausbeute (0.081 g) erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in CH_2Cl_2 bei $2 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 3.37\text{-}3.31$ (m, 8 H, CH_2^a), $3.17\text{-}3.05$ (m, 4 H, CH_2^c), $3.05\text{-}2.95$ (m, 4 H, CH_2^e), $1.92\text{-}1.82$ (m, 8 H, CH_2^b), -2.91 (s, 2 H, BH).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -7.65$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 164 \text{ Hz}$, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 225.7$ (C^f), 208.1 (C^e), 156.9 (C^d), 47.1 (C^c), 45.1 (C^a), 22.8 (C^b).

Massenspektrum (LIFDI, CH_2Cl_2):

$m/z = 506.7$ ($[\text{M}]^+$, 100 %), 509.7 ($[\text{M}]^+$, 97 %), 301.1 ($[\text{L}+\text{H}]^+$, 13 %).

Elementaranalyse ($C_{18}H_{26}B_2MoN_6O_4$, $MW = 508.02 \text{ g mol}^{-1}$):

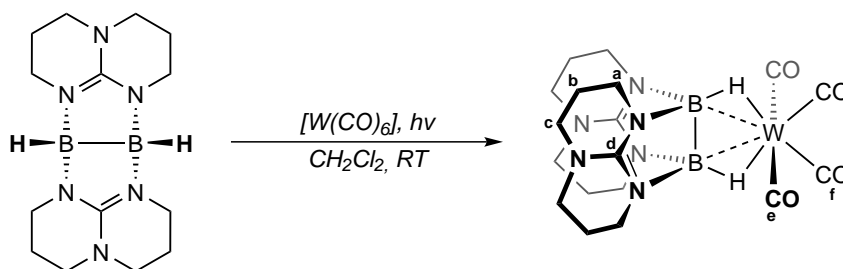
ber.: C: 42.56 % H: 5.16 % N: 16.54 %

gef.: C: 42.78 % H: 5.30 % N: 16.52 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2949$ (m, C–H val.), 2928 (m, C–H val.), 2860 (m, C–H val.), 2758 (w, C–H val.), 2018 (m, B–H val.), 1904 (s, C=O val.), 1856 (s, C=O val.), 1834 (s, C=O val.), 1584 (s, C=N val.), 1560 (s, C=N val.), 1476 (m), 1462 (m), 1439 (m), 1404 (m), 1396 (m), 1371 (m), 1346 (m), 1319 (m), 1290 (m), 1275 (m), 1219 (m), 1186 (m), 1113 (m), 1097 (m), 1042 (m) cm^{-1} .

Tetracarbonyl-(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))wolfram(0)
($[W(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$)



Es werden 0.060 g (0.200 mmol) $[HB(hpp)]_2$ und 0.070 g (0.200 mmol) $[W(CO)_6]$ vorgelegt und mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die klare, farblose Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt, woraufhin eine gelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst. Durch Zugabe von 10 ml Et_2O wird das Produkt als gelber Feststoff nach Trocknung unter vermindertem Druck in 63 % Ausbeute (0.075 g) erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von $[W(CO)_4\{HB(hpp)\}_2]$ in CH_2Cl_2 bei 2 °C erhalten werden.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 3.35$ (t, $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$, 5.80 H, CH_2^a), 3.16-3.10 (m, 4 H, CH_2^c), 3.04-3.00 (m, 4 H, CH_2^e), 1.93-1.85 (m, 8 H, CH_2^b), -3.26 (s, 2 H, $^1J_{WH} = 29.5 \text{ Hz}$, BH).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -7.73$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 154 \text{ Hz}$, BH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 217.2$ (C^f), 203.9 (C^e), 157.1 (C^d), 47.0 (C^c), 45.0 (C^a), 22.7 (C^b).

Massenspektrum (LIFDI, CH₂Cl₂):

$m/z = 593.8$ ([M]⁺, 100 %), 595.8 ([M]⁺, 96 %), 301.0 ([L+H]⁺, 8 %).

Elementaranalyse (C₁₈H₂₆B₂N₆O₄W, MW = 595.90 g mol⁻¹):

ber.: C: 36.28 % H: 4.40 % N: 14.10 %

gef.: C: 35.80 % H: 4.89 % N: 13.69 %

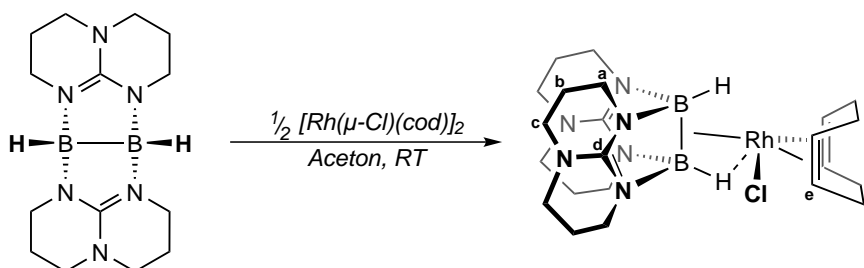
IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3287$ (w), 3213 (w), 3157 (w), 2953 (m, C–H val.), 2934 (m, C–H val.), 2858 (m, C–H val.), 2756 (w, C–H val.), 2041 (w, B–H val.), 2012 (m, B–H val.), 1892 (s, C=O val.), 1856 (s, C=O val.), 1819 (s, C=O val.), 1638 (w), 1585 (s, C=N val.), 1560 (s, C=N val.), 1474 (m), 1458 (m), 1439 (m), 1404 (m), 1396 (m), 1371 (w), 1348 (m), 1321 (m), 1306 (m), 1290 (m), 1275 (m), 1221 (m), 1182 (m), 1099 (w), 1045 (w) cm⁻¹.

Raman-Spektrum ($\lambda = 514.5$ nm, $P = 0.15$ W):

$\tilde{\nu} = 2010$ (s, B–H val.), 1894 (m, C=O val.), 1847 (s, C=O val.), 1825 (s, C=O val.), 1809 (m, C=O val.) cm⁻¹.

**Chloro-(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))-
(cyclooctadien)rhodium(I) ([RhCl(cod){HB(hpp)}₂])**



Es werden 0.060 g (0.200 mmol) [HB(hpp)]₂ und 0.049 g (0.100 mmol) [Rh(μ -Cl)(cod)]₂ vorgelegt und mit 10 ml Aceton versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird überschüssiges Lösungsmittel abgenommen. Das Reaktionsprodukt wird nach Waschen mit Aceton und Trocknung bei vermindertem Druck in 84 % Ausbeute (0.092 g) erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von [RhCl(cod){HB(hpp)}₂] in Aceton bei –20 °C erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (399.9 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 3.50$ (s, 4 H, CH^e), 3.38-3.26 (m, 8 H, CH₂^a), 3.09-3.03 (m, 4 H, CH₂^c), 3.01-2.95 (m, 4 H, CH₂^c), 2.43-2.35 (m, 4 H, CH₂^f), 2.09 (d, ¹J_{RhH} = 9.3 Hz, 2 H, BH), 1.90-1.78 (m, 8 H, CH₂^b), 1.69-1.63 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4 H, CH₂^f).

¹¹B-NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = -7.59$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 186$ Hz, BH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 73.2$ (C^e), 47.3 (C^c), 46.4 (C^a), 31.9 (C^f), 22.9 (C^b). Die Signale der quartären Kohlenstoffatome (C^d) konnten nicht beobachtet werden.

¹⁰³Rh-NMR (12.7 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = -7327$ (s, Rh).

Massenspektrum (LIFDI, CH₂Cl₂):

$m/z = 545.9$ ([M-H]⁺, 2 %), 511.8 ([M-Cl]⁺, 4 %), 510.9 ([M-HCl]⁺, 9 %), 301.1 ([L+H]⁺, 100 %), 300.1 ([L]⁺, 49 %).

Elementaranalyse (C₂₂H₃₈B₂ClN₆Rh, MW = 635.87 g mol⁻¹):

ber.: C: 48.35 % H: 7.01 % N: 15.38 %

gef.: C: 48.38 % H: 7.17 % N: 15.22 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2999$ (m, C-H val.), 2981 (m, C-H val.), 2951 (m, C-H val.), 2930 (m, C-H val.), 2857 (m, C-H val.), 2843 (m, C-H val.), 2828 (m, C-H val.), 2752 (m, C-H val.), 2367 (w), 2258 (w, B-H val.), 1576 (s, C=N val.), 1497 (m), 1476 (m), 1468 (m), 1458 (m), 1439 (m), 1396 (m), 1366 (m), 1325 (m), 1319 (m), 1306 (m), 1287 (m), 1271 (m), 1219 (m), 1180 (m), 1115 (m), 1099 (m), 1065 (m), 1045 (m) cm⁻¹.

IR-Spektrum (CH₂Cl₂-Lösung):

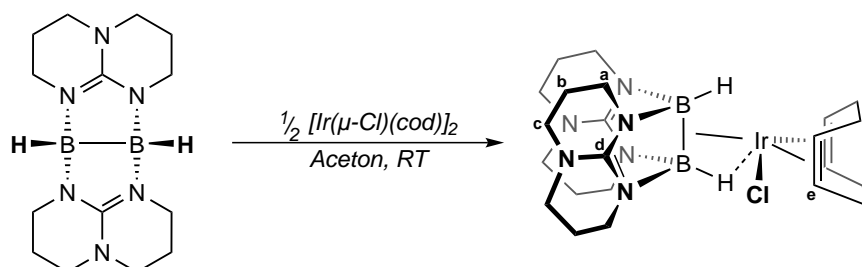
$\tilde{\nu} = 3041$ (w, C-H val.), 2961 (w, C-H val.), 2937 (w, C-H val.), 2915 (w, C-H val.), 2856 (w, C-H val.), 2834 (w, C-H val.), 2251 (w, B-H val.), 1577 (s, C=N val.) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, $c = 1.237 \times 10^{-4}$ mol l⁻¹):

$\lambda_1(\epsilon) = 333$ (1617) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹).

Thermogravimetrie: Zersetzung bei 141 °C.

**Chloro-(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))-
(cyclooctadien)iridium(I) ([IrCl(cod){HB(hpp)}₂])**



Es werden 0.060 g (0.200 mmol) [HB(hpp)]₂ und 0.067 g (0.100 mmol) [Ir(μ-Cl)(cod)]₂ vorgelegt und mit 10 ml Aceton versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird überschüssiges Lösungsmittel entfernt und 10 ml abs. Et₂O zur hellgelben Suspension gegeben. Das Reaktionsprodukt wird nach weiteren 20 min Rühren und nach Entfernung des Lösungsmittels, Waschen mit Aceton und Trocknung bei vermindertem Druck in 72 % Ausbeute (0.092 g) als hellgelber Feststoff erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von [IrCl(cod){HB(hpp)}₂] in CH₂Cl₂ bei -20 °C erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (399.9 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 3.40-3.25 (m, 8 H, CH₂^a), 3.18-2.95 (m, 12 H, CH^e + CH₂^c), 2.17 (s, 4 H, CH₂^f), 1.93-1.74 (m, 8 H, CH₂^b), 1.53-1.43 (m, 4 H, CH₂^d), 0.67 (s, 2 H, BH).

¹¹B-NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂):

δ = -4.69 (s, Δν_{1/2} = 163 Hz, BH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 158.9 (C^d), 59.4 (C^e), 47.2 (C^c), 46.7 (C^a), 33.0 (C^f), 22.8 (C^b).

Massenspektrum (LIFDI, CH₂Cl₂):

m/z = 636.2 ([M]⁺, 100 %), 635.2 ([M]⁺, 64 %), 634.2 ([M]⁺, 51 %), 301.2 ([L+H]⁺, 8 %).

Elementaranalyse (C₂₂H₃₈B₂ClN₆Ir, MW = 635.87 g mol⁻¹):

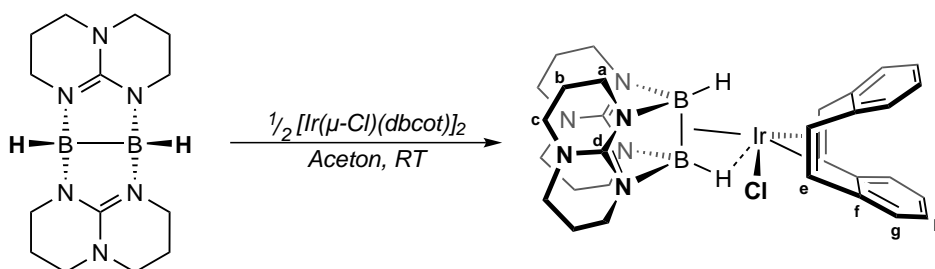
ber.: C: 41.55 % H: 6.02 % N: 13.22 %

gef.: C: 41.98 % H: 6.27 % N: 13.03 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2976 (m, C-H val.), 2955 (m, C-H val.), 2951 (m, C-H val.), 2922 (m, C-H val.), 2855 (m, C-H val.), 2841 (m, C-H val.), 2828 (m, C-H val.), 2820 (m, C-H val.), 2749 (w, C-H val.), 2681 (w, C-H val.), 2282 (w, B-H val.), 1711 (w, C=C val.), 1584 (s, C=N val.), 1477 (m), 1468 (m), 1456 (m), 1437 (m), 1396 (m), 1395 (m), 1364 (m), 1350 (m), 1321 (m), 1306 (m), 1288 (m), 1271 (m), 1221 (s), 1211 (m), 1182 (m), 1152 (m), 1119 (m), 1099 (m), 1047 (m), 1001 (m) cm⁻¹.

**Chloro-(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))-
(dibenzo[a,e]cyclooctatetraen)iridium(I) ([IrCl(dbcot){HB(hpp)}₂])**



Es werden 0.030 g (0.100 mmol) [HB(hpp)]₂ und 0.043 g (0.050 mmol) [Ir(μ-Cl)(dbcot)]₂ vorgelegt und mit 10 ml Aceton versetzt. Die bräunliche Lösung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Der blassgelbe Rückstand wird drei Mal mit je 5 ml Aceton gewaschen und das Reaktionsprodukt nach Trocknung unter vermindertem Druck in 20 % Ausbeute erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von [IrCl(dbcot){HB(hpp)}₂] in Aceton bei –20 °C erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (399.9 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 7.01-6.68 (m, 8 H, CH₂^{g,h}), 4.48-4.01 (m, 4 H, CH^e), 3.37-3.28 (m, 8 H, CH₂^a), 3.14-3.03 (m, 8 H, CH₂^c), 1.95-1.86 (m, 8 H, CH₂^b), 0.80 (s, 2 H, BH).¹²⁸

¹¹B-NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂):

δ = –4.57 (s, Δν_{1/2} = 174 Hz, BH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 125.5 (C^{g,h} + C^f), 46.8 (C^c), 46.1 (C^a), 22.5 (C^b). Die Signale der quartären Kohlenstoffatome und der Methinkohlenstoffatome (C^d und C^e) konnten nicht beobachtet werden.

Massenspektrum (LIFDI, CH₂Cl₂):

m/z = 732.0 ([M]⁺, 100 %), 731.0 ([M-H]⁺, 62 %), 696.0 ([M-Cl]⁺, 7 %), 300.5 ([L]⁺, 26 %).

Elementaranalyse (C₃₀H₃₈B₂ClN₆Ir, MW = 731.96 g mol⁻¹):

ber.: C: 49.23 % H: 5.23 % N: 11.48 %

gef.: C: 49.56 % H: 5.53 % N: 10.76 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

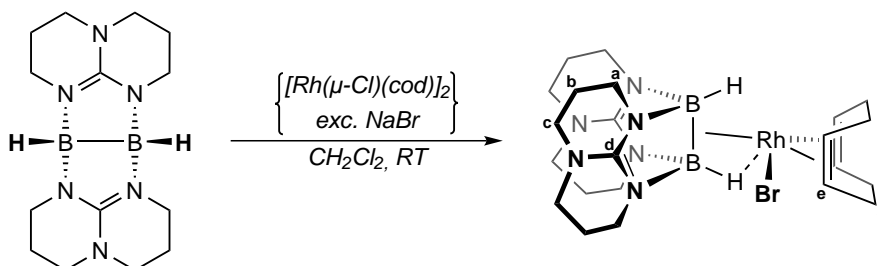
ν̃ = 3061 (w, C–H val.), 3017 (w, C–H val.), 3004 (w, C–H val.), 2951 (m, C–H val.), 2932 (m, C–H val.), 2851 (m, C–H val.), 2753 (w, C–H val.), 2682 (w, C–H val.), 2638 (w, C–H val.), 2297 (w, B–H val.), 1712 (s, C=C val.), 1654 (w), 1647 (w), 1636 (w), 1588 (s, C=N val.),

¹²⁸ Das Signal der Vinylprotonen (CH^e) setzt sich aus zwei breiten (Δν_{1/2} ≈ 30 Hz) sich überlagernden Singulettsignalen zusammen, was der Einfachheit halber an dieser Stelle als „Multiplett“ bezeichnet wird.

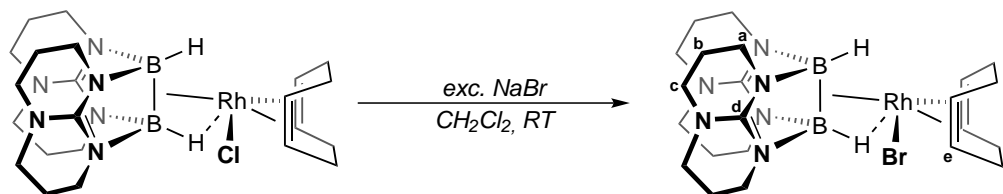
1577 (s, C=N val.), 1575 (s, C=N val.), 1485 (m), 1466 (m), 1473 (w), 1457 (m), 1396 (m), 1367 (m), 1316 (s), 1289 (m), 1272 (m), 1219 (s), 1181 (m), 1152 (w), 1117 (w), 1099 (m), 1085 (m), 1065 (m), 1045 (m), 1029 (w), 1011 (w) cm^{-1} .

Bromo-(bis(hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidinato)diboran(4))-(cyclooctadien)rhodium(I) ([RhBr(cod){HB(hpp)}₂])

Für die Darstellung der Rhodium- und Iridiumhalogenidkomplexe mit $X \neq \text{Cl}$ wurden zwei Syntheserouten genutzt. Die erste Methode (A) ist der Halogenidaustausch aus dem entsprechenden Chloridkomplex, die zweite Methode (B) ist eine Umsetzung mit *in-situ* hergestelltem $[M(\mu\text{-}X)(\text{cod})]_2$ aus den kommerziell erhältlichen Dimeren $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$. Für die Synthese des $[\text{RhBr}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ -Komplexes sind beide Methoden beschrieben, für die anderen Halogenidkomplexe ist ausschließlich die Methode mit höherer Ausbeute angegeben.



Methode A: Eine Mischung aus 0.089 g (0.160 mmol) $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ und einem Überschuss 0.617 g (6.00 mmol) NaBr wird mit 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die klare, gelbe Lösung mit ungelöstem NaBr wird bei Raumtemperatur für 14 h gerührt, filtriert und das Filtrat bei vermindertem Druck getrocknet. Der gelbe Rückstand wird drei Mal mit je 5 ml Aceton gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, worauf $[\text{RhBr}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in 63 % Ausbeute (0.060 g) erhalten wird.



Methode B: Es werden 0.049 g (0.100 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und 0.617 g (6.00 mmol) NaBr vorgelegt, mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und 30 min im Ultraschallbad behandelt. Die gelbe Lösung wird anschließend in eine Lösung aus 0.060 g (0.200 mmol) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in 5 ml CH_2Cl_2 überführt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Verbindungen unter

vermindertem Druck entfernt wurden, wird der dunkelgelbe Rückstand drei Mal mit je 5 ml Aceton gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet, worauf $[\text{RhBr}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in 88 % Ausbeute (0.104 g) erhalten wird.

Aufgrund der großen Instabilität der Verbindung als Feststoff und in Lösung konnten keine Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 3.61$ (s, 4 H, CH^e), 3.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 8 H, CH_2^a), 3.08 - 2.94 (m, 8 H, CH_2^c), 2.35 (s, 4 H, CH_2^f), 1.83 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 8 H, CH_2^b), 1.82 (s, 2 H, BH), 1.63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4 H, CH_2^f).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -7.97$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 186$ Hz, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 73.1$ ($^1J_{\text{RhC}} = 13.8$ Hz, C^e), 47.3 (C^c), 46.4 (C^a), 32.1 (C^f), 22.9 (C^b). Die Signale der quartären Kohlenstoffatome (C^d) konnten nicht beobachtet werden.

Massenspektrum (LIFDI, CH_2Cl_2):

$m/z = 592.0$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 22 %), 590.0 ($[\text{M}]^+$, 16 %), 511.0 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 35 %), 301.7 ($[\text{L}+\text{H}]^+$, 100 %), 300.2 ($[\text{L}]^+$, 78 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{BrN}_6\text{Rh}$, $MW = 591.01$ g mol $^{-1}$):

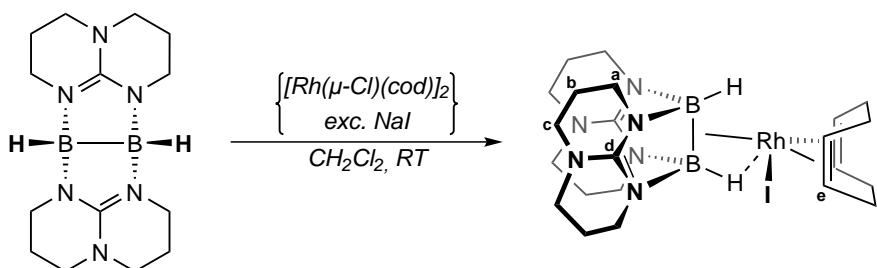
ber.: C: 44.71 % H: 6.48 % N: 14.22 %

gef.: C: 45.92 % H: 6.48 % N: 14.29 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3012$ (w, C–H val.), 3000 (w, C–H val.), 2980 (w, C–H val.), 2952 (w, C–H val.), 2928 (w, C–H val.), 2854 (m, C–H val.), 2842 (m, C–H val.), 2828 (m, C–H val.), 2814 (w, C–H val.), 2751 (w, C–H val.), 2683 (w, C–H val.), 2635 (w, C–H val.), 2253 (w, B–H val.), 1895 (w), 1701 (w, C=C val.), 1575 (s, C=N val.), 1478 (m), 1466 (m), 1452 (m), 1442 (m), 1433 (m), 1425 (m), 1397 (m), 1366 (m), 1346 (w), 1326 (s), 1318 (s), 1303 (s), 1286 (m), 1271 (s), 1219 (s), 1210 (s), 1181 (m), 1151 (w), 1117 (m), 1099 (s), 1061 (m), 1045 (m), 1006 (m) cm $^{-1}$.

**Iodo-(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))-
(cyclooctadien)rhodium(I) ([RhI(cod){HB(hpp)}₂])**



Methode B: Es werden 0.049 g (0.100 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und 0.898 g (6.00 mmol) NaI vorgelegt, mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und 30 min im Ultraschallbad behandelt. Die gelbe Lösung wird anschließend in eine Lösung aus 0.060 g (0.200 mmol) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in 5 ml CH_2Cl_2 überführt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt wurden, wird der dunkelgelbe Rückstand drei Mal mit je 5 ml Aceton gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet, worauf $[\text{RhI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in 74 % Ausbeute (0.094 g) erhalten wird. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von $[\text{RhI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in CH_2Cl_2 bei -20°C erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 3.81$ (s, 4 H, CH^e), 3.40-3.31 (m, 8 H, CH_2^a), 3.02 (s, 8 H, CH_2^c), 2.80-2.28 (m, 4 H, CH_2^f), 1.93-1.81 (m, 8 H, CH_2^b), 1.63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, CH_2^d), 1.34 (s, 2 H, $^1J_{\text{RhH}} = 9.7$ Hz, BH).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -8.58$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 184$ Hz, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 73.0$ (C^e), 47.8 (C^c), 47.2 (C^a), 32.3 (C^f), 22.8 (C^b). Die Signale der quartären Kohlenstoffatome (C^d) konnten nicht beobachtet werden.

Massenspektrum (LIFDI, CH_2Cl_2):

$m/z = 638.3$ ($[\text{M}]^+$, 15 %), 511.1 ($[\text{M}-\text{I}]^+$, 61 %), 301.2 ($[\text{L}+\text{H}]^+$, 100 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{IN}_6\text{Rh}$, $MW = 638.01$ g mol $^{-1}$):

ber.: C: 41.42 % H: 6.00 % N: 13.17 %

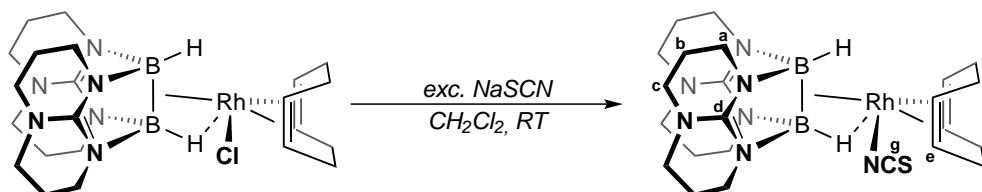
gef.: C: 41.45 % H: 5.89 % N: 12.97 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3027$ (w, C-H val.), 3002 (w, C-H val.), 2991 (w, C-H val.), 2981 (w, C-H val.), 2949 (m, C-H val.), 2926 (m, C-H val.), 2851 (m, C-H val.), 2840 (m, C-H val.), 2826 (m, C-H val.), 2814 (w, C-H val.), 2751 (w, C-H val.), 2681 (w, C-H val.), 2635 (w, C-H val.), 2431 (w),

2238 (w, B–H val.), 1884 (w), 1710 (w, C=C val.), 1575 (s, C=N val.), 1478 (m), 1464 (w), 1457 (m), 1451 (m), 1438 (m), 1396 (m), 1366 (m), 1345 (w), 1326 (m), 1318 (m), 1302 (s), 1286 (m), 1271 (m), 1219 (m), 1208 (m), 1180 (m), 1152 (m), 1138 (w), 1117 (w), 1099 (m), 1054 (m), 1045 (m), 1007 (m) cm^{-1} .

Isothiocyanto-(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))-(cyclooctadien)rhodium(I) ([Rh(NCS)(cod){HB(hpp)}₂])



Methode A: Eine Mischung aus 0.093 g (0.170 mmol) $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpb})\}_2]$ und 0.486 g (6.00 mmol) NaSCN wird mit 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die klare, gelbe Lösung mit ungelöstem NaSCN wird bei Raumtemperatur für 14 h gerührt, filtriert und das Filtrat bei vermindertem Druck getrocknet. Der gelbe Rückstand wird drei Mal mit je 5 ml Aceton gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, worauf $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpb})\}_2]$ in 90 % Ausbeute (0.087 g) erhalten wird. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpb})\}_2]$ in CH_2Cl_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 3.40\text{--}3.20$ (m, 12 H, CH^e , CH_2^a), $3.17\text{--}2.90$ (m, 8 H, CH_2^c), 2.38 (s, 4 H, CH_2^f), 2.16 (s, 2 H, $^1J_{\text{RhH}} = 9.5$ Hz, BH), 1.84 (s, 8 H, CH_2^b), 1.74 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, CH_2^d).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = -7.80$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 193$ Hz, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 154.2$ (C^d), 129.1 (C^g), 73.0 (C^e), 47.8 (C^c), 47.2 (C^a), 32.3 (C^f), 22.8 (C^b).

Massenspektrum (LIFDI, CH_2Cl_2):

$m/z = 568.9$ ($[\text{M}]^+$, 10 %), 510.9 ($[\text{M}-\text{NCS}]^+$, 28 %), 301.1 ($[\text{L}+\text{H}]^+$, 100 %), 300.1 ($[\text{L}]^+$, 56 %).

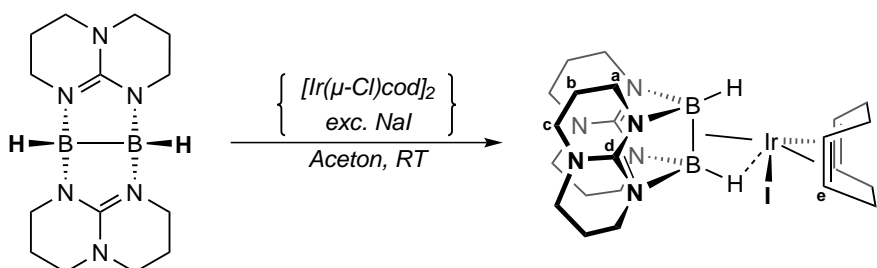
Elementaranalyse ($\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_7\text{RhS}$, $MW = 569.19$ g mol^{-1}):

ber.: C: 48.53 % H: 6.73 % N: 17.23 % S: 5.65 %

gef.: C: 48.69 % H: 6.83 % N: 16.99 % S: 5.85 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3029 (w, C–H val.), 2995 (w, C–H val.), 2930 (m, C–H val.), 2858 (m, C–H val.), 2825 (m, C–H val.), 2750 (w, C–H val.), 2728 (w, C–H val.), 2681 (w, C–H val.), 2639 (w, C–H val.), 2244 (w, B–H val.), 2106 (s, C=N val.), 1890 (w), 1573 (s, C=N val.), 1478 (m), 1472 (m), 1457 (m), 1442 (m), 1439 (m), 1395 (m), 1367 (m), 1350 (w), 1326 (m), 1319 (m), 1307 (s), 1273 (s), 1222 (s), 1183 (m), 1152 (w), 1139 (w), 1115 (m), 1099 (m), 1070 (m), 1046 (m) cm^{-1} .

**Iodo-(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))-
(cyclooctadien)iridium(I) ([IrI(cod){HB(hpp)}₂])**


Methode B: Es werden 0.067 g (0.100 mmol) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und 0.898 g (6.00 mmol) NaI vorgelegt, mit 10 ml Aceton versetzt und 3 min bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung samt farblosem Bodensatz aus ungelöstem NaCl und NaI wird anschließend in eine Suspension aus 0.060 g (0.200 mmol) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ in 5 ml Aceton durch Filtration überführt und die vereinigte Lösung für 30 min im Ultraschallbad behandelt. Nachdem alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt wurden, wird der hellgelbe Rückstand drei Mal mit je 5 ml Aceton gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet, worauf $[\text{IrI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in 53 % Ausbeute (0.077 g) erhalten wird. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer Lösung von $[\text{IrI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ in CH_2Cl_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):

δ = 3.41-3.25 (m, 12 H, $\text{CH}_2^a + \text{CH}^e$), 3.20-3.08 (m, 8 H, CH_2^c), 3.04-2.92 (m, 4 H, CH_2^b), 2.18-2.05 (m, 4 H, CH_2^d), 1.40 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, 4 H, CH_2^f), -0.23 (s, 2 H, BH).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):

δ = -6.48 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 163\text{ Hz}$, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

δ = 55.8 (C^e), 46.4 (C^c), 45.7 (C^a), 33.2 (C^f), 22.1 (C^b). Die Signale der quartären Kohlenstoffatome (C^d) konnten nicht beobachtet werden.

Massenspektrum (LIFDI, CH₂Cl₂):

$m/z = 728.1$ ([M]⁺, 35 %), 601.1 ([M-I]⁺, 47 %), 301.1 ([L+H]⁺, 100 %), 300.1 ([L]⁺, 98 %).

Elementaranalyse (C₂₂H₃₈B₂IN₆Ir, MW = 727.32 g mol⁻¹):

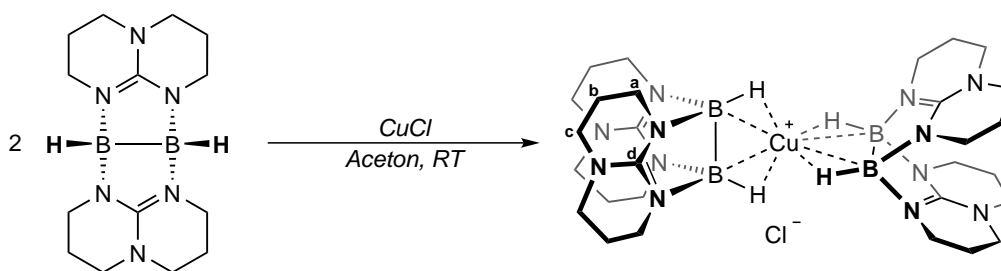
ber.: C: 36.33 % H: 5.27 % N: 11.55 %

gef.: C: 36.20 % H: 5.39 % N: 11.22 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3023$ (w, C–H val.), 2955 (w, C–H val.), 2930 (m, C–H val.), 2905 (m, C–H val.), 2838 (w, C–H val.), 2820 (m, C–H val.), 2750 (w, C–H val.), 2633 (w, C–H val.), 2266 (w, B–H val.), 1751 (w, C=C val.), 1711 (w, C=C val.), 1577 (s, C=N val.), 1536 (m, C=N val.), 1479 (m), 1472 (m), 1457 (m), 1437 (m), 1395 (m), 1367 (m), 1351 (w), 1316 (s), 1305 (s), 1285 (m), 1274 (m), 1251 (s), 1183 (m), 1166 (w), 1152 (w), 1117 (m), 1101 (m), 1086 (w), 1061 (m), 1046 (m), 1002 (w) cm⁻¹.

Bis(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))kupfer(I)chlorid
 ([Cu{HB(hpp)}₂]₂Cl)



Es werden 0.100 g (0.330 mmol) [HB(hpp)]₂, sowie 0.017 g (0.170 mmol) CuCl vorgelegt und mit 10 ml Aceton versetzt. Die Lösung wird für 2 h im Dunkeln bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf ein Gesamtvolumen von ca. 5 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von 10 ml Et₂O gefällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Et₂O wird das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck getrocknet und als farbloser Feststoff in 67 % Ausbeute (0.080 g) erhalten. Aufgrund der großen Instabilität der Verbindung als Feststoff und in Lösung konnten keine Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

¹H{¹¹B}-NMR (399.9 MHz, CD₂Cl₂):¹²⁹

$\delta = 3.35\text{-}3.21$ (m, 16 H, CH₂^a), $3.20\text{-}3.03$ (m, 16 H, CH₂^c), $1.92\text{-}1.82$ (m, 16 H, CH₂^b).

¹¹B-NMR (128.3 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = -10.01$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 224$ Hz, BH).

¹²⁹ Das Signal der hydridischen Wasserstoffatome überlagert sich mit den Signalen der CH₂^a-Protonen.

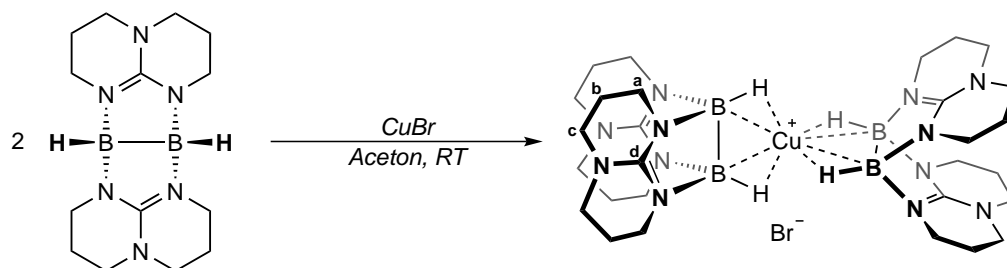
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):
 $\delta = 157.5$ (C^d), 47.4 (C^c), 45.8 (C^a), 23.1 (C^b).

Massenspektrum (LIFDI, CH_2Cl_2):
 $m/z = 663.2$ ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 62 %), 301.1 ($[\text{L}+\text{H}]^+$, 100 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{B}_4\text{ClN}_{12}\text{Cu}$, $MW = 699.04 \text{ g mol}^{-1}$):
 ber.: C: 48.11 % H: 7.50 % N: 24.04 %
 gef.: C: 46.43 % H: 7.32 % N: 21.80 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):
 $\tilde{\nu} = 2947$ (s, C–H val.), 2926 (s, C–H val.), 2855 (s, C–H val.), 2754 (m, C–H val.), 2679 (w, C–H val.), 2270 (w), 2176 (m, B–H val.), 2065 (w), 2032 (m), 1942 (m), 1697 (m), 1580 (s, C=N val.), 1489 (s), 1470 (w), 1458 (s), 1437 (m), 1395 (m), 1368 (s), 1325 (s), 1306 (s), 1273 (s), 1227 (s), 1209 (s), 1188 (m), 1119 (m), 1099 (s), 1082 (m), 1051 (s), 1005 (m) cm^{-1} .

Bis(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))kupfer(I)bromid
($[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]_2\text{Br}$)



Es werden 0.100 g (0.330 mmol) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, sowie 0.024 g (0.170 mmol) CuBr vorgelegt und mit 10 ml Aceton versetzt. Die Lösung wird für 2 h im Dunkeln bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf ein Gesamtvolumen von ca. 5 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von 10 ml Et_2O gefällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Et_2O wird das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck getrocknet und als farbloser Feststoff in 81 % Ausbeute (0.102 g) erhalten. Aufgrund der großen Instabilität der Verbindung als Feststoff und in Lösung konnten keine Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):¹³⁰
 $\delta = 3.37$ -3.21 (m, 16 H, CH_2^a), 3.20-3.03 (m, 16 H, CH_2^c), 1.97-1.75 (m, 16 H, CH_2^b).

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):
 $\delta = -10.02$ (s, $\Delta \nu_{1/2} = 191 \text{ Hz}$, BH).

¹³⁰ Das Signal der hydridischen Wasserstoffatome überlagert sich mit den Signalen der CH_2^a -Protonen.

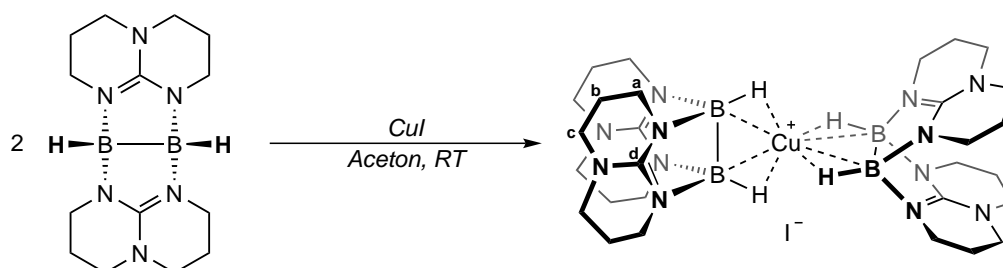
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):
 $\delta = 157.4 (C^d), 47.2 (C^c), 45.7 (C^a), 23.0 (C^b)$.

Massenspektrum (LIFDI, CH_2Cl_2):
 $m/z = 663.2 ([\text{M}-\text{Br}]^+, 21 \%), 601.2 ([\text{L}_2+\text{H}]^+, 6 \%), 301.1 ([\text{L}+\text{H}]^+, 100 \%)$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{B}_4\text{BrN}_{12}\text{Cu}$, $MW = 743.49 \text{ g mol}^{-1}$):
 ber.: C: 45.23 % H: 7.05 % N: 22.61 %
 gef.: C: 43.84 % H: 6.98 % N: 21.17 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):
 $\tilde{\nu} = 2949 (s, \text{C}-\text{H val.}), 2929 (s, \text{C}-\text{H val.}), 2846 (s, \text{C}-\text{H val.}), 2752 (w, \text{C}-\text{H val.}), 2679 (w, \text{C}-\text{H val.}), 2168 (m, \text{B}-\text{H val.}), 2035 (m), 1945 (m), 1580 (s, \text{C}=\text{N val.}), 1483 (w), 1470 (w), 1456 (m), 1439 (w), 1395 (m), 1366 (m), 1325 (s), 1307 (s), 1271 (s), 1227 (s), 1217 (s), 1184 (m), 1117 (w), 1101 (s), 1099 (s), 1051 (s) \text{ cm}^{-1}$.

Bis(bis(hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)diboran(4))kupfer(I)iodid
 ($[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{I}$)



Es werden 0.100 g (0.330 mmol) $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$, sowie 0.032 g (0.170 mmol) CuI vorgelegt und mit 10 ml Aceton versetzt. Die Lösung wird für 2 h im Dunkeln bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf ein Gesamtvolumen von ca. 5 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von 10 ml Et_2O gefällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Et_2O wird das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck getrocknet und als farbloser Feststoff in 85 % Ausbeute (0.114 g) erhalten. Aufgrund der großen Instabilität der Verbindung als Feststoff und in Lösung konnten keine Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.9 MHz, CD_2Cl_2):¹³¹
 $\delta = 3.35\text{-}3.20 (m, 16 \text{ H}, \text{CH}_2^a), 3.19\text{-}3.01 (m, 16 \text{ H}, \text{CH}_2^c), 2.05\text{-}1.78 (m, 16 \text{ H}, \text{CH}_2^b)$.

^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2):
 $\delta = -10.31 (s, \Delta \nu_{1/2} = 211 \text{ Hz}, \text{BH})$.

¹³¹ Das Signal der hydridischen Wasserstoffatome überlagert sich mit den Signalen der CH_2^a -Protonen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 157.0$ (C^d), 46.8 (C^c), 45.3 (C^a), 22.6 (C^b).

Massenspektrum (LIFDI, CH_2Cl_2):

$m/z = 663.2$ ($[\text{M-I}]^+$, 26 %), 617.2 ($[\text{Cu}(\text{hpp})_3 \cdot \text{hpp}]^+$, 7 %), 301.1 ($[\text{L+H}]^+$, 100 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{B}_4\text{IN}_{12}\text{Cu}$, $MW = 790.49 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 42.54 % H: 6.63 % N: 21.26 %

gef.: C: 42.85 % H: 6.69 % N: 20.60 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2953$ (s, C–H val.), 2930 (s, C–H val.), 2901 (m, C–H val.), 2844 (s, C–H val.), 2752 (w, C–H val.), 2436 (w), 2153 (m, B–H val.), 2102 (m), 2074 (m), 2018 (m), 1971 (m), 1879 (w), 1591 (s, C=N val.), 1476 (w), 1464 (m), 1456 (m), 1439 (m), 1402 (m), 1395 (m), 1368 (m), 1354 (m), 1325 (s), 1310 (s), 1287 (m), 1278 (m), 1221 (s), 1213 (s), 1186 (m), 1140 (w), 1117 (m), 1101 (s), 1053 (s) cm^{-1} .

4.4 Verwendete quantenchemische Methoden und Programme

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden die Programme *Turbomole* 6.6,^[475] *Gaussian 09 Rev. B*^[476] und *Orca 3.0.3*^[477] oder deren Vorläuferversionen unter Verwendung der Doppel- ζ , Tripel- ζ und Quadrupel- ζ Basissätze¹³² def2-SV(P), def2-SVP, def2-TZVP, def2-TZVPP (abgekürzt als SV(P), SVP, TZVP und TZVPP), cc-pVDZ, (aug)-cc-pVTZ und cc-pVQZ genutzt.^[478–484] Für Elemente ab der 5. Periode wurden standardmäßig *effektive Kernpotentiale* (ECP)^[485] zur Beschreibung der Kernelektronen verwendet, wobei für die Untersuchungen der Elektronendichtetopologien *single-point*-Rechnungen unter expliziter Berücksichtigung aller Elektronen durchgeführt wurden.^[486] Sofern möglich wurden *RI*-Näherungen mit geeigneten Hilfsbasissätzen^[487–489] zur Berechnung von Vierzentrenintegralen in DFT-Rechnungen,^[490,491] oder zur Integraltransformation in MP2-^[492] und anderen Korrelationsmethoden verwendet.

Als Ausgangspunkte für die Optimierungen wurden Kristall- oder manuell generierte Strukturen verwendet, welche in *Turbomole* mit der im Folgenden beschriebenen Vorgehensweise optimiert wurden. Die Strukturen wurden zunächst ohne Symmetriebeschränkungen auf DFT-Niveau durch eine Kombination aus dem BP86-GGA-Funktional^[493,494] und dem SV(P)-Basissatz optimiert und das Ergebnis mit *ChemCraft*^[495] auf mögliche Punktgruppensymmetrie untersucht. Bei annähernd symmetrischen Molekülen wurden die Strukturen der Punktgruppe höchster Ordnung angepasst und innerhalb ihrer Symmetriebeschränkungen erneut optimiert. Durch Berechnung analytischer Kraftkonstanten^[496] wurden die so erhaltenen Strukturen als Minima, oder Sattelpunkte *n*-ter Ordnung charakterisiert. Falls negative Frequenzen auftraten, wurde die

^[475] F. Furche *et al.*, *WIREs Comput Mol Sci* **2013**, *4*, 91–100.

^[476] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 09 Revision B.01*; Gaussian Inc. Wallingford CT **2010**.

^[477] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, *2*, 73–78.

^[478] A. Schäfer *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.

^[479] F. Weigend *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762.

^[480] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

^[481] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.

^[482] R. A. Kendall *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.

^[483] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.

^[484] E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 514–518.

^[485] D. Andrae *et al.*, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.

^[486] A. Sierralta, F. Ruette, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 313–321.

^[487] K. Eichkorn *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.

^[488] K. Eichkorn *et al.*, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.

^[489] F. Weigend *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.

^[490] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.

^[491] T. Petrenko *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 0541161–05411614.

^[492] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.

^[493] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

^[494] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.

^[495] G. A. Zhurko, *ChemCraft* software, Version 1.7, <http://www.chemcraftprog.com> **2013**.

^[496] P. Deglmann *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 103–107.

¹³² Teile der mit *Gaussian* unter Verwendung von *Pople*-Basissätzen erhaltenen Ergebnisse in Ref. [399] wurden unter Verwendung von def2-Basissätzen neu berechnet.

Symmetrie durch systematisches Testen von Untergruppen sukzessive erniedrigt bis stationäre Strukturen höchstmöglicher Symmetrie erhalten wurden.

Diese Strukturen wurden als Startpunkt für weiterführende Untersuchungen mit größeren Basissätzen (TZVP oder TZVPP) und/oder anderen DFT-Funktionalen (TPSS,^[497] TPSSH,^[497] PBE0,^[498] BHLYP^[499] oder B3LYP^[499,500]), oder dem SCS-MP2-Ansatz^[223] verwendet. Für alle DFT-Rechnungen wurden analytische Frequenzrechnungen auf dem zuletzt verwendeten Niveau durchgeführt. Die Berechnung der thermochemischen Beiträge für die Abschätzung von (freien) Enthalpien erfolgte im Rahmen der Näherungen des idealen Gases, starren Rotators und harmonischen Oszillators unter Verwendung der Symmetriezahlen der jeweiligen Punktgruppen und unskalierten Schwingungsfrequenzen. Dispersionseffekte wurden teilweise in Optimierungen oder *single-point*-Rechnungen durch das D3-Modell^[501] von Grimme berücksichtigt.¹³³ Doppelhybridfunktional-Strukturoptimierungen wurden in *Orca* auf B2PLYP-D3/TZVP-Niveau^[502] ohne Symmetriebeschränkungen durchgeführt.

Übergangszustände wurden auf Basis von manuell interpolierten Strukturen zwischen Reaktant(en) und Produkt(en) unter Verwendung des *TRIM*-Algorithmus^[503] in *Turbomole* ohne Symmetriebeschränkungen optimiert. Analog zur bereits beschriebenen Vorgehensweise wurde zunächst eine Kombination von BP86-Funktional und SV(P)-Basissatz unter anschließender Berechnung analytischer Kraftkonstanten auf diesem Niveau verwendet. Bei Strukturen die exakt eine negative Schwingungsfrequenz aufwiesen, wurde dieser durch Auslenkung in beide Richtungen gefolgt, um sicherzustellen, dass der Übergangszustand Ausgangs- und Zielstruktur verbindet. Anschließend wurden die Übergangszustandsstrukturen mit einem größeren Basissatz nachoptimiert und erneut Frequenzrechnungen auf dem zuletzt verwendeten Niveau durchgeführt.

Auf Basis der mit *Turbomole* auf DFT- oder SCS-MP2-Niveau optimierten Strukturen wurden in *Orca* elektronische Energien durch *single-point* DLPNO-CCSD(T)/TZVPP-Rechnungen^[227] und LPNO-CEPA/1-CBS-Extrapolationen^[226,504] zum Basissatzlimit unter Verwendung der cc-Basissätze berechnet. Die thermochemischen Korrekturen wurden hierbei in allen Fällen auf DFT-Niveau (BP86/TZVPP) erhalten.

Vertikale Anregungsenergien und Oszillatorenstärken zur Simulation des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ wurden im TD-DFT-Formalismus auf B3LYP/TZVPP-Niveau unter Be-

^[497] J. M. Tao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401–146404.

^[498] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.

^[499] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

^[500] C. Lee *et al.*, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

^[501] S. Grimme, *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *1*, 211–228.

^[502] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108–034124.

^[503] T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 503–510.

^[504] A. Hansen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214102–214120.

¹³³ Die Auswirkungen von Dispersionseffekten auf die Molekülstrukturen wurden in allen Fällen durch einen Vergleich zur „dispersionsfreien“ Optimierung untersucht.

rücksichtigung von CH₂Cl₂-Lösungsmittelleffekten durch das COSMO-Modell^[505] für die 30 niedrigsten Singulettanregungen jeder übergangserlaubten irreduziblen Darstellung berechnet.^[506]

Die Berechnung von NMR-Kopplungskonstanten erfolgte auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau nach der von Deng *et al.* beschriebenen Methode.^[280]

Alle Wellenfunktionsanalysen wurden mit *Multiwfn 3.3.7*^[507,508], *Fenske-Hall*-Untersuchungen mit *Jimp 2*^[509] durchgeführt. Strukturen und Orbitaldarstellungen wurden mit *IBOView*^[510] visualisiert, für die weiteren Abbildungen wurden die Programme *ChemBioDraw 14.0*^[511] und *Matplotlib 1.4.3* verwendet.^[512]

^[505] A. Klamt, *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *1*, 699–709.

^[506] R. Bauernschmitt *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573–578.

^[507] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.

^[508] T. Lu, *Multiwfn* – A Multifunctional Wavefunction Analyzer, *Version 3.3.7* **2015**.

^[509] J. Manson C. E. Webster, L. M. Pérez, M. B. Hall, *Jimp 2*, **2006**.

^[510] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5609–5613; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518–5522.

^[511] *ChemBioDraw* software, Version 14.0, *CambridgeSoft* **2014**.

^[512] J. D. Hunter, *Comput. Sci. Eng.* **2007**, *9*, 90–95.

4.5 Die optimale Überlagerung von Molekülstrukturen

Die Überlagerung von Molekülstrukturen ist eine hilfreiche Methode zur Untersuchung und Betrachtung von experimentellen und theoretischen Fragestellungen. Beispielsweise lassen sich strukturelle Änderungen, welche in einem Molekül oder Molekülfragment durch chemische Reaktionen wie Deprotonierungen, Oxidationen und Reduktionen oder Komplexbildung auftreten, direkt veranschaulichen. Ferner ist es möglich, die Qualität von quantenchemischen Methoden in Strukturoptimierungen durch einen Vergleich mit experimentellen Strukturen, welche aus Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten erhalten wurden, abzuschätzen. Da in quantenchemischen Untersuchungen in erster Linie die Energie als Funktion der Struktur berechnet wird und sich spektroskopische Parameter¹³⁴ im Regelfall nicht als zuverlässige Indikatoren für die Qualität der gewählten Korrelationsmethode und des Basissatzes eignen, ist der strukturelle Vergleich der naheliegende Ansatzpunkt. Die Überlagerung von Molekülstrukturen in Kombination mit einer automatisierten statistischen Auswertung von Bindungslängen und -winkeln ist somit ein effizienter und vorteilhafter Ansatz relativ zum Vergleich einzelner ausgewählter Parameter.

4.5.1 Der Kabsch-Algorithmus

Der Startpunkt zur optimalen Überlagerung von zwei Strukturen sind die Koordinaten der einzelnen Atome im Molekül, welche im Folgenden in Form der beiden gewichteten Koordinatenvektoren \mathbf{P} und \mathbf{Q} beschrieben werden.¹³⁵ Das zu lösende Problem ist die Suche nach der Rotationsmatrix, welche \mathbf{P} und \mathbf{Q} in optimale Überlagerung bringt und dabei die mittlere quadratische Abweichung (*Root Mean Square Deviation*, RMSD) zwischen ihnen minimiert. Obwohl verschiedene Lösungen für dieses Problem existieren, ist die am häufigsten verwendete der sogenannte *Kabsch-Algorithmus*.^[513–515] Dieser berechnet, wie in Gleichung (4.1) gezeigt, in einem ersten Schritt aus zwei Vektoren mit identischer Koordinatensequenz die Kovarianzmatrix \mathbf{A} .

$$\mathbf{A} = \mathbf{P}^T \mathbf{Q} \quad \mathbf{P} \wedge \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N & y_N & z_N \end{pmatrix} \quad \mathbf{P}_i \hat{=} \mathbf{Q}_i \quad \forall i \quad (4.1)$$

^[513] W. Kabsch, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 922–923.

^[514] W. Kabsch, *Acta Cryst.* **1978**, A34, 827–828.

^[515] E. A. Coutsias *et al.*, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1849–1857.

¹³⁴ Viele spektroskopische Parameter wie Schwingungsfrequenzen, elektronische Anregungsenergien oder magnetische Eigenschaften weisen eine starke Methodenabhängigkeit auf oder erfordern die (implizite) Behandlung von Lösungsmittel- oder Dispersionseffekten, weshalb sie (in größeren Molekülen) häufig keine zuverlässigen Kenngrößen für die Einschätzung der Qualität der quantenchemischen Methode darstellen.

¹³⁵ Es ist zweckdienlich in der Berechnung von gewichteten mittleren quadratischen Abweichungen die einzelnen Gewichte mit den entsprechenden Koordinaten zusammenzufassen.

Unter Durchführung einer Singulärwertzerlegung (*Singular Value Decomposition*, SVD) kann \mathbf{A} wie in Gleichung (4.2) gezeigt in die Matrizen \mathbf{S} , \mathbf{V} und \mathbf{W}^T zerlegt werden, wobei sich aus \mathbf{V}^T und \mathbf{W} die in Gleichung (4.3) gezeigte optimale Rotationsmatrix \mathbf{U} berechnen lässt, welche \mathbf{Q} mit \mathbf{P} überlagert. Die Einbeziehung des Vorzeichens der Determinante von \mathbf{WV}^T garantiert hierbei ein rechtsgängiges Koordinatensystem im Zuge der Rotation.

$$\mathbf{VSW}^T = \text{SVD}(\mathbf{A}) \quad (4.2)$$

$$\mathbf{U} = \mathbf{W} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix} \mathbf{V}^T \quad d = \text{sign}(\det(\mathbf{WV}^T)) \quad (4.3)$$

Wie erwähnt, gilt der *Kabsch-Algorithmus* nur in Fällen, in denen die Schwerpunkte von \mathbf{P} und \mathbf{Q} im Ursprung des kartesischen Koordinatensystems liegen und die Koordinaten beider Moleküle in gleicher Sequenz vorliegen. Da sich die Reihenfolge der Atome in verschiedenen Strukturen häufig unterscheidet, müssen diese zuvor einander zugeordnet werden. Um automatisch alle übereinstimmenden Koordinatenpaare in \mathbf{P} und \mathbf{Q} zu bilden, wird der im Folgenden beschriebene Algorithmus angewendet. Im ersten Schritt werden die Schwerpunkte beider Moleküle berechnet und mit dem Ursprung des Koordinatensystems in Übereinstimmung gebracht. Anschließend werden beide Strukturen in ihre *Standardorientierung*¹³⁶ überführt, indem ihre Trägheitstensors \mathbf{I} gemäß Gleichung (4.4) berechnet und diagonalisiert werden. Die erhaltenen Rotationsachsen ω_x , ω_y und ω_z werden anschließend unter Rotation der Moleküle mit den x-, y- und z-Achsen in Übereinstimmung gebracht. Die so erhaltene Orientierung dient als Ausgangspunkt für die iterative Zuordnung der Koordinatenpaare.

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{diag.}} \begin{pmatrix} I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Um unnötige Iterationen über alle Koordinateneinträge von \mathbf{P} und \mathbf{Q} zu vermeiden, werden zunächst die beiden Vektoren nach Gleichung (4.5) in n Teilvektoren, einen für jeden Atomtyp (Z_i mit $i = 1, \dots, n$), aufgespalten.

$$\mathbf{P}, \mathbf{Q} : \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N & y_N & z_N \end{pmatrix}_Z \longrightarrow \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N & y_N & z_N \end{pmatrix}_{Z_1} + \dots + \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_N & y_N & z_N \end{pmatrix}_{Z_n} \quad (4.5)$$

Für diese Teilvektoren wird anschließend die in Gleichung (4.6) gezeigte Kreuzproduktmatrix \mathbf{C} einer beliebigen Funktion f berechnet, welche das gewünschte Kriterium (im einfachsten

¹³⁶ Das Konzept der *Standardorientierung* findet sich in zwei häufig gebrauchten Varianten in der Quantenchemie wieder, wobei entweder der Massenschwerpunkt, oder der Ladungsschwerpunkt im Ursprung des Koordinatensystems liegt.

Fall der Abstand zwischen den jeweiligen Atomen \mathbf{P}_i und \mathbf{Q}_j) wiedergibt.¹³⁷ Die Matrix wird anschließend iterativ entleert, wobei die Zuordnung von \mathbf{P}_i zu \mathbf{Q}_j auf Basis des kleinsten Wertes des Matrixelements f_{ij} erfolgt.

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} f_{11}(\mathbf{P}_1, \mathbf{Q}_1) & \cdots & f_{1N}(\mathbf{P}_1, \mathbf{Q}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{N1}(\mathbf{P}_N, \mathbf{Q}_1) & \cdots & f_{NN}(\mathbf{P}_N, \mathbf{Q}_N) \end{pmatrix}_{Z_i} \quad (4.6)$$

Anschließend lassen sich \mathbf{P} und \mathbf{Q} , welche nun in gleicher Koordinatensequenz vorliegen, durch den *Kabsch-Algorithmus* in optimale Überlagerung bringen und die mittlere quadratische Abweichung gemäß Gleichung (4.7) berechnen.

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \|\mathbf{Q}_i - \mathbf{P}_i\|^2} \quad (4.7)$$

4.5.2 Implementierung und Visualisierung der Ergebnisse

Zur Umsetzung der oben beschriebenen Vorgehensweise wurde ein Programm in *Python* geschrieben, das zunächst die Strukturen von zwei Molekülen aus gängigen Dateiformaten, unter optionaler Verwendung der *Open Babel*-Bibliothek, einliest.^[516] Anschließend werden die Moleküle in *Standardorientierung* gebracht und gegebenenfalls durch Symmetrioperationen in eine ungefähre Übereinstimmung gebracht. Die interne Struktur der beiden Koordinatensequenzen wird geprüft und, sofern erforderlich, nach Gleichung (4.6) angepasst. Durch eine grafische Benutzeroberfläche lassen sich die Transformationen schrittweise verfolgen, die Resultate der Koordinatenzuordnung überprüfen und falls nötig manuell korrigieren. Im letzten Schritt erfolgen die optimale Strukturüberlagerung¹³⁸ auf Basis des *Kabsch-Algorithmus* und die anschließende Berechnung korrespondierender Bindungslängen und -winkel für beide Moleküle, welche linear miteinander korreliert werden.^[517] Für mittlere quadratische Abweichungen und die Abweichungen einzelner Bindungsparameter werden die prozentualen Beiträge aller beteiligter Atomtypen automatisch berechnet.

Als Alternative zur direkten Strukturüberlagerung wurde eine neue dreidimensionale Darstellungsform entwickelt, welche sowohl die absolute, als auch die relative Genauigkeit der Superposition wiedergibt. Hierzu werden auf Basis einer der beiden Molekülstrukturen Kugeln an dessen Atompositionen dargestellt, deren Radien proportional zum RMSD des entsprechenden

^[516] N. M. O'Boyle *et al.*, *J. Cheminf.* **2011**, 3–33.

^[517] B. L. Henke *et al.*, *At. Data. Nucl. Data Tables* **1993**, 54, 181–342.

¹³⁷ Grundsätzlich können sowohl die absoluten Orientierungen der potentiellen Atompaaire, als auch ihre relativen Lagen im Molekül und weitere Faktoren berücksichtigt werden.

¹³⁸ Neben dem ungewichteten geometrischen RMSD können die Koordinatensequenzen unter anderem durch Massen, Elektronendichte und atomare Streufaktoren gewichtet werden.

Atompaare sind (relative Genauigkeit). Die Kugeln sind dabei mit einer Farbskala zwischen grün und rot koloriert, was die absolute Genauigkeit der RMSD-Werte zwischen 0.0 Å und 0.7 Å wiedergibt. Zusätzlich werden Unterschiede in den Bindungslängen zwischen den beiden Strukturen durch grüne und rote Farbsegmente in der Mitte der Bindungen angezeigt, sofern sie über dem vom Benutzer festgelegten Grenzwert liegen.

Die meisten der Teilschritte des Programms sind durch Verwendung des *Numpy Array*-Datentyps vollständig vektorisiert und erlauben die routinemäßige Behandlung von über 1000 Atomen in einer Gesamtzeit von wenigen Sekunden.^[518] Durch die Unterteilung des Moleküls in Untereinheiten für jeden Atomtyp lässt sich der zeitintensivste Schritt der iterativen Koordinatenzuordnung deutlich beschleunigen.¹³⁹ Im Folgenden wird der Programmablauf exemplarisch am Beispiel der Überlagerung der experimentellen^[519] (CSD-Refcode: FOHCOU) mit der auf BP86/TZVPP-Niveau berechneten Struktur (O_h -Symmetrie) von Chromhexacarbonyl, gezeigt in Abbildung 4.1, erläutert. Im ersten Schritt werden die Koordinaten beider Moleküle eingelesen,

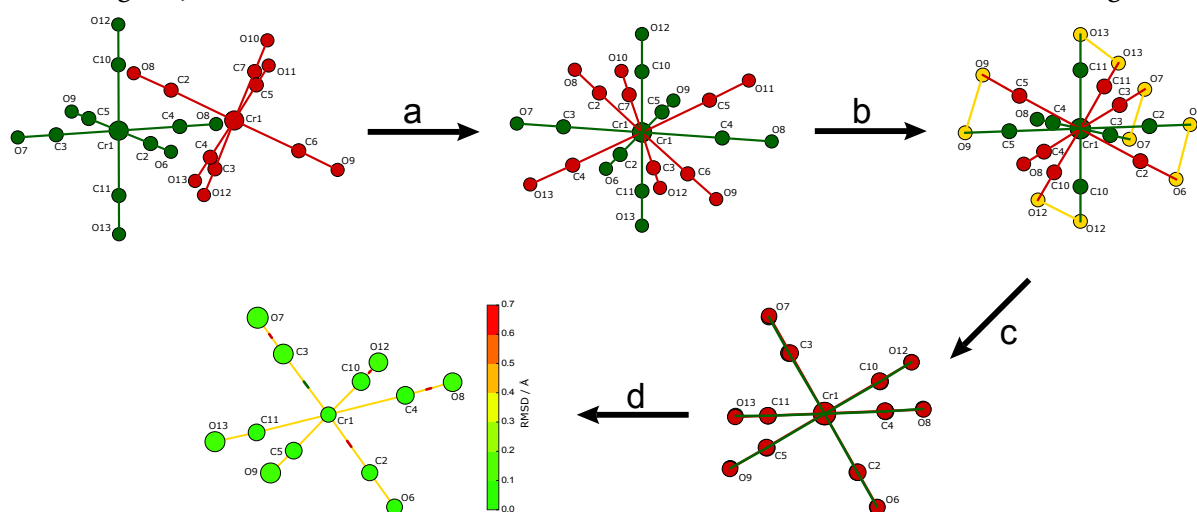


Abbildung 4.1. Graphische Darstellung der im Text beschriebenen Teilschritte der Überlagerung von zwei Molekülstrukturen am Beispiel der experimentellen und auf BP86/TZVPP-Niveau berechneten Strukturen von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ausgehend von den ursprünglichen Koordinaten beider Molekülstrukturen.

die Schwerpunkte der Ausgangsstrukturen auf den Ursprung des Koordinatensystems verschoben und die Moleküle auf Basis ihrer diagonalisierten Trägheitsmomententensoren ausgerichtet (**a**). Die Abweichungen der experimentellen von der idealen Struktur zeigen sich bereits an dieser Stelle in dessen leicht verschiedenen Eigenwerten von I , welche in der berechneten Struktur symmetriebedingt alle den gleichen Wert aufweisen. Durch die iterative Zuordnung der Koordinaten aus beiden Molekülen lassen sich alle korrespondierenden Atompaare bestimmen (**b**), wobei die gelben Verbindungslinien zwischen den Strukturen die Paare mit maximaler Abweichung zueinander zeigen. Mit den in einheitlicher Atomsequenz vorliegenden Molekülen lässt sich gemäß den Gleichungen (4.1) bis (4.3) die Rotationsmatrix berechnen (**c**), welche die

^[518] S. van der Walt *et al.*, *Comput. Sci. Eng.* **2011**, *13*, 22–30.

^[519] A. Whitaker, J. W. Jeffery, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 977–984.

¹³⁹ Dies ist im Besonderen der Fall, wenn mehrere große Untereinheiten mit vielen Atomen vorliegen.

berechnete mit der experimentellen Struktur optimal überlagert. Der geometrische RMSD-Wert der Überlagerung beträgt 0.023 \AA , wobei 54.11 % und 37.53 % auf die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome entfallen. Durch eine Gewichtung der Koordinaten mit den atomaren Streufaktoren für die Mo- K_{α} -Wellenlänge verringert sich die mittlere quadratische Abweichung auf 0.020 \AA , da die sehr geringe Abweichung der Cr-Atome einen noch größeren Beitrag zum RMSD-Wert leistet. Die Ergebnisse lassen sich zum einen in der direkten und in der beschriebenen alternativen Darstellungsform visualisieren (**d**). Beide Formen zeigen hierbei die sehr gute strukturelle Übereinstimmung, was sich in den ähnlichen Kugelradien und den sehr geringen absoluten Abweichungen widerspiegelt. Die Unterschiede in den Bindungslängen sind für einen Grenzwert von 0.01 \AA gezeigt und legen nahe, dass keine systematischen Abweichungen zwischen der berechneten und der experimentellen Struktur vorliegen, wobei die C–O-Bindungen in der Strukturoptimierung tendenziell etwas zu lang berechnet wurden (rote Bindungssegmente). Die

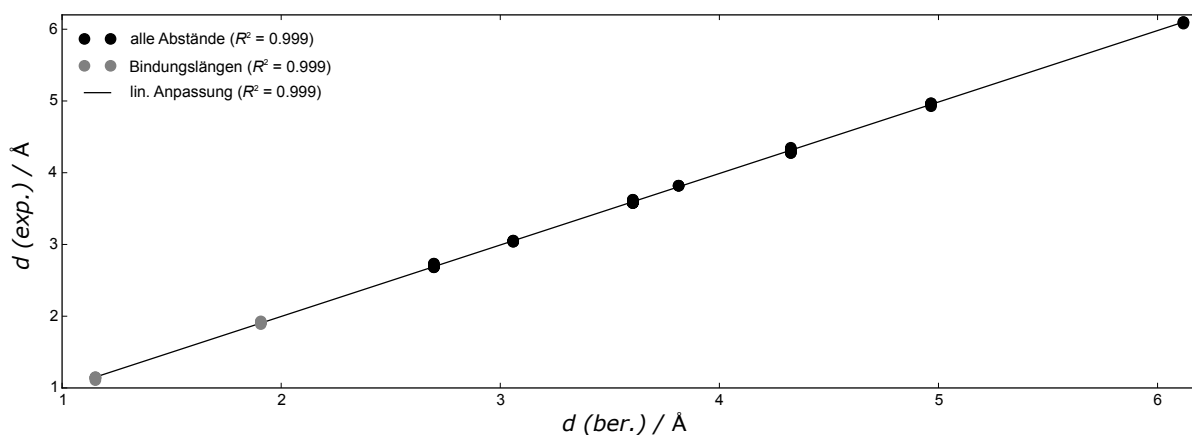


Abbildung 4.2. Korrelation von berechneten mit experimentellen Bindungsparametern. Bindungslängen sind in grau, alle längeren intermolekularen Abstände in schwarz dargestellt. Die schwarze Linie kennzeichnet die lineare Korrelation ($R^2 = 0.999$) zwischen allen berechneten und experimentellen Parametern.

in Abbildung 4.2 dargestellte statistische Auswertung aller Abstände im Molekül zeigt, dass die berechneten mit den experimentellen Bindungslängen und -winkeln in idealer linearer Korrelation stehen. Die R^2 -Werte für alle Abstände, Bindungslängen, nach Bindungstyp gruppierte Abstände und Bindungswinkel betragen jeweils 0.999.

Die vorgestellte Methodik wurde verwendet, um alle durch Kristallstrukturanalysen bestimmten experimentellen Molekülstrukturen mit den Ergebnissen quantenchemischer Untersuchungen zu vergleichen und die Qualität der gewählten Korrelationsmethode und des Basissatzes abzuschätzen.

5

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. H. Bauer, *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 43–75.
- [2] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 614–615.
- [3] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 894–902.
- [4] G. Süß-Fink, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 90–100.
- [5] H. W. Smith, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1060–1064.
- [6] W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 985–988.
- [7] W. H. Eberhardt, B. Crawford, Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989–1001.
- [8] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1033–1036.
- [9] R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 212–217.
- [10] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2872–2883.
- [11] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179–2189.
- [12] M. E. O'Neill, K. Wade, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 461–464.
- [13] W. W. Porterfield, M. E. Jones, W. R. Gill, K. Wade, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2914–2919.
- [14] W. W. Porterfield, M. E. Jones, K. Wade, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2919–2923.
- [15] W. W. Porterfield, M. E. Jones, K. Wade, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2923–2927.
- [16] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, *10*, 685–768.
- [17] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047–1055.
- [18] P. Laszlo, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2151–2152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2071–2072.
- [19] L. Andrews, X. Wang, *Science* **2003**, *299*, 2049–2052.
- [20] A. J. Downs, M. J. Goode, C. R. Pulham, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1936–1937.
- [21] C. R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149–5162.
- [22] B. M. Mikhailov, *Russ. Chem. Rev.* **1962**, *31*, 207–224.
- [23] G. Zweifel, K. Nagase, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 183–189.
- [24] B. Ruščić, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4576–4581.
- [25] M. A. Vincent, H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5677–5680.
- [26] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1053–1057.
- [27] J. F. Stanton, J. Gauss, R. J. Bartlett, T. Helgaker, P. Jørgensen, H. J. A. Jensen, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1211–1216.
- [28] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.
- [29] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446–452.
- [30] J. Plešek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269–278.
- [31] A. K. Saxena, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2421–2462.

- [32] L. Cerdán, J. Braborec, I. Garcia-Moreno, A. Costela, M. G. S. Londesborough, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–7.
- [33] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [34] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.
- [35] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378–382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374.
- [36] G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152–6158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.
- [37] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6159–6160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047–6048.
- [38] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *38*, 279–293.
- [39] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078.
- [40] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.
- [41] S. R. Daly, B. J. Bellott, D. Y. Kim, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7254–7255.
- [42] R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629–5641.
- [43] M. Rosello-Merino, J. Lopez-Serrano, S. Conejero, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10910–10913.
- [44] V. Butera, N. Russo, E. Sicilia, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5967–5976.
- [45] S. Pandey, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8242–8249.
- [46] P. Bellham, Dissertation, *University of Bath*, **2014**.
- [47] H. A. Kalviri, F. Gärtner, G. Ye, I. Korobkova, R. T. Baker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 618–624.
- [48] B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6944–6948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6812–6816.
- [49] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, III, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu, *Science* **2011**, *331*, 1426–1429.
- [50] E. M. Leitao, N. E. Stubbs, A. P. M. Robertson, H. Helten, R. J. Cox, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16805–16816.
- [51] O. T. Summerscales, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10075–10084.
- [52] E. M. Leitao, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2199–2205.
- [53] L. H. Rude, T. K. Nielsen, D. B. Ravnsbæk, U. Bösenberg, M. B. Ley, B. Richter, L. M. Arnbjerg, M. Dornheim, Y. Filinchuk, F. Besenbacher, T. R. Jensen, *Phys. Status Solidi A* **2011**, *208*, 1754–1773.
- [54] W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7603–7606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493–7496.
- [55] C. J. Wallis, H. Dyer, L. Vendier, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3706–3708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3646–3648.
- [56] C. Y. Tang, N. Phillips, J. I. Bates, A. L. Thompson, M. J. Gutman, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8096–8098.
- [57] H. Helten, A. P. M. Robertson, A. Staubitz, J. R. Vance, M. F. Haddow, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4665–4680.

-
- [58] H. Helten, B. Dutta, J. R. Vance, M. E. Sloan, M. F. Haddow, S. Sproules, D. Collison, G. R. Whittell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 455–458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 437–440.
- [59] P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3289–3291.
- [60] W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19326–19329.
- [61] P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1942–1956.
- [62] A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Günne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332–13345.
- [63] C. Thoms, C. Marquardt, A. Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5254–5259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5150–5154.
- [64] S. M. Jackson, C. E. Hughes, S. Monfette, L. Rosenberg, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2966–2972.
- [65] A. P. M. Robertson, R. Suter, L. Chabanne, G. R. Whittell, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12680–12691.
- [66] M. A. Huertos, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7185–7187.
- [67] L. J. Sewell, M. A. Huertos, M. E. Dickinson, A. S. Weller, G. C. Lloyd-Jones, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4509–4516.
- [68] H. C. Johnson, E. M. Leitao, G. R. Whittell, I. Manners, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9078–9093.
- [69] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162.
- [70] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125–3146.
- [71] W. H. Bernskoetter, C. K. Schauer, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *Science* **2009**, *326*, 553–556.
- [72] S. D. Pike, A. L. Thompson, A. G. Algarra, D. C. Apperley, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Science* **2012**, *337*, 1648–1651.
- [73] S. D. Pike, F. M. Chadwick, N. H. Rees, M. P. Scott, A. S. Weller, T. Krämer, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 820–833.
- [74] M. Etienne, A. S. Weller, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 242–259.
- [75] C.-J. Li, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 335–344.
- [76] C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215–1292.
- [77] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22–29.
- [78] S. Molitor, J. Becker, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15517–15520.
- [79] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [80] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [81] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258–8260.
- [82] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [83] R. S. Ghadwal, C. J. Schürmann, F. Engelhardt, C. Steinmetzger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4921–4926.
- [84] A. K. Holliday, A. G. Massey, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 303–318.

- [85] M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 196–199.
- [86] T. Wartik, E. F. Apple, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6155–6158.
- [87] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [88] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245–6248.
- [89] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 509–514.
- [90] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *324*, 129–145.
- [91] L. L. Petterson, R. J. Brotherton, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 423–423.
- [92] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, *22*, 365–369.
- [93] X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2140–2147.
- [94] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [95] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2175–2182.
- [96] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **1997**, 689–690.
- [97] T. Marder, N. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [98] S. P. Miller, J. B. Morgan, F. J. Nepveux, V. J. P. Morken, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 131–133.
- [99] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7296–7299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158–7161.
- [100] C.-T. Yang, Z.-Q. Zhang, H. Tajuddin, C.-C. Wu, J. Liang, J.-H. Liu, Y. Fu, M. Czyzewska, P. G. Steel, T. B. Marder, L. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 543–547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 528–532.
- [101] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607.
- [102] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [103] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766–1769.
- [104] F. A. Perras, W. Ewing, T. Dellermann, J. Böhnke, S. Ullrich, T. Schäfer, H. Braunschweig, D. L. Bryce, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3378–3382.
- [105] J. Grunenberg, *Chem. Sci.* **2015**; DOI: 10.1039/C5SC01322D.
- [106] R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1199–1205.
- [107] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085.
- [108] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277.
- [109] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [110] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983–10985.
- [111] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.

-
- [112] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7793–7800.
- [113] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7446–7450.
- [114] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.
- [115] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616.
- [116] H. Braunschweig, F. Guethlein, L. Mailänder, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14831–14835.
- [117] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [118] H. C. Johnson, C. L. McMullin, S. D. Pike, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9958–9962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9776–9780.
- [119] R. E. DePoy, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2872–2884.
- [120] M. Kameda, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2288–2292.
- [121] B. M. Graybill, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1062–1063.
- [122] W. VanDoorne, A. W. Cordes, G. W. Hunt, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1686–1689.
- [123] W. R. Deever, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5073–5073.
- [124] W. R. Deever, E. R. Lory, D. M. Ritter, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1263–1267.
- [125] S. H. Bauer, E. R. Lory, R. F. Porter, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1072–1075.
- [126] R. T. Paine, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 689–691.
- [127] M. Ishii, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2181–2183.
- [128] A. Stock, W. Mathing, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69*, 1456–1469.
- [129] C. J. Dain, A. J. Downs, G. S. Laurensen, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 472–477.
- [130] M. A. Toft, J. B. Leach, F. L. Himpsl, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1952–1957.
- [131] V. R. Miller, G. E. Ryschkewitsch, D. F. Gaines, N. Keipe, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 118–122.
- [132] G. Kodama, R. W. Parry, J. C. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3534–3538.
- [133] M. Kameda, J. A. Driscoll, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3791–3795.
- [134] R. E. DePoy, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1116–1118.
- [135] C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1856–1864.
- [136] M. J. Klein, B. C. Harrison, I. J. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4149–4151.
- [137] D. Förster, C. B. Hübschle, P. Luger, T. Hügler, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1874–1876.
- [138] J. D. Odom, P. D. Ellis, H. C. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3529–3530.
- [139] M. Kameda, G. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3647–3649.
- [140] T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282.
- [141] M. Kameda, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4369–4371.
- [142] M. Hata, Y. Kawano, M. Shimoi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4482–4483.
- [143] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, P. M. B. Piccoli, C. M. Ramsey, A. J. Schultz, X. Wang, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718–1726.
- [144] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5493–5500.
- [145] M. D. Irwin, H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Chem. Commun.* **2003**, 2882–2883.

- [146] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 3659–3676.
- [147] B. Lemrová, M. Sural, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1869–1886.
- [148] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.
- [149] R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4556–4557.
- [150] S. L. Aeilts, M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, Jr., *Organometallics* **1998**, *17*, 3265–3270.
- [151] S. R. Foley, G. P. Yap, D. S. Richeson, *Polyhedron* **2002**, *21*, 619–627.
- [152] J. Maaranen, O. S. Andell, T. Vanne, I. Mutikainen, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 240–246.
- [153] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2007**, 5229–5231.
- [154] B. M. Day, N. E. Mansfield, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4995–4997.
- [155] C. D. N. Gomes, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7098–7106.
- [156] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482–5493.
- [157] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541.
- [158] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447.
- [159] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 1029–1034.
- [160] E. D. Jemmis, Subramanian, G. N. Srinivas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7939–7941.
- [161] A. A. Korkin, P. v. R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961–977.
- [162] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.
- [163] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [164] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [165] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.
- [166] N. N. Greenwood, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 61–69.
- [167] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702–1709.
- [168] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272–273.
- [169] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [170] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 37–55.
- [171] R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2630–2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592.
- [172] R. W. Parry, G. Kodama, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 245–260.
- [173] R. W. Parry, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *87*, 177–191.
- [174] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263–291.
- [175] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193–2242.
- [176] S. Chakraborty, H. Dai, P. Bhattacharya, N. T. Fairweather, M. S. Gibson, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7869–7872.

-
- [177] R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10122–10126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9948–9952.
- [178] M. P. Mehn, S. D. Brown, T. K. Paine, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. C. Peters, L. Que, Jr., *Dalton Trans.* **2006**, 1347–1351.
- [179] M. Shimoi, N. Shin-ichiro, M. Ichikawa, Y. Kawano, K. Katoh, M. Uruichi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11704–11712.
- [180] T. Kakizawa, Y. Kawano, M. Shimoi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3211–3213.
- [181] Y. Kawano, M. Hashiva, M. Shimoi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4420–4426.
- [182] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7326–7335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179.
- [183] T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1769–1772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1727–1730.
- [184] Y. Kawano, K. Yamaguchi, S.-y. Miyake, T. Kakizawa, M. Shimoi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6920–6931.
- [185] K. K. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1997–2005.
- [186] K. K. Pandey, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **2007**, *807*, 61–66.
- [187] K. K. Pandey, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 288–292.
- [188] S. Heřmánek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325–362.
- [189] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2395–2409.
- [190] Y. Kawano, M. Uruichi, M. Shimoi, S. Taki, T. Kawaguchi, T. Kakizawa, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14946–14957.
- [191] N. Merle, G. Koicok-Köhn, M. F. Mahon, C. G. Frost, G. D. Ruggerio, A. S. Weller, M. C. Willis, *Dalton Trans.* **2004**, 3883–3892.
- [192] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15440–15456.
- [193] H. C. Johnson, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076–11079.
- [194] G. Alcaraz, A. B. Chaplin, C. J. Stevens, E. Clot, L. Vendier, A. S. Weller, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2010**, *29*, 5591–5595.
- [195] Y. Gloaguen, G. Alcaraz, A. S. Petit, E. Clot, Y. Coppel, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17232–17238.
- [196] G. Bénac-Lestrille, U. Helmstedt, L. Vendier, G. Alcaraz, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11039–11045.
- [197] J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936–10937.
- [198] A. Cassen, Y. Gloaguen, L. Vendier, C. Duhayon, A. Poblador-Bahamonde, C. Raynaud, E. Clot, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7699–7703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7569–7573.
- [199] A. Cassen, L. Vendier, J.-C. Daran, A. I. Poblador-Bahamonde, E. Clot, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2014**, *33*, 7157–7163.
- [200] M. Shimoi, K. Katoh, H. Ogino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 811–812.
- [201] K. Katoh, M. Shimoi, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 670–675.
- [202] M. Shimoi, K. Katoh, Y. Kawano, G. Kodama, H. Ogino, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *659*, 102–106.
- [203] S. A. Snow, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 796–797.

- [204] S. A. Snow, M. Shimoi, C. D. Ostler, B. K. Thompson, C. Kodama, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 512–515.
- [205] M. Shimoi, K. Katoh, H. Tobita, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 814–817.
- [206] H. C. Brown, H. Bartholomay, Jr., M. D. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 435–442.
- [207] H. C. Brown, M. D. Taylor, S. Sujishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2464–2467.
- [208] H. C. Brown, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1248–1268.
- [209] W. A. G. Graham, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 164–177.
- [210] C.-L. Yu, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 807–835.
- [211] D. J. Grant, M. H. Matus, K. D. Anderson, D. M. Camaioni, S. R. Neufeldt, C. F. Lane, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6121–6132.
- [212] R. G. Potter, D. M. Camaioni, M. Vasiliu, D. A. Dixon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10512–10521.
- [213] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [214] F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526–563.
- [215] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 8A3011–8A30118.
- [216] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [217] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503–506.
- [218] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256–4266.
- [219] H. J. Monkhorst, *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *77*, 421–432.
- [220] J. Čížek, *Theor. Chim. Acta* **1991**, *80*, 91–94.
- [221] B. I. Dunlap, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **2000**, *529*, 37–40.
- [222] K. E. Riley, M. Pitoňák, P. Jurečka, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5023–5063.
- [223] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- [224] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114108–114118.
- [225] F. Neese, A. Hansen, F. Wennmohs, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 641–648.
- [226] D. G. Liakos, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4801–4816.
- [227] C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134101–134113.
- [228] M. Sparta, F. Neese, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5032–5041.
- [229] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 107–126.
- [230] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291–309.
- [231] T. P. M. Goumans, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, E.-U. Würthwein, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6468–6475.
- [232] Y. Lan, L. Zou, Y. Cao, K. N. Houk, *J. Chem. Phys. A* **2011**, *115*, 13906–13920.
- [233] F. G. A. Stone, *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 101–129.
- [234] H. Flores-Segura, L. A. Torres, *Struct. Chem.* **1997**, *8*, 227–232.
- [235] R. W. Rudolph, C. W. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6821–6822.
- [236] H. Schmidbaur, E. Weiß, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 300–302.
- [237] L. Monnier, J.-G. Delcros, B. Carboni, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6039–6046.
- [238] H. C. Kelly, S. C. Yasui, A. B. Twiss-Brooks, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2220–2223.
- [239] J. E. Douglass, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 962–963.
- [240] N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 40–43.

-
- [241] H. Dorn, E. Vejzovic, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4327–4331.
- [242] G. Robinson, C. Y. Tang, R. Köppe, A. R. Cowley, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2648–2654.
- [243] C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531.
- [244] S. R. Ghanta, M. H. Rao, K. Muralidharan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8420–8425.
- [245] T. S. De Vries, E. Vedejs, *Organometallics* **2007**, *26*, 3079–3081.
- [246] A. Prokofjevs, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20056–20059.
- [247] A. Prokofjevs, J. W. Kampf, A. Solovyev, D. P. Curran, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15686–15689.
- [248] O. Ciobanu, Dissertation, [Universität Heidelberg](#), **2009**.
- [249] N. Schulenberg, Dissertation, [Universität Heidelberg](#), **2011**.
- [250] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Dalton Trans.* **2006**, 4623–4631.
- [251] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 1113–1114.
- [252] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.
- [253] D. Rudolf, Dissertation, [Universität Heidelberg](#), **2013**.
- [254] A. C. Malcolm, K. J. Sabourin, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12905–12916.
- [255] J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048–3064.
- [256] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048–12049.
- [257] C. Buzea, I. I. Pacheco, K. Robbie, *Biointerphases* **2007**, *2*, MR17–MR71.
- [258] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 25–28.
- [259] D. L. Huber, *Small* **2005**, *1*, 482–501.
- [260] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 28–35.
- [261] T. He, J. Wang, G. Wu, H. Kim, T. Proffen, A. Wu, W. Li, T. Liu, Z. Xiong, C. Wu, H. Chu, J. Guo, T. Autrey, T. Zhang, P. Chen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *16*, 12814–12817.
- [262] Y. Chen, J. L. Fulton, J. C. Linehan, T. Autrey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3254–3255.
- [263] J. L. Fulton, J. C. Linehan, T. Autrey, M. Balasubramanian, Y. Chen, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11936–11949.
- [264] R. Rousseau, G. K. Schenter, J. L. Fulton, J. C. Linehan, M. H. Engelhard, T. Autrey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10516–10524.
- [265] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1334–1335.
- [266] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776–9785.
- [267] C. A. Jaska, T. J. Clark, S. B. Clendenning, D. Grozea, A. Turak, Z.-H. Lu, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5116–5124.
- [268] M. Zahmakiran, T. Ayvali, K. Philippot, *Langmuir* **2012**, *28*, 4908–4914.
- [269] C. Paal, W. Hartmann, *Chem. Ber.* **1918**, *51*, 711–737.
- [270] C. Paal, H. Steyer, *Chem. Ber.* **1918**, *51*, 1743–1752.

- [271] G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J. P. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1819–1830.
- [272] Z. Lu, B. L. Conley, T. J. Williams, *Organometallics* **2012**, *31*, 6705–6714.
- [273] D. Rudolf, G. Storch, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2368–2372.
- [274] A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8301–8304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153–8156.
- [275] DNMR Lineshape Analysis program, Bruker Biospin Ltd, Rheinstetten (Deutschland) **2009**.
- [276] I. Alkorta, J. Elguero, *Int. J. Mol. Sci.* **2003**, *4*, 64–92.
- [277] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, **1978**.
- [278] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1192–1199.
- [279] V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *121*, 91–99.
- [280] W. Deng, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1028–1037.
- [281] O. Ciobanu, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3565–3572.
- [282] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067–1114.
- [283] R. G. Pearson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 2104–2106.
- [284] T. R. Galeev, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20549–20556.
- [285] G. Brieger, T. J. Nestrück, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567–580.
- [286] X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2102–2106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2058–2062.
- [287] X. Yang, T. Fox, H. Berke, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 852–860.
- [288] B. Pieber, S. T. Martinez, D. Cantillo, C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10431–10434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10241–10244.
- [289] C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3410–3414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3342–3346.
- [290] K. Soai, A. Ookawa, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4000–4005.
- [291] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejčikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.
- [292] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909–1922.
- [293] J. W. Wiggins, G. E. Ryschkewitsch, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 33–39.
- [294] D. R. Ketchum, A. L. DeGraffenreid, P. M. Niedenzu, S. G. Shore, *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 1934–1938.
- [295] V. Pongkittiphan, E. A. Theodorakis, W. Chavasiri, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5080–5082.
- [296] H. K. Lingam, C. Wang, J. C. Gallucci, X. Chen, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13430–13436.
- [297] W. C. Ewing, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10690–10697.
- [298] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4801–4804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [299] C. Marquardt, C. Thoms, A. Stauber, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3801–3804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3727–3730.
- [300] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1291–1294.
- [301] K. Vyakaranam, Z. Janoušek, L. Eriksson, J. Michl, *Heteroat. Chem* **2006**, *17*, 217–223.

-
- [302] H. C. Brown, T. E. Cole, M. Srebnik, K. W. Kim, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4925–4930.
- [303] I. J. Solomon, M. J. Klein, K. Hattori, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4520–4523.
- [304] H. C. Brown, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 427–432.
- [305] R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4791–4800.
- [306] T. R. Fletcher, R. N. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2203–2212.
- [307] M. Wrighton, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 401–430.
- [308] M. J. Paterson, P. A. Hunt, M. A. Robb, O. Takahashi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10494–10504.
- [309] I. Hyla-Kryspin, S. Grimme, *Organometallics* **2004**, *23*, 5581–5592.
- [310] K. E. Lewis, D. M. Golden, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3905–3912.
- [311] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [312] M. P. Waller, H. Braun, N. Hojdis, M. Bühl, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 2234–2242.
- [313] M. Bühl, C. Reimann, D. A. Pantazis, T. Bredow, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1449–1459.
- [314] D. J. Darensbourg, R. L. Kump, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2680–2682.
- [315] U. Posset, W. Kiefer, *Vib. Spectrosc.* **1992**, *3*, 47–53.
- [316] J. Shamir, A. Givan, M. Ardon, G. Ashkenazi, *J. Raman. Spectrosc.* **1993**, *24*, 101–105.
- [317] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–724.
- [318] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [319] T. Muraoka, H. Motohashi, H. Tomura, K. Ueno, *Organometallics* **2013**, *32*, 643–648.
- [320] R. Bau, S. W. Kirtley, T. N. Sorrell, S. Winarko, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 988–993.
- [321] M. D. Curtis, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 859–864.
- [322] M. D. Curtis, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 802–807.
- [323] W. Duczmal, B. Marciniak, E. Śliwińska, W. Urbaniak, *Transition Met. Chem.* **1989**, *14*, 407–410.
- [324] D. J. A. D. Ridder, P. Imhoff, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1569–1572.
- [325] F. Cotton, P. Lahuerta, M. Sanau, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 153–157.
- [326] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231–281.
- [327] G. J. H. Buisman, L. A. van der Veen, A. Klootwijk, W. G. J. de Lange, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, D. Vogt, *Organometallics* **1997**, *16*, 2929–2939.
- [328] J. R. Krumper, M. Gerisch, A. Magistrato, U. Rothlisberger, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12492–12502.
- [329] Y. Jiao, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 804–812.
- [330] C. J. Jameson, H. J. Osten, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2497–2503.
- [331] D. L. Bryce, R. E. Wasylshen, J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4894–4900.
- [332] R. H. Crabtree, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4210–4213.
- [333] M. Block, C. Wagner, S. Gómez-Ruiz, D. Steinborn, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4636–4646.
- [334] U. Englert, U. Koelle, *Z. Kristallogr.* **2010**, *211*, 64.

- [335] L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670–6688.
- [336] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2327–2344.
- [337] J. M. Ensting, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 721–736.
- [338] A. Fabrello, C. Dinoi, L. Perrin, P. Kalck, L. Maron, M. Urrutigoity, O. Dechy-Cabaret, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 848–856.
- [339] Z. Lin, *Contemporary Metal Boron Chemistry*, (Hrsg.: T. B. Marder, Z. Lin), Springer, **2008**.
- [340] C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033–5046.
- [341] S. Schlecht, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435–9443.
- [342] J. E. Huheey, E. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Gruyter, **2003**.
- [343] E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 829–832.
- [344] A. S. Weller, M. F. Mahon, J. W. Steed, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 113–119.
- [345] D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2299–2302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267–2270.
- [346] J. A. B. Abdalla, I. M. Riddlestone, J. Turner, P. A. Kaufman, R. Tirfoin, N. Phillips, S. Aldridge, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17624–17634.
- [347] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732.
- [348] J. R. Bleeke, A. J. Donaldson, *Organometallics* **1986**, *5*, 2401–2405.
- [349] J.-Y. Shie, Y.-C. Lin, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 383–392.
- [350] H. Werner, O. Nürnberg, J. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 693–698.
- [351] J. Huang, C. M. Haar, S. P. Nolan, W. J. Marshall, K. G. Moloy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7806–7815.
- [352] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.
- [353] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [354] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [355] T. Niksch, H. Görls, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 74–94.
- [356] J. A. Bilbrey, A. H. Kazez, J. Locklin, W. D. Allen, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1189–1197.
- [357] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953–2956.
- [358] D. R. Anton, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1983**, *2*, 621–627.
- [359] S. Spiess, C. Welter, G. Franck, J.-P. Taquet, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7764–7767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7652–7655.
- [360] J. F. Hartwig, L. M. Stanley, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1461–1475.
- [361] A. Singh, P. R. Sharp, *Organometallics* **2006**, *25*, 678–683.
- [362] A. Singh, P. R. Sharp, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3159–3164.
- [363] P. A. Wender, A. B. Lesser, L. E. Sirois, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2790–2794; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2736–2740.
- [364] A. C. Cooper, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 41–51.
- [365] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertlib, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *651*, 5–14.
- [366] S. Burger, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Acta Cryst.* **2003**, *E58*, i53–i54.
- [367] J. Campos, E. Álvarez, E. Carmona, *New. J. Chem.* **2011**, *35*, 2122–2129.

-
- [368] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [369] R. G. Pearson, *Science* **1966**, *151*, 172–177.
- [370] H. Mayr, M. Breugst, A. R. Ofial, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6598–6634; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6470–6505.
- [371] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties*, American Chemical Society, **1982**.
- [372] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, P. G. Watson, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1773–1775.
- [373] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2008**, *15*, 186–197.
- [374] C. Baer, J. Pike, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 724–726.
- [375] P. Karen, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4798–4809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4716–4726.
- [376] C. D. Good, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1162–1166.
- [377] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5277–5279.
- [378] R. S. Ram, P. F. Bernath, J. W. Brault, *J. Mol. Spec.* **1985**, *113*, 269–274.
- [379] S. J. Lippard, K. M. Melmed, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2755–2762.
- [380] M. Mangion, J. D. Ragaini, T. A. Schmitkons, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 754–755.
- [381] R. M. Kabbani, A. L. Rheingold, K.-C. Lam, Y. Margulis, M. Vovchenko, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3748–3750.
- [382] R. Černý, Y. Filinchuk, H. Hagemann, K. Yvon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5867–5869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5765–5767.
- [383] D. J. Liptrot, M. S. Hill, M. F. Mahon, D. J. MacDougall, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8508–8515.
- [384] H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2012**, *31*, 2507–2522.
- [385] K. Konishi, *Struct. Bonding* **2014**, *161*, 49–86.
- [386] V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1210–1211.
- [387] F. Cariati, L. Naldini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2286–2287.
- [388] M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 385–386.
- [389] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634–3642.
- [390] J. R. Durig, J. W. Thompson, J. D. Witt, J. D. Odom, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5339–5343.
- [391] J. L. Doménech, D. Bermejo, J.-M. Flaud, W. J. Lafferty, *J. Mol. Spec.* **1999**, *195*, 185–188.
- [392] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover, **1955**.
- [393] P. A. Vicharelli, *Spectrosc. Lett.* **1979**, *12*, 281–286.
- [394] J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6045–6047.
- [395] K. Brandhorst, J. Grunenberg, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1151–1156.
- [396] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2657–2661.
- [397] G. Zhang, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1554–1561.
- [398] I. Alkorta, I. Soteras, J. Elguero, J. E. D. Bene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14026–14032.

- [399] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7395–7409.
- [400] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 768–775.
- [401] M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3103–3117.
- [402] R. F. Fenske, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1153–1162.
- [403] D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4247–4264.
- [404] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, Y. Tal, *Rep. Prog. Phys.* **1981**, *44*, 894–948.
- [405] R. F. W. Bader, *Atoms In Molecules*, Oxford University Press, **1990**.
- [406] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, (Hrsg.: C. F. Matta, R. J. Boyd), Wiley-VCH, **2007**.
- [407] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583–1628.
- [408] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2324–2334.
- [409] F. Cortés-Guzmán, R. F. Bader, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633–662.
- [410] I. S. Bushmarinov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 283–302.
- [411] M. Etienne, J. E. McGrady, F. Maseras, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 635–646.
- [412] M. Lein, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 625–634.
- [413] R. S. Anju, D. K. Roy, B. Mondal, K. Yuvaraj, C. Arivazhagan, K. Saha, B. Varghese, S. Ghosh, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2917–2921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2873–2877.
- [414] Y. A. Abramov, *Acta Cryst.* **1997**, *A53*, 264–272.
- [415] V. Tsirelson, A. Stash, *Acta Cryst.* **2004**, *A60*, 418–426.
- [416] V. Tognetti, L. Jouberta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14539–14550.
- [417] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314–7323.
- [418] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391–10396.
- [419] P. Cassam-Chenai, D. Jayatilaka, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 213–218.
- [420] J. R. Mohallem, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 372–374.
- [421] E. S. Kryachko, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 375–377.
- [422] L. D. Site, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 378–380.
- [423] R. F. W. Bader, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 381–382.
- [424] J. Henn, D. Leusser, D. Stalke, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2317–2324.
- [425] H. Jacobsen, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1093–1102.
- [426] C. Foroutan-Nejad, S. Shahbazian, R. Marek, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10140–10152.
- [427] P. Salvador, X. Fradera, M. Duran, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10106–10115.
- [428] A. Volkov, T. Koritsanszky, M. Chodkiewicz, H. F. King, *J. Comput. Chem.* **2008**, *30*, 1379–1391.
- [429] T. Lu, F. Chen, *J. Chem. Phys. A* **2013**, *117*, 3100–3108.
- [430] H. A. Sparkes, A. B. Chaplin, A. S. Weller, J. A. K. Howard, *Acta Cryst.* **2010**, *B66*, 503–514.
- [431] L. J. Farrugia, H. M. Senn, *J. Chem. Phys. A* **2010**, *114*, 13418–13433.
- [432] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–C79.
- [433] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [434] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456–4460.
- [435] D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 1–8.

-
- [436] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352–9362.
- [437] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [438] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [439] K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325–340.
- [440] M. von Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, *2*, 43–62.
- [441] J. Rusanova, E. Rusanov, S. I. Gorelsky, D. Christendat, R. Popescu, A. A. Farah, R. Beaulac, C. Reber, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6246–6262.
- [442] S. I. Gorelsky, E. I. Solomon, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *119*, 57–65.
- [443] S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848–10849.
- [444] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300–303.
- [445] J. Pipek, P. G. Mezey, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *34*, 1–13.
- [446] J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4916–4926.
- [447] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [448] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [449] F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 2363–2379.
- [450] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5207–5217.
- [451] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9251–9258.
- [452] A. P. Sergeeva, D. Y. Zubarev, H.-J. Zhai, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7244–7246.
- [453] L. Goodman, R. R. Sauers, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 269–275.
- [454] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [455] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1883**, *97*, 270–274.
- [456] I. Mayer, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1985**, *67*, 315–322.
- [457] I. Mayer, P. Salvador, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 368–375.
- [458] D. A. Vicic, G. D. Jones, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, (Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, **2006**.
- [459] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697–699.
- [460] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **2013**.
- [461] *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, (Hrsg.: N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton), Royal Society of Chemistry, **2005**.
- [462] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351–8354.
- [463] Y. Ohki, K. Tanifuji, N. Yamada, M. Imada, T. Tajima, K. Tatsumi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 12635–12640.
- [464] D. E. Bergbreiter, J. M. Killough, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2126–2134.
- [465] I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804–1811.
- [466] I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766–1776.
- [467] G. Franck, M. Brill, G. Helmchen, *Org. Synth.* **2012**, *89*, 55–65.
- [468] L. Patiny, A. Borel, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 1223–1228.
- [469] DENZO-SMN Data processing software, *Nonius* **1998**.
- [470] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.

- [471] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA*, 1994.
- [472] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [473] L. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849–854.
- [474] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12514–12527.
- [475] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput Mol Sci* **2013**, *4*, 91–100.
- [476] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.01*; Gaussian Inc. Wallingford CT **2010**.
- [477] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, *2*, 73–78.
- [478] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [479] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762.
- [480] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [481] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [482] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [483] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [484] E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 514–518.
- [485] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [486] A. Sierraalta, F. Ruetter, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 313–321.
- [487] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [488] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [489] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [490] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [491] T. Petrenko, S. Kossmann, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 0541161–05411614.
- [492] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.
- [493] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [494] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [495] G. A. Zhurko, *ChemCraft* software, Version 1.7, <http://www.chemcraftprog.com> **2013**.
- [496] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 103–107.
- [497] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401–146404.
- [498] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.

-
- [499] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [500] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [501] S. Grimme, *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *1*, 211–228.
- [502] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108–034124.
- [503] T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 503–510.
- [504] A. Hansen, D. G. Liakos, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214102–214120.
- [505] A. Klamt, *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *1*, 699–709.
- [506] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573–578.
- [507] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [508] T. Lu, *Multwfn* – A Multifunctional Wavefunction Analyzer, **Version 3.3.7 2015**.
- [509] J. Manson C. E. Webster, L. M. Pérez, M. B. Hall, *Jimp* **2**, **2006**.
- [510] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5609–5613; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518–5522.
- [511] *ChemBioDraw* software, Version 14.0, **CambridgeSoft 2014**.
- [512] J. D. Hunter, *Comput. Sci. Eng.* **2007**, *9*, 90–95.
- [513] W. Kabsch, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 922–923.
- [514] W. Kabsch, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 827–828.
- [515] E. A. Coutsiyas, C. Seok, K. A. Dill, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1849–1857.
- [516] N. M. O’Boyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch, G. R. Hutchison, *J. Cheminf.* **2011**, *3*–33.
- [517] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis, *At. Data. Nucl. Data Tables* **1993**, *54*, 181–342.
- [518] S. van der Walt, S. C. Colbert, G. Varoquaux, *Comput. Sci. Eng.* **2011**, *13*, 22–30.
- [519] A. Whitaker, J. W. Jeffery, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 977–984.

A

ANHÄNGE

Im Anhang zu dieser Arbeit sind alle verwendeten Abkürzungen und Symbole angegeben. Messparameter und Details zu den Kristallstrukturen und tabellarische Übersichten zu experimentellen und theoretischen Parametern von Diborankomplexen sind gegeben.

Inhalt des Kapitels

A.1	Abkürzungsverzeichnis	208
A.2	Symbolverzeichnis	209
A.3	Verbindungsverzeichnis	210
A.4	Kristallstrukturdaten	211
A.5	Spektroskopische Eigenschaften von Diborankomplexen	217
A.6	Strukturelle Parameter von Diborankomplexen	218

A.1 Abkürzungsverzeichnis

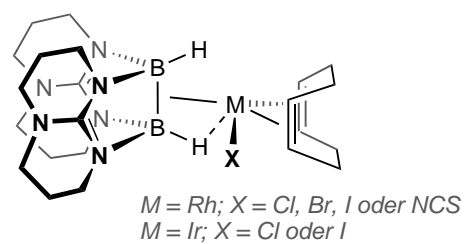
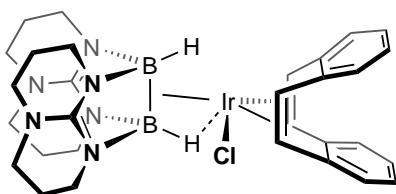
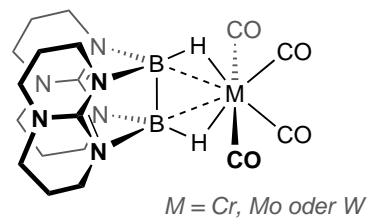
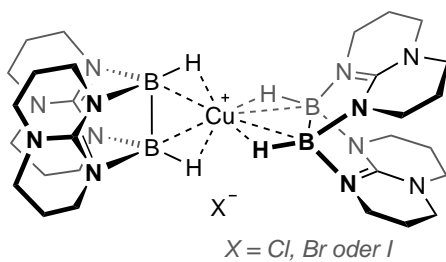
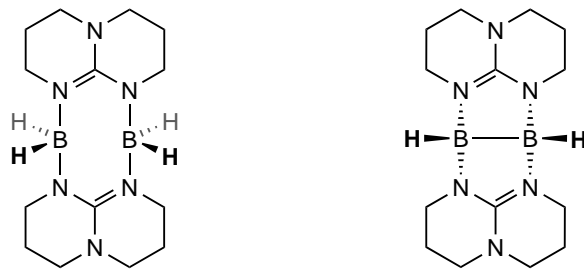
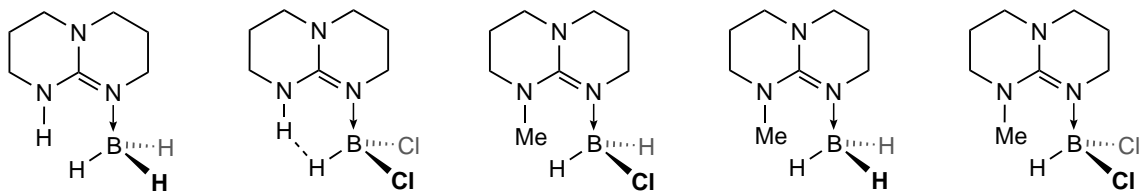
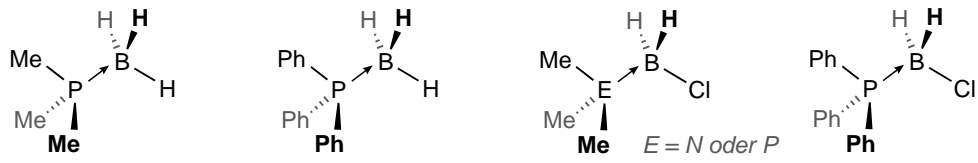
Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
abs.	absolut	Htbd*	1,6,8-Triazabicyklo-[5.5.0]dodec-7-en
AdNDP	Adaptive Natural Density Partitioning	Htbn	1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en
asym.	antisymmetrisch	Htbo	1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en
AIM	Atoms In Molecules	IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
^t Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe	ip.	in phase
exc.	Überschuss	ⁱ Pr	<i>iso</i> -Butylgruppe
CC	Coupled Cluster	IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre	IR	Infrarot
CDA	Charge Decomposition Analysis	Kat.	Katalysator
CEPA	Coupled Electron Pair Approximation	LIFDI	Liquid Injection Field Desorption Ionization
cod	Cyclooctadien	LPNO	Local Pair Natural Orbital
coe	Cycloocten	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
COSMO	Conductor like Screening Model	Me	Methylgruppe
COSY	Correlated Spectroscopy	MeS	<i>p</i> -Methoxystyrol
CSD	Cambridge Structural Database	MO	Molekülorbital
Cy	Cyclohexylgruppe	MP2	Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung
dbcot	Dibenzo[a,e]cyclooctatetraen	MS	Massenspektrometrie
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer	NAO	Natural Atomic Orbital
DFT	Dichtefunktionaltheorie	NBO	Natural Bond Orbitals
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid, Isothiocyanatgruppe
DLPNO	Domain-based Local Pair Natural Orbital	NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
dmpm	Bis(dimethylphosphino)methan	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ECP	Effective Core Potential	oop.	out of phase
EI	Electron Impact	Ph	Phenylgruppe
eq.	Äquivalente	<i>p</i> -HPCP	κ^3 -2,6-C ₆ H ₃ (OP ^t Bu ₂) ₂
ESI	Electrospray-Ionisation	RF	Rückfluss
Et	Ethylgruppe	RI	Resolution of the Identity
EtOH	Ethanol	RMSD	Mittlere quadratische Abweichung
FAB	Fast Atom Bombardment	RMSE	Mittlerer quadratischer Fehler
FD	Field Desorption	RT	Raumtemperatur
FO	Fragmentorbital	SCN	Thiocyanatgruppe
FT	Fourier-Transformation	SCS	Spin Component Scaled
GC	Gaschromatografie	SVD	Singular Value Decomposition
GGA	Generalized Gradient Approximation	sym.	symmetrisch
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	Tf	Trifluormethansulfonatgruppe
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence	THF	Tetrahydrofuran
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	TRIM	Trust Radius Image Minimisation
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- <i>a</i>]pyrimidin	UV/Vis	Ultraviolet/Visible
Htbd	1,6,8-Triaza-bizyklo-[5.3.0]dec-7-en	VT	Variable Temperature

A.2 Symbolverzeichnis

Vektorielle Größen und Matrizen sind durch fettgedruckte Buchstaben gekennzeichnet.

Symbol	Bedeutung	Symbol	Bedeutung
A	Kovarianzmatrix	k_n	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion n -ter Ordnung
δ	Chemische Verschiebung im NMR	m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis in der Massenspektrometrie
ε	Orbitalenergie, Extinktionskoeffizient	M	Molarität
η	Besetzungszahl eines Orbitals	n	Reaktionsordnung
E	Energie	ν	Valenzschwingung
d	Abstand	$\Delta\nu_{1/2}$	Signalhalbwidthsbreite
$ e $	Elektronenanzahl	p	Druck
e	Elementarladung	P	Leistung
Γ	Irreduzible Darstellung	φ	Molekülorbital
G	Freie Enthalpie	ρ	Elektronendichte
\mathcal{H}	Energiedichte im AIM-Formalismus	R^2	Bestimmtheitsmaß
H	Enthalpie	V	Volumen
\mathcal{L}	Laplace-Bindungsordnung	q	Zahl übertragener Elektronen
$-\nabla^2\rho$	Negative Laplacefunktion der Elektronendichte	Q	Atomare Ladung, Quadrupolmoment
I_E	Kernspin von Element E	t	Zeit
$I_{rel.}$	Relative Intensität	T	Temperatur
I	Trägheitstensor	τ	Transponierte Matrix
J	Kopplungskonstante im NMR	U	Rotationsmatrix
K	Reduzierte Kopplungskonstante im NMR	Ξ	Frequenzverhältnis im NMR
		\mathcal{W}	Wiberg-Bindungsindex

A.3 Verbindungsverzeichnis



A.4 Kristallstrukturdaten

In den Bezeichnungen der angegebenen Verbindungen sind kokristallisierende Lösungsmittel nicht enthalten. Diese ergeben sich indirekt aus den Summenformeln der Moleküle. In der digitalen Version dieser Arbeit verweisen die CSD-Referenznummern auf die DOIs der hinterlegten Kristallstrukturen.

Verbindung	H ₂ ClB·PPh ₃	HCl ₂ B·hppH
CSD-Nummer	–/–	–/–
Summenformel	C ₃₆ H ₃₅ B ₂ Cl ₂ P ₂	C ₂₁ H ₄₂ B ₃ Cl ₆ N ₉
Molmasse / g mol ⁻¹	622.10	665.77
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁
a / Å	10.159(2)	8.4120(17)
b / Å	10.841(2)	13.774(3)
c / Å	15.222(3)	26.237(5)
α / °	90.43(3)	90.00
β / °	99.69(3)	90.00
γ / °	102.54(3)	90.00
Zellvolumen / Å ³	1611.4(6)	3040.0(11)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	4
ρ (ber.) / g cm ⁻³	1.282	1.455
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.326	0.596
F(000)	650	1392
Kristalldimensionen / mm ³	0.7 × 0.7 × 0.6	0.6 × 0.5 × 0.5
Messbereich 2θ / °	2.72 bis 59.0	4.28 bis 60.06
Vollständigkeit des Messbereiches	98.8 %	99.9 %
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -21 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 11 -19 ≤ k ≤ 19 -36 ≤ l ≤ 36
Gemessene Reflexe	16166	17487
unabhängige Reflexe (R _{int})	8849	8883
verfeinerte Parameter	398	368
Daten / Beschränkungen / Parameter	8849 / 0 / 398	8883 / 0 / 368
Anpassungsgüte (F ²)	1.023	1.074
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0597 wR ₂ = 0.1595	R ₁ = 0.0440 wR ₂ = 0.0995
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0869 wR ₂ = 0.1794	R ₁ = 0.0692 wR ₂ = 0.1104
max. Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.705	0.722

Verbindung	[Cr(CO) ₄ {HB(hpp)} ₂]	[Mo(CO) ₄ {HB(hpp)} ₂]
CSD-Nummer	865135	865133
Summenformel	C ₁₈ H ₂₆ B ₂ CrN ₆ O ₄	C ₁₈ H ₂₆ B ₂ MoN ₆ O ₄
Molmasse / g mol ⁻¹	464.07	508.01
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/m
<i>a</i> / Å	10.307(2)	17.260(3)
<i>b</i> / Å	15.475(3)	13.197(3)
<i>c</i> / Å	13.456(3)	10.373(2)
α / °	90.00	90.00
β / °	90.00	115.40(3)
γ / °	90.00	90.00
Zellvolumen / Å ³	2146.2(7)	2134.4(9)
Formeleinheiten pro Zelle (<i>Z</i>)	4	4
ρ (ber.) / g cm ⁻³	1.436	1.581
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.571	0.653
<i>F</i> (000)	968	1040
Kristalldimensionen /mm ³	0.3 × 0.25 × 0.25	0.4 × 0.35 × 0.35
Messbereich 2θ / °	5.64 bis 59.0	5.06 bis 60.06
Vollständigkeit des Messbereiches	99.8 %	99.4 %
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	21829	6054
unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	5928	3243
verfeinerte Parameter	289	158
Daten / Beschränkungen / Parameter	5928 / 1 / 289	3243 / 0 / 158
Anpassungsgüte (<i>F</i> ²)	1.037	1.089
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0405 <i>wR</i> ₂ = 0.0862	<i>R</i> ₁ = 0.0308 <i>wR</i> ₂ = 0.0806
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0583 <i>wR</i> ₂ = 0.0930	<i>R</i> ₁ = 0.0343 <i>wR</i> ₂ = 0.0829
max. Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.302	0.766

Verbindung	[W(CO) ₄ {HB(hpp)} ₂]	[H{HB(hpp)} ₂][Mn ₃ (CO) ₁₄]
CSD-Nummer	865132	-/-
Summenformel	C ₁₈ H ₂₆ B ₂ N ₆ O ₄ W	C ₂₈ H ₂₇ B ₂ Mn ₃ N ₆ O ₁₄
Molmasse / g mol ⁻¹	595.91	858.00
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/m	P $\bar{1}$
a / Å	17.166(3)	9.1360(18)
b / Å	13.209(3)	11.000(2)
c / Å	10.321(2)	19.066(4)
α / °	90.00	73.66(3)
β / °	115.06(3)	76.19(3)
γ / °	90.00	78.30(3)
Zellvolumen / Å ³	2119.9(9)	1766.5(6)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	2
ρ (ber.) / g cm ⁻³	1.867	1.613
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	5.488	1.130
F(000)	1168	868
Kristalldimensionen /mm ³	0.2 × 0.1 × 0.1	0.35 × 0.3 × 0.2
Messbereich 2θ / °	5.06 bis 60.12	4.54 bis 59.94
Vollständigkeit des Messbereiches	99.0 %	99.3 %
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 24 -18 ≤ k ≤ 18 -14 ≤ l ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	5870	19007
unabhängige Reflexe (R _{int})	3210	10193
verfeinerte Parameter	158	500
Daten / Beschränkungen / Parameter	3210 / 0 / 158	10193 / 0 / 500
Anpassungsgüte (F ²)	1.060	1.014
Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0281 wR ₂ = 0.0717	R ₁ = 0.0392 wR ₂ = 0.0850
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0329 wR ₂ = 0.0832	R ₁ = 0.0766 wR ₂ = 0.0989
max. Restelektronendichte / e Å ⁻³	1.501	0.743

Verbindung	[RhCl(cod){HB(hpp)} ₂]	[IrCl(cod){HB(hpp)} ₂]
CSD-Nummer	865131	865134
Summenformel	C ₂₂ H ₃₈ B ₂ ClN ₆ Rh	C ₂₂ H ₃₈ B ₂ ClIrN ₆
Molmasse / g mol ⁻¹	546.56	635.85
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁
a / Å	7.8430(16)	7.9180(16)
b / Å	15.131(3)	15.021(3)
c / Å	19.384(4)	19.356(4)
α / °	90.00	90.00
β / °	90.00	90.00
γ / °	90.00	90.00
Zellvolumen / Å ³	2300.3(8)	2302.1(8)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4
ρ (ber.) / g cm ⁻³	1.578	1.835
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.883	5.940
$F(000)$	1136	1264
Kristalldimensionen /mm ³	0.2 × 0.05 × 0.05	0.2 × 0.15 × 0.1
Messbereich 2θ / °	5.0 bis 55.04	5.0 bis 62.52
Vollständigkeit des Messbereiches	99.8 %	98.5 %
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 19 -25 ≤ l ≤ 25	-11 ≤ h ≤ 10 -21 ≤ k ≤ 21 -28 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	5292	48045
unabhängige Reflexe (R_{int})	5266	7392
verfeinerte Parameter	313	313
Daten / Beschränkungen / Parameter	5266 / 0 / 313	7392 / 0 / 313
Anpassungsgüte (F^2)	1.040	1.026
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0436$ $wR_2 = 0.0768$	$R_1 = 0.0409$ $wR_2 = 0.0728$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0669$ $wR_2 = 0.0841$	$R_1 = 0.0690$ $wR_2 = 0.0812$
max. Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.906	1.649

Verbindung	[RhI(cod){HB(hpp)} ₂]	[Rh(NCS)(cod){HB(hpp)} ₂]
CSD-Nummer	921734	921733
Summenformel	C ₂₂ H ₃₈ B ₂ IN ₆ Rh	C ₂₄ H ₄₀ B ₂ Cl ₂ N ₇ RhS
Molmasse / g mol ⁻¹	638.01	654.12
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	18.295(4)	8.0480(16)
<i>b</i> / Å	7.6850(15)	39.149(8)
<i>c</i> / Å	18.875(4)	9.1000(18)
α / °	90.00	90.00
β / °	115.63(3)	101.13(3)
γ / °	90.00	90.00
Zellvolumen / Å ³	2392.7(11)	2813.2(10)
Formeleinheiten pro Zelle (<i>Z</i>)	4	4
ρ (ber.) / g cm ⁻³	1.771	1.544
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	2.027	0.900
<i>F</i> (000)	1280	1352
Kristalldimensionen /mm ³	0.3 × 0.2 × 0.1	0.4 × 0.3 × 0.25
Messbereich 2θ / °	4.12 bis 55.26	4.68 bis 60.06
Vollständigkeit des Messbereiches	99.4 %	98.0 %
Indexbereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -54 ≤ <i>k</i> ≤ 54 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Gemessene Reflexe	34505	15737
unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	5525	8073
verfeinerte Parameter	297	342
Daten / Beschränkungen / Parameter	5525 / 0 / 297	8073 / 0 / 342
Anpassungsgüte (<i>F</i> ²)	1.131	1.033
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0413 <i>wR</i> ₂ = 0.1040	<i>R</i> ₁ = 0.0368 <i>wR</i> ₂ = 0.0892
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0541 <i>wR</i> ₂ = 0.1095	<i>R</i> ₁ = 0.0543 <i>wR</i> ₂ = 0.0964
max. Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.947	1.141

Verbindung	[IrI(cod){HB(hpp)} ₂]	[IrCl(dbcot){HB(hpp)} ₂]
CSD-Nummer	989690	989691
Summenformel	C ₂₃ H ₄₀ B ₂ Cl ₂ IIrN ₆	C _{32.70} H _{43.40} B ₂ ClIrN ₆ O _{0.90}
Molmasse / g mol ⁻¹	812.23	784.20
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.0740(18)	22.710(5)
<i>b</i> / Å	14.669(3)	8.0380(16)
<i>c</i> / Å	20.298(4)	18.100(4)
α / °	90.00	90.00
β / °	92.64(3)	107.88(3)
γ / °	90.00	90.00
Zellvolumen / Å ³	2698.9(9)	3144.4(11)
Formeleinheiten pro Zelle (<i>Z</i>)	4	4
ρ (ber.) / g cm ⁻³	1.999	1.657
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	6.315	4.369
<i>F</i> (000)	1576	1571
Kristalldimensionen / mm ³	0.5 × 0.3 × 0.25	0.2 × 0.1 × 0.1
Messbereich 2θ / °	4.84 bis 60.16	4.52 bis 60.48
Vollständigkeit des Messbereiches	99.5 %	98.5 %
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	53662	54164
unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	7894	9244
verfeinerte Parameter	318	405
Daten / Beschränkungen / Parameter	7894 / 0 / 318	9244 / 0 / 405
Anpassungsgüte (<i>F</i> ²)	1.024	1.006
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0252 <i>wR</i> ₂ = 0.0593	<i>R</i> ₁ = 0.0513 <i>wR</i> ₂ = 0.0819
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0332 <i>wR</i> ₂ = 0.0628	<i>R</i> ₁ = 0.1185 <i>wR</i> ₂ = 0.0983
max. Restelektronendichte / e Å ⁻³	1.283	1.318

A.5 Spektroskopische Eigenschaften von Diborankomplexen

Tabelle A.1. Ausgewählte spektroskopische Parameter von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und seinen Koordinationsverbindungen.

Verbindung	$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\Delta \nu_{1/2} / \text{Hz}$	$\nu_{\text{BH}} / \text{cm}^{-1}$
$[\text{HB}(\text{hpp})]_2$	2.17	-2.41	215	2272
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	-4.84	-8.76	161	2010
$[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	-2.91	-7.65	164	2018
$[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	-3.26	-7.73	154	2012
$[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	2.09	-7.59	186	2258
$[\text{IrCl}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	0.67	-4.69	163	2282
$[\text{IrCl}(\text{dbcot})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	0.80	-4.57	174	2297
$[\text{RhBr}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	1.82	-7.97	186	2253
$[\text{RhI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	1.34	-8.58	184	2238
$[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	2.16	-7.80	193	2244
$[\text{IrI}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	-0.23	-6.48	163	2266
$[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{Cl}$	≈ 3.30	-10.01	224	2176
$[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{Br}$	≈ 3.30	-10.02	191	2168
$[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]\text{I}$	≈ 3.25	-10.31	211	2153
$[\text{ZnCl}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	≈ 3.36	-8.61	-/-	2180
$[\text{ZnBr}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	≈ 3.35	-7.93	-/-	2175
$[\text{ZnMe}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$	≈ 3.32	-1.75	202	2219

^a Alle NMR-Daten wurden mit Ausnahme von $[\text{ZnMe}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ (C_6D_6) aus CD_2Cl_2 -Lösungen erhalten. Da die Verbindungen $[\text{ZnX}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) bereits deutliche Signalaufspaltungen in den ^{11}B -NMR-Spektren zeigen, lassen sich keine Signalhalbwidthen ($\Delta \nu_{1/2}$) bestimmen. Durch die Überlagerung mit Signalen der CH_2 -Gruppen der verbrückenden Guanidine ist eine exakte Bestimmung des Signals der hydridischen Wasserstoffatome in den Kupfer- und Zinkkomplexen nicht möglich, weshalb nur ungefähre Werte für die chemischen Verschiebungen angegeben sind.

^b Die angegebenen ν_{BH} -Schwingungsfrequenzen wurden aus KBr-Presslingen mittels IR-Spektroskopie bestimmt. Als Frequenz der B-H-Schwingungen ist jeweils der intensivste der beobachteten Übergänge angegeben.

^c Weitere Daten der Koordinationsverbindungen können den Referenzen [396], [377], [399] und [474] entnommen werden.

A.6 Strukturelle Parameter von Diborankomplexen

Tabelle A.2. Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) von $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ und seinen Koordinationsverbindungen, die durch die Angabe des jeweiligen koordinierten Übergangsmetallfragments abgekürzt sind.

Fragment	Punktgruppe	d_{BB}	d_{MB}	d_{NB}	d_{NC}
–/–	C_{2v}	1.775(1)	–/–	1.572(1)	1.337(1)
$[\text{Cr}(\text{CO})_4]$	C_{2v}	1.739(4)	2.392(3)	1.557(3)	1.352(3)
$[\text{Mo}(\text{CO})_4]$	C_{2v}	1.742(4)	2.501(2)	1.543(2)	1.345(2)
$[\text{W}(\text{CO})_4]$	C_{2v}	1.748(7)	2.482(4)	1.541(5)	1.348(4)
$[\text{RhCl}(\text{cod})]$	C_1	1.811(6)	2.369(5)/2.489(5)	1.549(6)	1.336(5)
$[\text{IrCl}(\text{cod})]$	C_1	1.835(8)	2.290(7)/2.559(6)	1.541(8)	1.338(6)
$[\text{IrCl}(\text{dbcot})]$	C_1	1.843(9)	2.251(7)/2.525(6)	1.551(7)	1.337(6)
$[\text{RhI}(\text{cod})]$	C_1	1.781(7)	2.499(6)/2.381(6)	1.552(8)	1.340(6)
$[\text{Rh}(\text{NCS})(\text{cod})]$	C_1	1.815(4)	2.340(3)/2.501(2)	1.546(3)	1.340(3)
$[\text{IrI}(\text{cod})]$	C_1	1.814(4)	2.289(3)/2.572(3)	1.546(3)	1.340(3)
$[\text{Cu}]X$	D_{2d}	1.801	2.164	1.560	1.353
$[\text{ZnCl}_2]$	C_{2v}	1.842(3)	2.215(2)	1.530(3)	1.345(2)
$[\text{ZnBr}_2]$	C_{2v}	1.851(4)	2.204(3)	1.535(4)	1.346(3)
$[\text{ZnMe}_2]$	C_2	1.805(4)	2.467(3)	1.554(3)	1.340(3)

^a Die Punktgruppen entsprechen den idealisierten Molekülsymmetrien, welche in den quantenchemischen Studien verwendet wurden. Für symmetrieäquivalente Bindungen sind gemittelte Bindungsabstände angegeben.

^b In den Gruppe-9-Komplexen wurden N–B- und N–C-Bindungen des $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ -Liganden zusammengefasst. Letztere sind die Abstände zwischen den borgebundenen Stickstoffatomen und den quartären Kohlenstoffatomen des hpp-Ringsystems.

^c Für das $[\text{Cu}\{\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\}_2]^+$ -Kation sind auf BP86/SV(P)-Niveau berechnete Strukturparameter angegeben.

^d Weitere Daten der Koordinationsverbindungen können den Referenzen [396], [377], [399] und [474] entnommen werden.

LISTE WISSENSCHAFTLICHER BEITRÄGE

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen vorgestellt.

Publikationen

- III. „Chemistry of Guanidinate-Stabilised Diboranes: Transition Metal Catalysed Dehydrocoupling and Hydride Abstraction“
A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12514–12527.
DOI: [10.1002/chem.201402648](https://doi.org/10.1002/chem.201402648)
- II. „Bonding in Diborane-Metal Complexes: A Quantum Chemical and Experimental Study of Complexes Featuring Early and Late Transition Metals“
A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7395–7409.
DOI: [10.1002/chem.201300348](https://doi.org/10.1002/chem.201300348)
- I. „Diborane(4)-Metal Bonding: Between Hydrogen Bridges and Frustrated Oxidative Addition“
A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5277–5279.
DOI: [10.1039/c2cc31671d](https://doi.org/10.1039/c2cc31671d)

Vorträge auf Konferenzen und Tagungen

- X. „Koordinationschemie doppelt-guanidinatstabilisierter Diborane“
Koordinationschemie-Tagung, Paderborn, Deutschland, **2015**.
- IX. „Die Synthese doppelt-basenstabilisierter Diborane“
Skilizium, Portes du Soleil, Schweiz, **2015**.

- VIII. „*Synthese guanidinatstabilisierter Halogenborane: Versuche zur Chlorierung von Diboranen und alternative Synthesewege*“
Deutsches Borchemikertreffen, Durbach, Deutschland, **2014**.
- VII. „*The Chemistry of Guanidine-stabilised Diboranes: From Transition Metal Complexes to Borohydride Analogues*“
IMEBORON XV, Prag, Tschechien, **2014**.
- VI. „*Untersuchungen zur Dehydrokupplung doppelt-basenstabilisierter Diboran-Verbindungen*“
Skilizium, Laax, Schweiz, **2014**.
- V. „*Koordinationschemie eines doppelt-basenstabilisierten Diboran(4) und Ansätze zur Synthese neuer Diboran-Verbindungen*“
Deutsches Borchemikertreffen, Reimlingen, Deutschland, **2013**.
- IV. „*Experimental and Quantum Chemical Investigation of Transition Metal Diborane Complexes*“
Skilizium, Sankt Stephan, Schweiz, **2013**.
- III. „*Experimentelle Untersuchung von Diboran(4)-Metall-Bindungen*“
Deutsches Borchemikertreffen, Heigenbrücken, Deutschland, **2012**.
- II. „*Synthese neuer Diboran(4)-Übergangsmetallkomplexe*“
Skilizium, Portes du Soleil, Schweiz, **2012**.
- I. „*Synthese eines Rh^I-Diboran(4)-Komplexes*“
Deutsches Borchemikertreffen, Blaubeuren, Deutschland, **2011**.

Posterbeiträge auf Konferenzen

- II. „*Experimental and Theoretical Investigation of Diborane-Metal Bonding Interactions*“
EuroBoron 6, Radziejowice, Polen, **2013**.
- I. „*Synthese, Charakterisierung und Bindungsverhältnisse von Diboran(4)-Komplexen mit frühen und späten Übergangsmetallen*“
16. Wöhler Tagung, Göttingen, Deutschland, **2012**.

EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Synthese und Koordinationschemie guanidinatstabilisierter Diboranverbindungen“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift (Arne Wagner)