

# **Neue Strategien zur Bor-Bor-Bindungsknüpfung:**

Hydridabspaltung als Initialschritt für die Synthese  
kationischer Di- und Tetraborane

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von  
Sebastian Litters  
aus Worms

2016



# **Neue Strategien zur Bor-Bor-Bindungsknüpfung:**

Hydridabspaltung als Initialschritt für die Synthese  
kationischer Di- und Tetraborane

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von  
Sebastian Litters  
aus Worms

Tag der Disputation  
22.07.2016

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



Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 2012 bis Januar 2016 unter der Anleitung von *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der beschriebenen Ergebnisse wurde von Kevin Synnatschke, Nathalie Groß, Michael Ganschow und Marco Werr im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten, sowie ihrer Anorganisch-Chemischen Forschungspraktika in der Arbeitsgruppe Himmel unter meiner Anleitung erhalten. Die wesentlichen Teile dieser Arbeit wurden bereits in Form der im Anhang aufgezeigten Publikationen veröffentlicht.



*Für Sabrina und meine Eltern*



*„Die Endlosigkeit des wissenschaftlichen Ringens sorgt unablässig dafür, dass dem forschenden Menscheist seine beiden edelsten Antriebe erhalten bleiben und immer wieder von neuem angefacht werden: die Begeisterung und die Ehrfurcht.“*

Max Planck (1858-1947)



# DANKSAGUNG

---

Nun ist es endlich geschafft! Die Ära des Studiums, der Diplomarbeit und der Promotion neigt sich dem Ende zu und zugleich schaue ich mit einem lächelnden und einem weinenden Auge auf diese doch recht lange und prägende Zeit zurück. Es war eine anstrengende Zeit mit vielen Höhen und Tiefen, sowie extensiven Lernphasen, die oft bis tief in die Nacht gingen und an den darauf folgenden Tagen oftmals ihren Tribut forderten. Demgegenüber standen die schönen Momente des Studiums, mit den intensiven Glücksgefühlen nach einer bestandenen Prüfung und den zahlreichen Aktivitäten mit meinen Kommilitonen außerhalb des Studiums. Neue Freundschaften sind entstanden, die schon alleine Grund genug dafür sind jederzeit wieder diesen Weg einzuschlagen und ich die Frage nach einem alternativen Lebensweg mit einem klaren „NEIN“ beantworten würde. Ohne die Hilfe und Unterstützung vieler lieber Menschen hätte ich diesen langen und zeitweise beschwerlichen Weg nicht meistern können, weshalb ich mich an dieser Stelle mit großer Freude bei all denen bedanken will, die mich in den letzten Jahren in verschiedenster Art und Weise begleitet und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* bedanken, der mir die Möglichkeit gab, seit meiner Diplomarbeit auf diesem interessanten und abwechslungsreichen Themengebiet in seinem Arbeitskreis zu forschen. Ich möchte mich auch bei ihm für das entgegengebrachte Vertrauen, die stete Unterstützung und Betreuung bei all meinen Fragen, sowie der Freiheit, diese Arbeit nach meinen Vorstellungen zu gestalten bedanken. Neben seiner außergewöhnlichen fachlichen Kompetenz, die mich stets aufs Neue beeindruckt hat und für zahlreiche Anregungen zu dieser Arbeit führte, blieb auch immer ein offenes Ohr für private Probleme und Gespräche. Besonders möchte ich mich auch für die Möglichkeit bedanken, an nationalen und internationalen Tagungen teilnehmen und dort meinen Horizont erweitern zu dürfen.

Herrn *Prof. Dr. Markus Enders* möchte ich für die Übernahme des Koreferates danken.

Außerdem möchte ich mich bei *Prof. Dr. Markus Enders* für die Messung und Auswertung der DOSY-NMR-Spektren bedanken.

Dem NMR-Service des Anorganisch-Chemischen-Instituts danke ich für die zahlreichen NMR-Messungen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mein besonderer Dank gilt hier *Beate Termin*, die dafür sorgte, dass die Proben zeitnah vermessen wurden.

Ein besonderer Dank gilt auch unserem Kristallographenteam *Ute Wild, Jana Elias, Anna Lebkücher* und *Dr. Elisabeth Kaifer* für die Messung meiner Kristalle und die Geduld bei weniger erfolgreichen Kristallansätzen. *Lizzy* danke ich für das Lösen der Strukturen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurden.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der analytischen Einrichtungen des Anorganisch- und Organisch-Chemischen Instituts.

Mein Dank gilt zudem allen jetzigen, sowie ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für die herzliche Aufnahme, sowie die Hilfsbereitschaft bei all meinen Fragen und Problemen, sowie die schönen Stunden außerhalb der Arbeitszeit.

*Karin Gissmann* danke ich für die Unterstützung in allen organisatorischen Belangen, sowie für ihre unglaublich herzliche Art und die aufmunternden Gespräche bei jeglichen Problemen.

Ein Dank geht an *Nikola Schulenberg*, die mich im Rahmen meines damaligen Forschungspraktikums betreut hat, was den Grundstein für meine Doktorarbeit in diesem Arbeitskreis gelegt hat.

Meinen Forschungspraktikanten und Bachelorstudenten *Kevin Synnatschke, Nathalie Groß, Michael Ganschow* und *Marco Werr* danke ich sehr für die Beiträge zu dieser Dissertation.

Ein großer Dank geht auch an die fleißigen Korrekturleser *Roxana Lorenz, Arne Wagner, Sven Wiesner* und *Benjamin Eberle*. Ich weiß, dass ich euch damit viel Arbeit gemacht habe und das auch noch in der Zeit des Umzugs.

Bedanken möchte ich mich auch bei unserer kleinen Borchemikergruppe, die im Laufe der letzten Jahre stetig angewachsen ist. *Arne Wagner* möchte ich an dieser Stelle für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen vorallem bei Fragen zu den quantenchemischen Untersuchungen danken. Als Zimmergenosse auf den zahlreichen nationalen und internationalen Tagungen war stets viel Spaß und Unterhaltung geboten, wenn auch die musikalische Auswahl nicht sehr umfangreich und zudem gewöhnungsbedürftig war.

Meinem langjährigen Laborpartner *Sven Wiesner* möchte ich einen ganz besonderen Dank aussprechen. Wenn unsere Laborbeziehung auch häufig Tiefschläge aufgrund des unterschiedlichen Ordnungssinns verkraften musste und ich letztlich akzeptieren musste, dass nicht

alle Menschen wie ich ihre Stifte systematisch nach ihrer Größe ordnen, so entwickelte sich mit der Zeit doch eine gute Freundschaft. Mit seiner permanenten musikalischen Beschallung hat er es zudem geschafft, dass ich mittlerweile alle Liedtexte der Gruppe „Die Ärzte“ im Schlaf singen kann. Vielen Dank für diese große Leistung Sven!

An dieser Stelle möchte ich auch die Gelegenheit nutzen und mich bei meiner Mittagspau-  
sencrew (*Petra Walter, Thomas Jannack, Sven Wiesner* und gelegentlich auch *Ute Wild*) für die unterhaltsamen Gespräche und die zahlreichen Rätselrunden bedanken. Vielen Dank *Petra*, dass du mich immer so fleißig mit Rätseln versorgt hast. Das hat mir eine schöne Abwechslung zum Laboralltag erlaubt.

Zum Abschluss möchte ich noch den Menschen Danken, die mir wirklich sehr am Herzen liegen. Ein riesengroßes Dankeschön geht deshalb an meine ganze Familie. An erster Stelle möchte ich mich bei meiner Freundin *Sabrina* bedanken, die mir mit ihrer grenzenlosen Liebe und Zuneigung, sowie ihrer unendlichen Treue in allen Lebenslagen einen festen Standpunkt gibt und mich stets in meiner Arbeit unterstützt und gestärkt hat.

„Solange wir uns haben, haben wir alles“

*Silvia, Andreas* und *Steven* danke ich für die überaus herzliche Aufnahme in ihre Familie. Auch ihr gebt mir durch eure offene und einladende Art einen sicheren Halt. *Lukas* und *Julia* danke ich für die schönen, unterhaltsamen und lustigen Stunden, während unserer gemeinsamen Unternehmungen. Der größte Dank gilt meinen Eltern *Gisela* und *Norbert*, die mich mit ihrer bedingungslosen Liebe in den letzten 33 Jahren begleitet und mich immer wieder ermutigt haben Hürden zu überwinden und den nächsten Schritt zu wagen. Ohne euch wäre ich heute nicht an diesem Punkt angekommen. Dafür möchte ich euch von Herzen danken!



# KURZZUSAMMENFASSUNG

---

Die Entwicklung neuer Synthesestrategien zum gezielten Aufbau kettenförmiger Borverbindungen mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Einfach- und Mehrfachbindungen ist nach wie vor eine große Herausforderung. Die hohe Elektrophilie des Bors, sowie seine starke Präferenz zur Clusterbildung sind Gründe für die überschaubare Anzahl entsprechender Verbindungen, welche in der Regel eine Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten erfordern. Bicyclische Guanidine, wie 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH), 1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en (Htbn) und 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en (Htbo) erfüllen diese Voraussetzungen und besitzen zudem den Vorteil gleich zwei Boratome über die Guanidinat-Einheit binden zu können, was eine optimale Präorientierung der beiden Boratome zueinander ermöglicht.

Die vorliegende Arbeit knüpft an die außergewöhnliche und vielseitige Chemie dieser guanidinatstabilisierten Diboran-Verbindungen an und beschäftigt sich mit der gezielten Entwicklung neuer Bor-Bor-Kupplungsreaktionen auf Basis der bislang bekannten Diboran(6)- und Diboran(4)-Verbindungen dieser Substanzklasse. Dabei werden vorallem die, durch Hydridabspaltung zugänglichen, kationischen Derivate als potentielle Synthesebausteine untersucht. So konnte  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ausgehend von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  durch Hydridabspaltung und anschließende Deprotonierung des  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$ -Intermediats erhalten werden. Die Reaktion stellt einen Alternativweg zur katalytischen Dehydrokupplung der Ausgangsverbindung dar. Die Hydridabspaltung an  $[\text{H}_2\text{B}(\text{E})]_2$  (E = tbn, tbo) führt hingegen zu den  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{E})_3]^+$ -Kationen.

Die B-H-Aktivierung an  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  führt abhängig von den eingesetzten Lewis-Säuren zu unterschiedlichen kationischen Tetraboranen. So konnte mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  das erste stabile dikationische Tetraboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  mit rhombischer  $\text{B}_4$ -Einheit und 4-Zentren-4-Elektronenbindung erhalten werden. Die Bildung dieser Verbindung ist einzigartig und entspricht der Kupplung zweier zum Ethylkation isoelektronischen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ -Kationen, die im ersten Reaktionsschritt gebildet werden. Unter Anwesenheit stabilisierender Phosphine konnte dieses Kation in Form der Diboranyl-Phosphonium-Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PR}_3]^+$  abgefangen und ein Beweis für dessen Auftreten im Reaktionsverlauf erbracht werden. Demgegenüber führt die Umsetzung von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit der stärkeren Lewis-Säure  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  zu dem ersten bekannten radikaltrikationischen Tetraboran(4)  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  mit rhombischem  $\text{B}_4$ -Gerüst und 4-Zentren-5-Elektronenbindung. Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen die Vielseitigkeit der Lewis-Säure-induzierten Hydridabspaltung und legen den Grundstein für zukünftige Synthesestrategien zum Aufbau oligomerer Borverbindungen.



# ABSTRACT

---

The development of new strategies for the synthesis of larger boranes with electron precise B–B single and B=B multiple bonds is one of the key concerns of synthetic chemistry. Due to the high electrophilicity of boron as well as its strong tendency to form clusters, only a handful of such molecules are known, also requiring steric demanding substituents for stabilization. Bicyclic guanidines like 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidine (hppH), 1,5,7-Triaza-bicyclo[4.3.0]non-6-ene (Htbn) and 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-ene (Htbo) accomplish this requirements by providing the opportunity for an ideal pre-orientation of both boron atoms in one molecule.

The present work is based on the remarkable and versatile chemistry of guanidinate stabilized diborans and deals with the development of new strategies for B–B-coupling reactions starting from diborane(6) and diborane(4) compounds. Cationic compounds, which are available by hydride abstraction from the neutral diboranes, are potential synthetic building blocks and should be explored in this work. Thus, [HB(hpp)]<sub>2</sub> could be synthesized by hydride abstraction starting from [H<sub>2</sub>B(hpp)]<sub>2</sub> followed by deprotonation of the [H<sub>3</sub>B<sub>2</sub>(hpp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> intermediate. This reaction illustrates an alternative way to the catalytic dehydrocoupling of the starting material. In contrast, hydride abstraction from [H<sub>2</sub>B(E)]<sub>2</sub> (E = tbn, tbo) leads to the alternative [H<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(E)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> cations.

Hydride abstraction is also possible from [HB(hpp)]<sub>2</sub> leading to several cationic tetraboranes depending on the used Lewis acid. Accordingly, the first known stable dicationic tetraborane(6) [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> with rhomboid B<sub>4</sub> unit and a 4-centre-4-electron-bonding could be synthesized by using B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> as hydride abstraction reagent. The unprecedented formation of this compound can be explained by the coupling reaction between two [HB(hpp)<sub>2</sub>B]<sup>+</sup> cations, which are isoelectronic to the ethyl cation. Lewis bases like phosphines stabilize the *in-situ* generated cations resulting in the formation of diboranyl phosphonium cations [HB(hpp)<sub>2</sub>B–PR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> and give evidence for the existence of the [HB(hpp)<sub>2</sub>B]<sup>+</sup> cation during the reaction. On the other hand, the reaction between [HB(hpp)]<sub>2</sub> and the stronger Lewis acid [acridine–BCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] results in the formation of the first known radical tricationic tetraborane(4) [B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> with rhomboid B<sub>4</sub> unit and a 4-centre-5-electron-bond. The results show the variety and the potential of Lewis acid induced hydride abstraction reactions and build the basis for future synthetic strategies for the construction of oligomeric boron compounds.



# INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>1 EINLEITUNG UND KENNNTNISSTAND.....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation und Zielsetzung.....	2
1.2 Borane und Diborane .....	3
1.3 Borverbindungen mit elektronenpräzisen B–B-Einfach- und Mehrfachbindungen.....	7
1.4 Stabilisierung von Boranen durch Lewisbasen – Vom klassischen Lewis-Säure/Base-Paar zu frustrierten Systemen.....	20
1.5 Borcluster .....	26
1.6 Chemie basenstabilisierter Diborane .....	32
<b>2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>41</b>
2.1 Analytische Methoden .....	42
2.2 Dehydrierungsversuche an Diboran(6)-Verbindungen .....	48
2.2.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung.....	48
2.2.2 Untersuchungen zur B–B-Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ .....	50
2.2.3 Untersuchungen zur B–B-Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$ und $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$ .....	54
2.2.4 Quantenchemische Untersuchungen.....	60
2.3 Synthese und Charakterisierung von Diboranyl-Phosphonium-Verbindungen .....	65
2.3.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung.....	65
2.3.2 Dehydrierungsversuche an $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ mit frustrierten Lewis-Paaren (FLPs).....	66
2.3.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .....	67
2.3.4 Quantenchemische Untersuchungen.....	75
2.3.5 Stabilitätsuntersuchungen an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .....	81
2.4 Reaktivitätsstudien an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .....	84
2.4.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung.....	84
2.4.2 Lewis-Basen-Austausch an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .....	86
2.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-NHC}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .....	95
2.5.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung.....	95
2.5.2 Syntheseversuch von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-NHC}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (NHC = IDip, <i>It</i> Bu).....	96
2.5.3 Quantenchemische Untersuchungen.....	99
2.6 Synthese und Charakterisierung von $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ .....	102
2.6.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung.....	102
2.6.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ .....	103
2.6.3 Quantenchemische Untersuchungen.....	111

2.7	Reaktivitätsstudien an $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ .....	118
2.7.1	Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung .....	118
2.7.2	Reduktionsversuche an $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ .....	120
2.7.3	Deprotonierungsversuche an $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ .....	121
2.7.4	Anionenaustausch an $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ .....	128
2.8	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$ .....	131
2.8.1	Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung .....	131
2.8.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$ .....	133
2.8.3	Quantenchemische Untersuchungen .....	140
2.9	Reaktivitätsstudien an $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$ .....	151
2.9.1	Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung .....	151
2.9.2	Reduktionsversuche an $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$ .....	151
<b>3</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>155</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>159</b>
4.1	Allgemeine Vorbemerkungen .....	160
4.2	Analytische Methoden .....	162
4.3	Synthesevorschriften .....	165
4.3.1	Synthese basenstabilisierter Diboran-Verbindungen .....	165
4.3.2	Hydridabspaltungen an Diboran(6)-Verbindungen .....	169
4.3.3	Deprotonierung von $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .....	175
4.3.4	Synthese der Diboranyl-Phosponium-Verbindungen und Derivate .....	177
4.3.5	Basenaustauschreaktionen an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .....	187
4.3.6	Synthese der Tetraborane .....	193
<b>5</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>199</b>
<b>6</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>207</b>
6.1	Abkürzungsverzeichnis .....	208
6.2	Symbolverzeichnis .....	209
6.3	Verbindungsverzeichnis .....	210
6.4	Kristallstrukturdaten .....	213
6.5	Spektroskopische Daten .....	217
6.6	Strukturelle Parameter .....	218

# 1

## EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND

---

*Dieses Kapitel gibt einen Einblick in die Motivation und die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit. Daneben werden literaturbekannte und richtungsweisende Arbeiten, die die Grundlage dieser Forschungsarbeit darstellen, vorgestellt und diskutiert, anhand derer der Leser einen kurzen Einblick in die vorliegende Thematik erhalten soll.*

### **Inhalt des Kapitels**

---

1.1	Motivation und Zielsetzung	2
1.2	Borane und Diborane	3
1.3	Borverbindungen mit elektronenpräzisen B–B-Einfach- und Mehrfachbindungen	7
1.4	Stabilisierung von Boranen durch Lewis-Basen – Vom klassischen Lewis-Säure/Base-Paar zu frustrierten Systemen	20
1.5	Borcluster	26
1.6	Chemie basenstabilisierter Diborane	32

---

## 1.1 Motivation und Zielsetzung

Die Chemie des Bors, dem ersten Element der dritten Hauptgruppe, nimmt seit Jahrzehnten eine wichtige Stellung in der anorganischen Chemie ein. Durch seine außergewöhnlichen und einzigartigen Eigenschaften hebt es sich deutlich von seinen im Periodensystem der Elemente stehenden Nachbarelementen ab und gab dadurch unter Wissenschaftlern lange Zeit Anlass zu Spekulationen und intensiv geführten Diskussionen. Während die Existenz der Wasserstoffverbindungen anderer Nichtmetalle schon sehr früh gesichert war, wurden erste Hinweise auf das Vorliegen von Borwasserstoffverbindungen erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts gefunden. Die rasanten Entwicklungen im Bereich der synthetischen Chemie führten schließlich dazu, dass die Borane aus ihrem Schattendasein hervortraten und die anorganische Chemie durch ihre einzigartige Strukturvielfalt revolutionierten, beziehungsweise nachhaltig prägten. Der Elektronenmangel des Bors, sowie seine hohe Ionisierungsenergie, welche die Bildung von  $B^{3+}$ -Kationen verhindert, führen zu mitunter außergewöhnlichen Bindungsverhältnissen in den Verbindungen des Bors. Während der benachbarte Kohlenstoff eine hohe Tendenz zur Bildung von kettenförmigen Verbindungen mit elektronenpräzisen Bindungen besitzt, führt das Elektronendefizit zur Ausbildung von Mehrzentrenbindungen in Boranen und dadurch zu dreidimensionalen Cluster-Strukturen. Aus diesem Grund gestaltet sich die gezielte Synthese von Borverbindungen mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Einfach- und Mehrfachbindungen im Vergleich zum Kohlenstoff als äußerst schwierig und beschränkt sich mit der reduktiven Kupplung von Halogenboranen, der Dehydrokupplung von Boranen, der Borylenkupplung und der Hydroborierung von Diboranen auf eine lediglich geringe Anzahl an Synthesemethoden. Zudem stellen die beschriebenen Kupplungsreaktionen in der Regel gewisse Anforderungen an die eingesetzten Vorläuferverbindungen, in denen das elektrophile Borzentrum, zur Prävention der Clusterbildung, durch sterisch anspruchsvolle Lewis-Basen stabilisiert werden muss. Daher ist es nicht verwunderlich, dass in neueren Arbeiten auf dem Gebiet der Bor-Bor-Kupplungsreaktionen eine Stabilisierung der elektrophilen Borzentren von Edukt- und Produktverbindungen mittels N-heterozyklischer Carbene (NHCs) erfolgt. Elektronenreiche Guanidine bieten durch ihre Fähigkeit als verbrückende Substituenten gleich zwei Borzentren stabilisieren zu können zudem den Vorteil, der idealen Vororientierung der beiden Boratome für die sich anschließende Kupplungsreaktion.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der gezielten Entwicklung neuer Bor-Bor-Kupplungsreaktionen unter Verwendung von doppelt-basenstabilisierten Diboranen bizyklischer Guanidine. Als Initialschritt für die Generierung der kationischen Borspezies und der

sich anschließenden Kupplungsreaktionen wurde die Hydridabspaltung durch starke Lewis-Säuren gewählt. Daneben sollte eine, der katalytischen Deydrokupplung von basenstabilisierten Diboran(6)-Verbindungen analoge, Dehydrierung mittels frustrierter Lewis-Paare (FLPs) untersucht werden. Alle synthetisierten und isolierten Verbindungen wurden mittels experimenteller Methoden in Kombination mit theoretischen Verfahren eingehend untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sollen zum grundlegenden Verständnis der Chemie basenstabilisierter Borane beitragen und eine weitere Methode der Knüpfung neuer Bor-Bor-Bindungen aufzeigen.

## 1.2 Borane und Diborane

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die Chemie der Borane, den Wasserstoffverbindungen des Bors, geben, sowie deren historischen Hintergrund aufzeigen, der zum heutigen Verständnis der teilweise außergewöhnlichen Bindungsverhältnisse enorm beigetragen hat. Erste Anzeichen für die Existenz einer Wasserstoffverbindung des Bors in Form eines mit grüner Flamme brennenden Gases, das bei der Behandlung von  $Mg_3B_2$  mit Salzsäure entstand, wurden erstmals von Jones 1879 berichtet und später mittels Spektralanalyse bestätigt.<sup>1,2</sup> Versuche, die postulierte gasförmige Verbindung  $BH_3$  von den anderen gasförmigen Produkten abzutrennen, scheiterten allerdings. Erst die durch Stock etablierten neuen Arbeitsmethoden, mit denen es unter anderem möglich war die erhaltenen Substanzen  $B_4H_{10}$  und  $B_6H_{12}$  zu isolieren, führten zur Aufklärung der gebildeten Borwasserstoffverbindungen und in den folgenden Jahren zu einem besseren Verständnis ihrer Chemie.<sup>3</sup> Die Gruppe um Stock konnte schließlich die Stoffklasse der Borane um das einfachste Boran  $B_2H_6$ <sup>4</sup> und der aus dieser Verbindung durch Pyrolyse erhaltenen höheren Borane erweitern.<sup>5</sup> In den folgenden Jahren gelang es Schlesinger und Mitarbeitern ausgehend von Alkalimetallhydriden einen deutlich effizienteren Zugang zum Boran  $B_2H_6$  zu finden.<sup>6,7</sup> Durch die gewonnenen Kenntnisse erfolgte eine Einteilung der Borane in zwei Klassen mit den allgemeinen Summenformeln  $B_nH_{n+4}$  und  $B_nH_{n+6}$ . Die Struktur sowie die Bindungsverhältnisse im Diboran(6), die mit der

<sup>1</sup> F. Jones, *J. Chem. Soc., Trans.* **1879**, 35, 41–42.

<sup>2</sup> F. Jones, R. L. Taylor, *J. Chem. Soc., Trans.* **1881**, 39, 213–219.

<sup>3</sup> A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3539–3568.

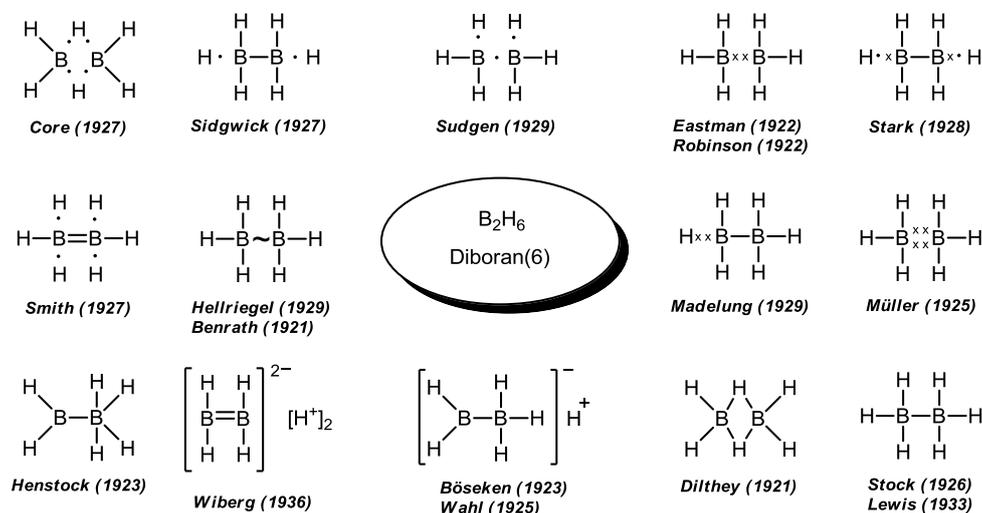
<sup>4</sup> A. Stock, K. Kriederici, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 1959–1971.

<sup>5</sup> a) A. Stock, K. Kriederici, O. Preiss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 3353–3365; b) A. Stock, E. Kuss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 789–808; c) A. Stock, W. Siecke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 562–575.

<sup>6</sup> H. J. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 199–204.

<sup>7</sup> H. J. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 205–209.

auf Langmuir zurückgehenden Valenzstrichkonvention<sup>8</sup> und der damals vorherrschenden klassischen 2-Zentren-2-Elektronen-Bindung ((2c,2e)-Bindung) nicht zu erklären waren, blieben lange Zeit Gegenstand intensiv geführter Diskussionen, was sich in der großen Zahl der postulierten Strukturvorschläge widerspiegelte (Abbildung 1.1).<sup>9</sup>



**Abbildung 1.1:** Auswahl der aufgestellten Strukturvorschläge für die Diboran(6)-Verbindung  $B_2H_6$ . Für die Kennzeichnung gilt: Valenzelektronenpaare (-), ungepaarte Valenzelektronen (•), zur Bindung beitragendes K-Elektron (x) und eine nicht genauer definierte „elektrostatische-elektromagnetische Bindung“ (~).

Der größte Teil dieser Vorschläge konnte durch das Auftreten von unterschiedlichen Schwingungsbanden, die auf die Anwesenheit von verbrückenden und terminalen B–H-Bindungen in den aufgenommenen Infrarotspektren schließen ließen, verworfen werden, wohingegen die Strukturvorschläge von Core und Dilthey der wahren Struktur schon sehr nahe kamen.<sup>10</sup> Klarheit brachte letztlich die von Lipscomb durchgeführte Tieftemperatur-Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, mit der das  $B_2H_6$ -Molekül analog der bekannten Verbindung Ethen als  $D_{2h}$ -symmetrische Verbindung identifiziert werden konnte.<sup>11</sup> Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Diboran(6) konnte aufgrund der unzureichenden Zahl an Elektronen (12 Elektronen für formal 8 Bindungen) mit der klassischen Valenzstrichformel nicht mehr in Einklang gebracht werden, weshalb eine neue Theorie zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse benötigt wurde. Mit der auf quantenmechanischen Näherungsverfahren beruhenden Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie)<sup>12,13</sup> und deren Möglichkeit, Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen zu realisieren, gelang letztlich die Beschreibung der elektroni-

<sup>8</sup> I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868–934.

<sup>9</sup> G. Süß-Fink, *Chemie in unserer Zeit*, **1986**, *20*, 90–100.

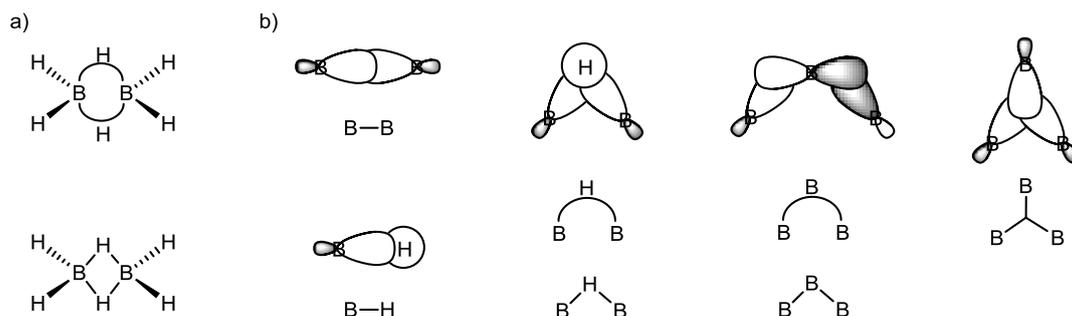
<sup>10</sup> a) R. P. Bell, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.* **1945**, *183A*, 357–374; b) W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 614; c) W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 894–902.

<sup>11</sup> D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1970**, *A26*, 196–207.

<sup>12</sup> R. S. Mullikan, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 49–71.

<sup>13</sup> R. S. Mullikan, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 375–378.

schen Bindungsverhältnisse im Diboran(6), sowie dessen höheren Homologen.<sup>14</sup> Demnach verteilen sich die 12 zur Verfügung stehenden Elektronen auf vier klassische B–H-(2c,2e)-Bindungen und zwei B–H–B-(3c,2e)-Bindungen, durch die beide Boratome über verbrückende Wasserstoffatome verknüpft werden. In den höheren Boranen kommt es zudem zur Ausbildung von B–B–B-(3c,2e)-Bindungen, die abhängig von den beteiligten Orbitalen als offene oder geschlossene Dreizentren-Bindungen beschrieben werden können (Abbildung 1.2).<sup>15,16</sup>



**Abbildung 1.2:** a) Zwei Möglichkeiten der Darstellung der (3c,2e)-Bindung in der Diboran(6)-Verbindung B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. b) Orbitalwechselwirkungen (oben) und Darstellungen der Bindungssituationen mittels Valenzstrichformel (unten) für die in Boranen auftretenden Bindungsverhältnisse. Von links nach rechts sind die elektronenpräzisen B–B- und B–H-Einfachbindungen, sowie die offene B–H–B-Dreizentrenbindung, die offene B–B–B-Dreizentrenbindung und die geschlossene B–B–B-Dreizentrenbindung gezeigt.

Die Vorhersage der exakten Geometrie höherer Borane auf Grundlage der entsprechenden Summenformel war ein weiterer Meilenstein in der strukturellen Beschreibung von Bor-Wasserstoff-Verbindungen. Schon bei den ersten, durch Röntgenkristallographie charakterisierten, höheren Boran B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>,<sup>17,18</sup> B<sub>4</sub>H<sub>10</sub><sup>19,20</sup> und B<sub>10</sub>H<sub>14</sub><sup>21</sup> erkannte man, dass deren räumlicher Bau auf höhersymmetrischen Polyedern mit Dreiecksflächen basierte. Die Strukturen dieser, auf Trigonpolyedern aufbauenden Verbindungen des Typs B<sub>n</sub>H<sub>n+4</sub> beziehungsweise B<sub>n</sub>H<sub>n+6</sub> lassen sich demnach auf ein (n+1)- beziehungsweise (n+2)-eckiges *closo*-Stammpolyeder (*closo* = geschlossen) zurückführen, deren Vertreter die Boranat-Anionen des Typs [B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> darstellen. Die Entfernung einer Ecke aus diesem Stammpolyeder führt zur *nido*-Struktur (*nido* = Nest), die Entfernung einer weiteren Ecke zur *arachno*-Struktur (*arachno* = Netz). Aus dem Verhältnis zwischen der Anzahl der Gerüstelektronen (GE) und der Anzahl der Ge-

<sup>14</sup> a) W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 985–988; b) W. H. Eberhardt, B. Crawford Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 989–1001; c) R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 212–217.

<sup>15</sup> W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 685–696.

<sup>16</sup> W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, 196, 1047–1055.

<sup>17</sup> K. Hedberg, M. E. Jones, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3538–3539.

<sup>18</sup> W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3539–3539.

<sup>19</sup> M. E. Jones, K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4116–4116.

<sup>20</sup> C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4116–4117.

<sup>21</sup> J. S. Kasper, C. M. Lucht, D. Harker, *Acta Cryst.* **1950**, 3, 436–455.

rüstatome (*closo*:  $GE = 2n+2$ ; *nido*:  $GE = 2n+4$ ; *arachno*:  $GE = 2n+6$ ) konnte schließlich die Geometrie der entsprechenden Verbindung vorhergesagt werden.<sup>22</sup>

Die formale Dehydrierung von  $B_2H_6$  ( $B^{III}$ ), führt zu der instabilen Verbindung  $B_2H_4$  ( $B^{II}$ ), dem einfachsten Vertreter der Stoffklasse der Diborane(4), für das auf Grundlage von quantenchemischen Rechnungen eine  $C_{2v}$ -symmetrische Struktur mit zwei verbrückenden Wasserstoffatomen, sowie eine in der Energie geringfügig höher liegende  $D_{2d}$ -symmetrische Struktur mit elektronenpräziser B–B-(2c,2e)-Bindungen vorhergesagt wurde (Abbildung 1.3).<sup>23,24</sup>



**Abbildung 1.3:** Berechnete Strukturen der Diboran(4)-Verbindung  $B_2H_4$ . Die  $C_{2v}$ -symmetrische Struktur mit zwei verbrückenden Wasserstoffatomen stellt das Energieminimum auf der Potentialenergiehyperfläche dar. Die  $D_{2d}$ -symmetrische Struktur liegt in der Energie nur geringfügig höher. Die experimentell ermittelten Strukturen von  $B_2F_4$  ( $D_{2h}$ ) und  $B_2Cl_4$  ( $D_{2d}$ ) zeigen den Substituenteneinfluss auf die möglichen Rotationsisomere, die sich in ihrer Energie nur geringfügig unterscheiden.

Die niedrige Rotationsbarriere um die B–B-Bindungsachse ermöglicht zudem eine dem Ethylen analoge Struktur mit  $D_{2h}$ -Symmetrie.<sup>25</sup> So treten in den experimentell zugänglichen Tetrahalogendiboran(4)-Verbindungen mit der  $D_{2h}$ -symmetrischen Verbindung  $B_2F_4$  und der  $D_{2d}$ -symmetrischen Verbindung  $B_2Cl_4$  beide Rotationsisomere auf.<sup>26,27</sup> Durch formale Substitution der H-Atome in  $B_2H_4$  durch Halogen-, Alkoxy- oder Aminogruppen erhält man die präparativ zugänglichen und wichtigen Vertreter dieser Verbindungsklasse. Die Bindungsverhältnisse in den Diboran(4)-Verbindungen  $B_2R_2$  (R = Halogen, Alkoxy, Amino) sind mit dem Valenzelektronenkonzept vereinbar, wobei es zur Ausbildung von fünf elektronenpräzisen (2c,2e)-Bindungen kommt. Die elektrophilen  $sp^2$ -hybridisierten Borzentren werden auf der einen Seite zwar durch die  $\pi$ -Donorfähigkeit der Substituenten stabilisiert, ermöglichen auf der anderen Seite aber auch Angriffe durch Nukleophile, was sich in der hohen Reaktivität der Verbindungen zeigt. Das folgende Kapitel soll die wichtigsten Verfahren zu Herstellung der präparativ wertvollen Diboran(4)-Verbindungen, sowie verwandter Verbindungen mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Einfach- und Mehrfachbindungen aufzeigen.

<sup>22</sup> a) R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210–214; b) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1974–1978; c) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446–452; d) K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792–793; e) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.

<sup>23</sup> L. A. Curtiss, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4314–4319.

<sup>24</sup> B. Ruscic, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4576–4581.

<sup>25</sup> M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5677–5680.

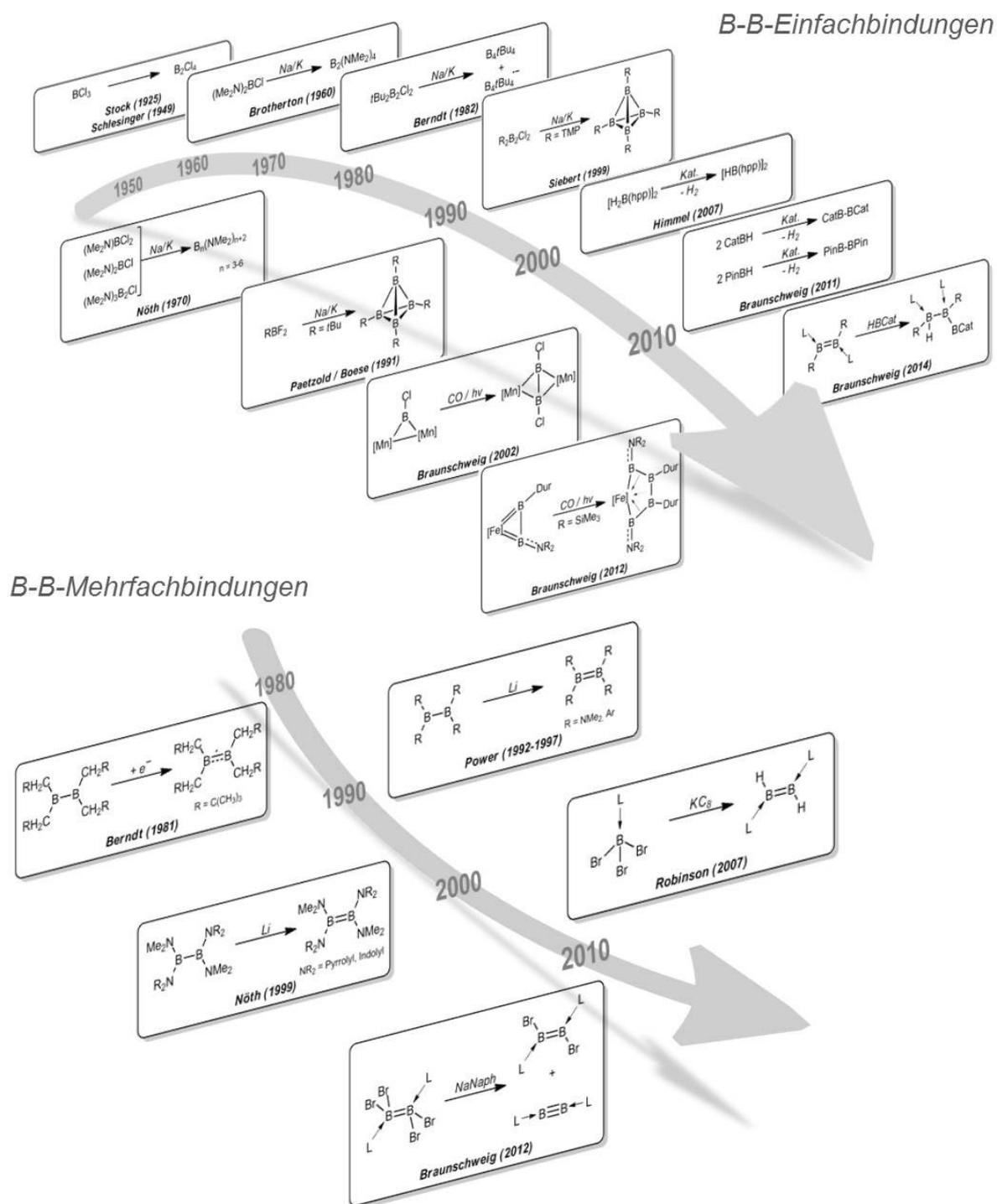
<sup>26</sup> D. D. Danielson, J. V. Patton, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6484–6487.

<sup>27</sup> R. R. Ryan, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4986–4995.

### 1.3 Borverbindungen mit elektronenpräzisen B–B-Einfach- und Mehrfachbindungen

Die gezielte Synthese kettenförmiger Bor-Verbindungen mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Bindungen ist eine der größten Herausforderungen der anorganischen Chemie, die schon lange verfolgt wird, zugleich aber aufgrund der oft unvorhersehbaren Reaktivität der eingesetzten Verbindungen, schwer kontrollierbar ist. Dagegen stellt der Aufbau organischer Verbindungen mit kurzen, sowie ausgedehnten Kohlenstoffketten, dank der Einzigartigkeit des Kohlenstoffs zur problemlosen homolytischen Verknüpfung und der großen Vielfalt der heute bekannten und gut kontrollierbaren Syntheserouten, keine Schwierigkeiten dar. Bor, als direkter Nachbar des Kohlenstoffs im PSE, weicht schon deutlich von diesem Verhalten ab, was sich in den recht überschaubaren Synthesestrategien widerspiegelt. Mit einer Standardbindungsdissoziationsenthalpie von  $D^0 = 293 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist die B–B-Einfachbindung zwar thermodynamisch stabil und liegt genau zwischen der C–C-Einfachbindung ( $D^0 = 345 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und der Si–Si-Einfachbindung ( $D^0 = 222 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), zwei Elementen, die sehr gut Ketten ausbilden können, allerdings wird der Bindungsbruch in der Regel durch die Erzeugung deutlich stabilerer Bindungen zu Sauerstoff ( $D^0 = 536 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) oder Stickstoff ( $D^0 = 446 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) begünstigt.<sup>28</sup> Eine weitere Schwierigkeit für die gezielte Knüpfung von elektronenpräzisen Bor-Bor-Bindungen stellt der Elektronenmangel am Boratom dar (Elektronensextett), woraus in der Regel die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen und der Aufbau von dreidimensionalen Clusterverbindungen bevorzugt wird. Das aus dem Elektronensextett resultierende leere *p*-Orbital bietet zudem einen leichten Angriffspunkt für Nukleophile, weshalb Borverbindungen des Typs  $\text{BR}_3$  gute Lewis-Säuren darstellen. Durch Einführung von  $\pi$ -basischen Substituenten, wie Dialkylamino- oder Alkoxy-Gruppen lässt sich das leere *p*-Orbital zu einem gewissen Grad sättigen, was wiederum die Stabilität erhöht und letztlich die Zugänglichkeit zu Verbindungen mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Bindungen erleichtert. Stark stabilisierende Substituenten wie die N-heterozyklischen Carben-Liganden (NHC-Liganden) oder die zyklischen (Alkyl)(Amino)-Carben-Liganden (CAAC-Liganden), die zugleich durch ihren beträchtlichen sterischen Anspruch das Boratom gegenüber nukleophilen Angriffen schützen, stellen gerade in neueren Arbeiten das Mittel der Wahl dar, wenn es um die Stabilisierung des elektrophilen Borzentrums geht. Abbildung 1.4 gibt einen Überblick über die maßgebendsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Synthese elektronenpräziser Bor-Bor-Einfach- und Mehrfachbindungen, welche im Folgenden näher erläutert werden sollen.

<sup>28</sup> H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2–12.



**Abbildung 1.4:** Übersicht über die wichtigsten historischen und aktuellen Entwicklungen auf dem Weg zu elektronenpräzisen Bor-Bor-Einfach- und Mehrfachbindungen.

Erste Hinweise für die Knüpfung einer elektronenpräzisen Bor-Bor-Einfachbindung lieferten Stock *et al.* 1925 mit der im Lichtbogen erzeugten Verbindung  $B_2Cl_4$ , welche als gasförmige Komponente neben dem Edukt  $BCl_3$  in Spuren beobachtet wurde.<sup>29</sup> Später gelang es

<sup>29</sup> A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643–657.

Schlesinger *et al.* die Synthese von  $B_2Cl_4$  mittels Glimmentladung zu optimieren.<sup>30</sup> Als Elektrodenmaterial wurde Quecksilber gewählt, mit dem die Ausbeute auf 50 % gesteigert werden konnte. Weiterführende Studien zeigten zudem die Möglichkeit des Austauschs der Chlor-Substituenten in  $B_2Cl_4$  gegen Brom-, Alkoxy- beziehungsweise Dialkylamino-Gruppen, wodurch nun auch Diborane mit  $\pi$ -Donorsubstituenten zugänglich waren.<sup>31</sup> Darüber hinaus konnte bei der Umwandlung von  $B_2Cl_4$  die Bildung des Tetraborans  $B_4Cl_4$  in geringen Mengen beobachtet werden,<sup>32,33</sup> dessen Tetraeder-Struktur ( $T_d$ ) mit durchschnittlichen Bor-Bor-Abständen von 1.70 Å mittels Röntgenkristallographie durch Lipscomb bestätigt werden konnte.<sup>34,35</sup> Arbeiten, in denen erstmals eine Stabilisierung des stark elektrophilen Borzenters mittels  $\pi$ -Donor-Substituenten durch direkte Synthese erfolgte, lieferten 1960 Brotherton *et al.* mit der Herstellung von  $B_2(NMe_2)_4$  durch reduktive Kupplung mittels Natrium aus dem Diaminhalogenboran  $(Me_2N)_2BCl$ .<sup>36</sup> Die reduktive Kupplung von Halogenboranen in Kombination mit stabilisierenden Substituenten am Boratom sollte letztlich in den folgenden 40 Jahren die vorherrschende Syntheseroute zum Aufbau von Verbindungen mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Bindungen darstellen und ebnete den Weg für spätere Arbeiten von Nöth, Berndt, Paetzold, Boese und Siebert. So gelang Nöth *et al.* 1970 die Synthese von höheren Aminboranen des Typs  $B_n(NMe_2)_{n+2}$  mit bis zu sechs kettenförmig verknüpften Boratomen,<sup>37</sup> sowie Siebert *et al.* 1999 die Synthese eines TMP-stabilisierten Tetrabora-Tetraeders (TMP = Tetramethylpiperidin).<sup>38</sup>

Trotz der enormen Bedeutung der reduktiven Kupplung von Halogenboranen für den Aufbau elektronenpräziser Bor-Bor-Einfachbindungen, ist deren genauer Ablauf bis heute unklar. Die beiden in Schema 1.1 gezeigten Wege scheinen am wahrscheinlichsten zu sein. Beiden Reaktionswegen geht dabei eine Ein-Elektronen-Reduktion der eingesetzten Borspezies voraus, was zur Halogenidabspaltung und folglich zur Bildung eines Borylradikals  $R_2B\cdot$  führt. Die Dimerisierung mit einem weiteren Borylradikal würde im Fall des ersten Reaktionswegs direkt zum entsprechenden Diboran führen. Eine weitere Möglichkeit wird im zweiten Reaktionsweg beschrieben. Das gebildete Borylradikal könnte in einer weiteren Ein-Elektronen-

<sup>30</sup> T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266.

<sup>31</sup> G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298.

<sup>32</sup> G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5809–5809.

<sup>33</sup> G. Urry, H. I. Schlesinger, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 396–400.

<sup>34</sup> M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 172–173.

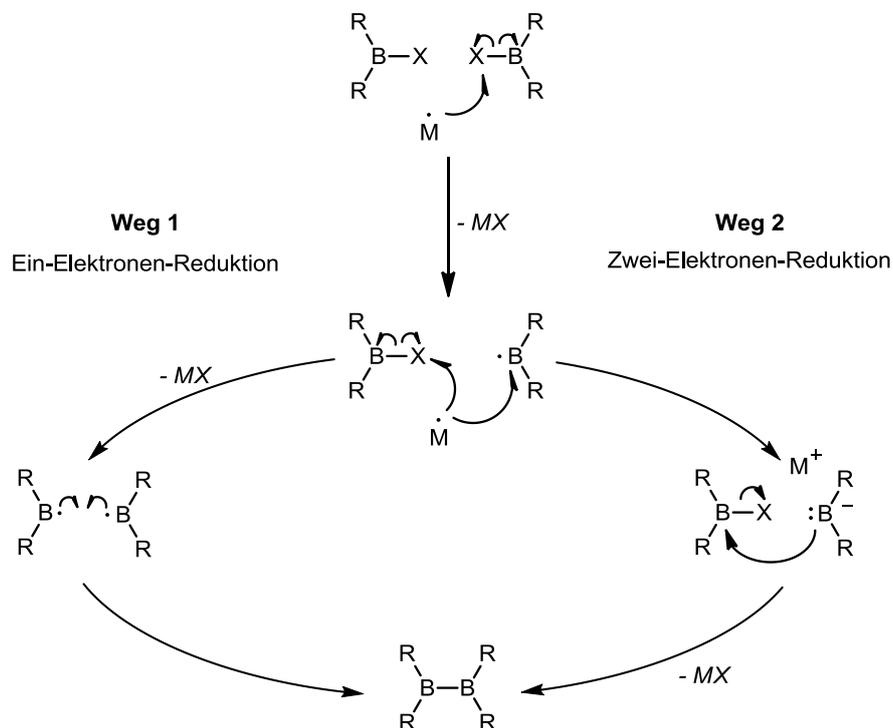
<sup>35</sup> M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 547–550.

<sup>36</sup> R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.

<sup>37</sup> K. H. Hermannsdörfer, E. Matejckova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.

<sup>38</sup> C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666–1668; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772–1774.

Reduktion zum Borylanion reduziert werden, welches schließlich in einer nukleophilen Substitution am elektronenarmen Borzentrum des zweiten Eduktmoleküls angreifen kann.<sup>28</sup>



**Schema 1.1:** Postulierte Reaktionsmechanismen der Reduktiven Kupplung von Halogenboranen. Mit der Kupplung zweier Borylradikale (**Weg 1**) und dem nukleophilen Angriff eines Borylanions an einem zweiten Halogenboran (**Weg 2**) werden die beiden, auf der Grundlage experimenteller Daten bestimmten, wahrscheinlichsten Reaktionswege beschrieben.

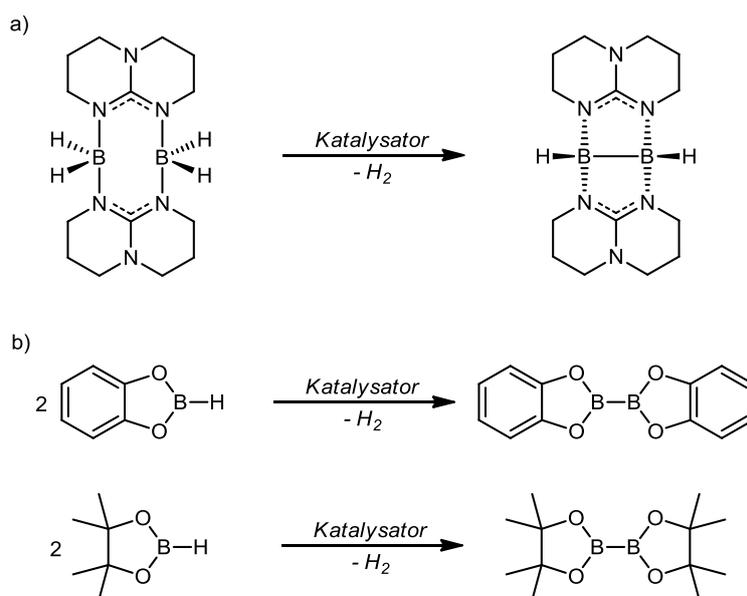
Neuere Arbeiten, in denen sowohl Borylanionen,<sup>39</sup> als auch Borylradikale<sup>40</sup> stabilisiert und isoliert werden konnten, sprechen für das Auftreten dieser außergewöhnlich reaktiven Intermediate im Verlauf der reduktiven Kupplung von Halogenboranen.

Obwohl die reduktive Kupplung von Halogenboranen die wichtigste industrielle Methode zur Knüpfung von Bor-Bor-Bindungen geworden ist, besitzt sie mit der Bildung der oft unvorhersehbaren Reaktionsprodukte, sowie dem häufigen Auftreten mehrerer schwer voneinander abtrennbarer Produkte nicht zu verschweigende Einbußen bezüglich ihrer Effizienz. Zudem erfordert das Auftreten von radikalischen Intermediaten eine Stabilisierung des elekt-

<sup>39</sup> a) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; b) J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352–9355; c) E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294; d) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1–5.

<sup>40</sup> a) D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602–1605; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1634–1637; b) J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321; c) Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19989–19992.

rophilen Boratoms durch sterisch anspruchsvolle, beziehungsweise  $\pi$ -stabilisierende Substituenten. Durch den erforderlichen Einsatz von Reduktionsmitteln, die selbst nicht Bestandteil des Reaktionsprodukts sind, besitzt die Reduktive Kupplung von Halogenboranen zudem eine atomökonomisch schlechte Bilanz, was letztlich den Ausschlag gab, nach alternativen Kupplungsreaktionen zum Aufbau von elektronenpräzisen Bor-Bor-Bindungen Ausschau zu halten. Die dehydrierende Kupplung (Dehydrokupplung) von Boranen stellt im Hinblick auf die Atomeffizienz, eine deutlich bessere Alternative zur reduktiven Kupplung von Halogenboranen dar. Da als einziges Nebenprodukt Wasserstoff freigesetzt wird, zielten erste Forschungen an entsprechenden Systemen auf die reversible Wasserstoffspeicherung ab. Im Jahr 2007 konnten Himmel *et al.* mit der guanidinat-stabilisierten Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  (hpp = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidinat) ein Vorläufermolekül ausgehend von dem entsprechenden Boran-Addukt  $\text{H}_3\text{B} \leftarrow \text{hppH}$  synthetisieren, das optimal für diese Zwecke geeignet sein sollte (Schema 1.2).



**Schema 1.2:** Bekannte Übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplungsreaktionen von Boranen zum Aufbau elektronenpräziser Bor-Bor-Einfachbindungen. a) Dehydrokupplung von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  zu  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ . Als Katalysatoren dienen  $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$  oder  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  b) Dehydrokupplung von Catecholboran (HBCat) und Pinacolboran (HBPi) zu den jeweiligen Diboranen  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  und  $\text{B}_2\text{Pi}_2$ . Die Reaktionen sind mit Heterogen- oder Homogenkatalysatoren der Gruppe 10 und 4 möglich.

Bedingt durch die zwei verbrückenden Guanidinat-Einheiten, welche die ideale Vororientierung der beiden Boratome zueinander gewährleisten, konnte unter erhöhten Temperaturen und unter Anwesenheit geeigneter Katalysatoren wie  $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$  (cod = Cyclooctadienyl) oder  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  das Diboran(4)  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit elektronenpräziser Bor-Bor-Einfachbindung

erhalten werden.<sup>41</sup> Weitere Einzelheiten zu dieser und vergleichbaren Arbeiten werden im Kapitel 1.6 erläutert. Mit der erfolgreichen Dehydrokupplung von Catecholboran (HBCat) beziehungsweise Pinakolboran (HBPIn) zu den präparativ wertvollen und zugleich auf herkömmlichem Weg nur schwer zugänglichen Diboranen Bis(catechol)diboran(4) ( $B_2Cat_2$ ) und Bis(pinakol)diboran(4) ( $B_2Pin_2$ ) konnte die Gruppe um Braunschweig 2011 diese Syntheseroute erweitern (Schema 1.2). Die Synthese erfolgte direkt im jeweiligen Edukt (Lösungsmittel) sowohl unter der Anwesenheit von Homogen-, als auch von Heterogenkatalysatoren der Gruppe 10 (Ni, Pt, Pd), wobei mit letzteren höhere Turn-Over-Numbers (TONs) von zunächst 350 ( $B_2Cat_2$ ) möglich waren. Durch Optimierung des Versuchsaufbaus konnten letztlich TONs von 8854 (isoliertes Produkt:  $B_2Cat_2$ ) beziehungsweise 1050 (isoliertes Produkt:  $B_2Pin_2$ ) mit dem Katalysator Pt auf Aluminiumoxid erreicht werden.<sup>42</sup> Auf Grundlage experimenteller und quantenchemischer Untersuchungen an Platinphosphankomplexen konnte der Mechanismus der homogenkatalysierten Dehydrokupplung von Boranen postuliert werden.<sup>43,44</sup> Zudem konnte die Dehydrokupplung von HBCat auch mit Metallen der Gruppe 4 (Ti, Zr, Hf) gezeigt werden.<sup>45</sup>

Eine weitere Möglichkeit Bor-Bor-Einfachbindungen aufzubauen, konnte von Braunschweig *et al.* 2002 mit der Kupplung zweier Borylenfragmente gezeigt werden. Während Aminoborylenkomplexe des Typs  $[(OC)_5M=B=NR_2]$  ( $M = W, Cr$ ) unter photochemischen Bedingungen für den Borylenttransfer auf andere Metallatome geeignet sind,<sup>46</sup> konnte eine analoge Reaktion im Fall des Borylenkomplexes  $[\mu-BCl\{\eta^5-C_5H_4Me\}Mn(CO)_2]_2$  nicht beobachtet werden. Stattdessen konnte beim Bestrahlen unter CO-Atmosphäre das *nido*-Metallaboran  $[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_3]$  erhalten und charakterisiert werden (Schema 1.3). Zwischen den beiden Boratomen treten starke Wechselwirkungen auf (Wiberg-Analyse), die für den kurzen B–B-Abstand von 1.695(7) Å verantwortlich sind. Dass die Beschreibung der erhaltenen Verbindung als *nido*-Cluster zulässig ist, wird neben der *exo*-Stellung der borgebundenen Cl-Substituenten und der Erfüllung der zugehörigen Gerüstelektronenzahl zusätzlich durch die NBO-Analyse gestützt, die eine nicht klassische Mn–B–B-(3c,2e)-Bindung

<sup>41</sup> O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.

<sup>42</sup> H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824.

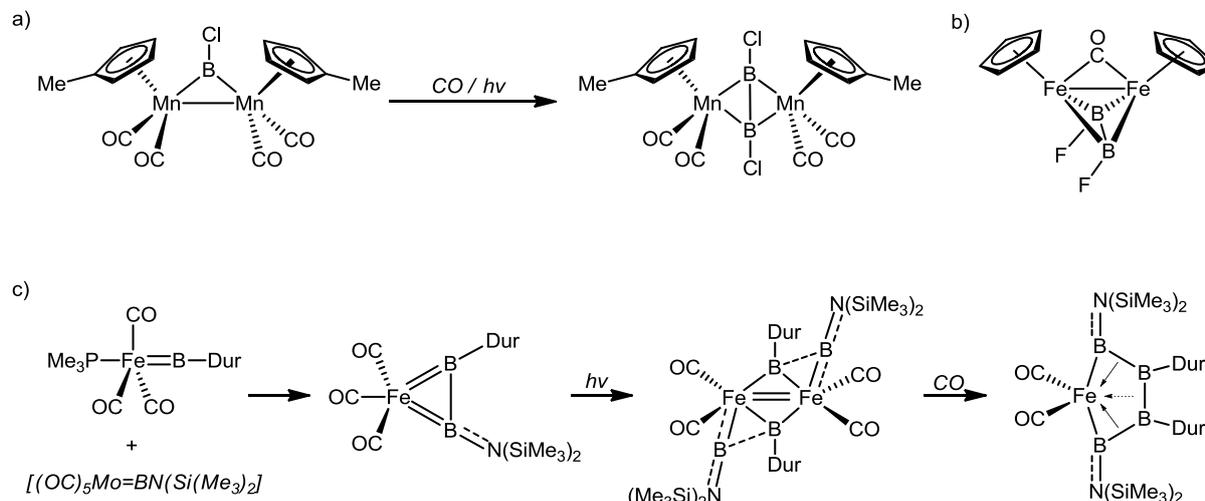
<sup>43</sup> H. Braunschweig, R. Bertermann, P. Brenner, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11828–11837.

<sup>44</sup> H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. Oscar, D. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.

<sup>45</sup> H. Braunschweig, C. Cales, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706*, 144–145.

<sup>46</sup> H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammmler, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361.

vorhersagt.<sup>47</sup> Weiterführende theoretische Arbeiten zeigten zudem, dass auch die Bildung des analogen Difluorodiboren-Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{BF}_2)_2(\text{CO})]$  mit einem B–B-Abstand von 1.877 Å (B3LYP) beziehungsweise 1.906 Å (BP86) möglich sein sollte.<sup>48</sup>



**Schema 1.3:** Aufbau von Bor-Bor-Einfachbindungen durch Borylenkupplung an Übergangsmetallen. a) Synthese des *nido*-Metallaboran  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ . b) Synthese des Eisen-Tetraboran-Komplexes  $[(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{BDur})_2]$ .

Mit der Synthese des Aminoborylenkomplexes  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ <sup>49</sup> und dessen herausragender Eigenschaft zum thermisch induzierten Borylenttransfer, gelang es schließlich Borylenfragmente auch auf photochemisch instabile Substrate zu übertragen.<sup>50</sup> So konnten Braunschweig *et al.* im Jahr 2012 die Verknüpfung von metallgebundenen Borylen-Substituenten unter milden Bedingungen zu dem Eisen-Tetraboran-Komplex  $[(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{BDur})_2]$  (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) zeigen (Schema 1.3). Die Umsetzung des Arylborylenkomplexes *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe}=\text{B}(\text{Dur})]$  mit dem Aminoborylenkomplex  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  führt bereits bei niedrigen Temperaturen zu dem Eisen-bis(borylen)-Komplex  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{BDur})(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$  mit Wechselwirkungen unter den beiden gebundenen Boratomen, die auf eine schwache Bindung schließen lassen. Bestrahlung dieser Verbindung führt zur Abspaltung eines CO-Liganden und anschließender Dimerisierung zum Di(eisen)tetraborylen-Komplex mit zwei verbrückenden Arylborylenfragmenten und formaler Doppelbindung zwischen den beiden Eisenzentren. In einer CO-Atmosphäre

<sup>47</sup> H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1415–1417.

<sup>48</sup> L. Xu, Q. Li, R. B. King, H. F. Schaefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 5084–5087.

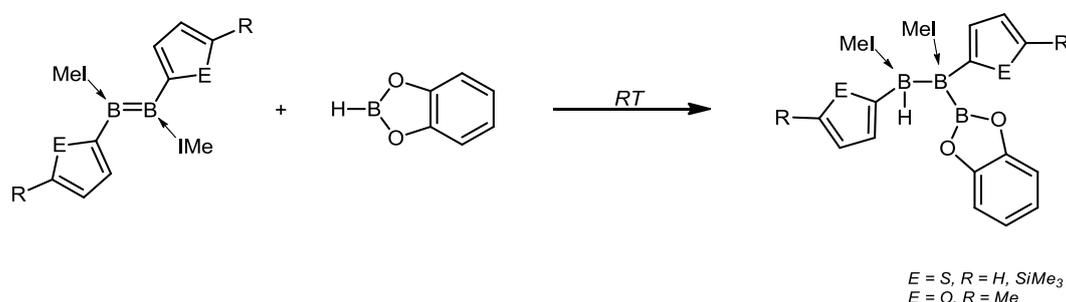
<sup>49</sup> B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.

<sup>50</sup> a) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; b) H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6070–6072; c) S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9707–9710.

und unter erhöhter Temperatur erfolgt die Verknüpfung der gebundenen Borylenliganden zu dem Eisen-Tetraboran-Komplex  $[(OC)_2Fe(BN(SiMe_3)_2)(BDur)_2]$ . Die B–B-Abstände innerhalb der B<sub>4</sub>-Kette liegen mit 1.792(6) und 1.814(6) Å für die äußeren Bindungen und 1.686(6) Å für die mittlere Bindung im Bereich typischer B–B-Einfachbindungen.<sup>51</sup>

Der Aufbau von Bor-Bor-Einfachbindungen durch Borylenkupplung stellt somit eine weitere Methode für die Verknüpfung von Borfragmenten dar. Die Entfernung der Kupplungsprodukte vom Metallzentrum gelang allerdings bislang nicht, weshalb sich diese Methode auf die Synthese von metallgebundenen Boranen beschränkt.

Die 1957 von Brown entdeckte Hydroborierung von Olefinen,<sup>52,53</sup> sowie die später entwickelte Übergangsmetallkatalysierte Hydroborierung<sup>54</sup> stellen in der organischen Chemie einfache und mittlerweile etablierte Methoden zum Aufbau von Bor-Kohlenstoff-Einfachbindungen dar. Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf Diborene führt zu einer weiteren präparativ wertvollen Methode zum Aufbau von Bor-Bor-Einfachbindungen unter gleichzeitiger Verlängerung der Borkette um ein Boratom, die im Jahr 2014 von Braunschweig und Mitarbeitern realisiert werden konnte (Schema 1.4).



**Schema 1.4:** Aufbau von Bor-Bor-Einfachbindungen durch Hydroborierung von Diborenen. Der Angriff des Borans an der B-B-Doppelbindung erfolgt in einer *syn*-Addition, die selektiv zu einem Diastereomer führt.

Der Erfolg dieser Reaktion hängt allerdings stark von dem eingesetzten Diboren ab. So konnte mit den bis dato bekannten Diborenen  $[IMe(Ar)B=B(Ar)IMe]$  (Ar = 2,4,6-Trimethylphenyl (Mes) oder 2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Dur); IMe = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) aufgrund des großen sterischen Einflusses der gebundenen Aryl-Gruppen keine Hydroborierung mit Catecholboran (HBCat) beobachtet werden. Erst die Reduzierung des sterischen Anspruchs durch Einführung kleinerer fünfgliedriger 2-Thienyl- und 2-Furyl-Heterocyclen führ-

<sup>51</sup> H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.

<sup>52</sup> H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136–1137.

<sup>53</sup> H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1137–1138.

<sup>54</sup> a) R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3955–3962; b) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878–879; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; c) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.

te zum Ablauf der gewünschten Reaktion. Durch das Auftreten eines einzigen Diastereomers wurde für den Mechanismus eine, der Hydroborierung von Olefinen analoge, konzertierte *syn*-Addition des Borans postuliert, die allerdings durch die Möglichkeit der Dissoziation der stabilisierenden IMe-Substituenten und der daraus resultierenden Isomerisierung zum stabileren Diastereomer nicht eindeutig belegt werden konnte.<sup>55</sup>

Wie oben gezeigt, stehen mit der reduktiven Kupplung von Halogenboranen, der katalytischen Dehydrokupplung, der Borylenkupplung und der Hydroborierung lediglich vier bekannte Verfahren für die Synthese von Verbindungen mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Einfachbindungen zur Verfügung. Demzufolge ist es nicht verwunderlich, dass sich der Aufbau von Verbindungen mit Bor-Bor-Mehrfachbindungen auf nur wenige Beispiele beschränkt. Frühe Arbeiten eine Bor-Bor-Mehrfachbindung zu generieren, zielten darauf ab Diborane(4) mit geeigneten Reduktionsmitteln zu reduzieren (Schema 1.5). Mit der Ein-Elektronen-Reduktion von Tetraneopentylidiboran(4) zum entsprechenden Radikalanion gelang es Berndt *et al.* 1981 den ersten Schritt auf dem Weg zu einer Bor-Bor- $\pi$ -Bindung zu realisieren und das elektrophile Borzentrum zumindest teilweise abzusättigen. Die außergewöhnliche Stabilität des erzeugten Radikals konnte durch dessen besondere Konformation, in der jeweils zwei *tert*-Butylgruppen *trans*-ständiger Neopentylsubstituenten, die für die an der  $\pi$ -Bindung beteiligten *p*-Orbitale abschirmen, erklärt werden.<sup>56</sup> In den folgenden Jahren konnten Power *et al.* mit der Zwei-Elektronen-Reduktion der arylstabilisierten Diborane(4) [Mes<sub>2</sub>BB(Mes)Ph] und [(Me<sub>2</sub>N)PhBBPh(NMe<sub>2</sub>)] die entsprechenden Dianionen [R<sub>2</sub>BBR<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> mit formaler Bor-Bor- $\pi$ -Bindung synthetisieren. Die Reduktion erfolgte in allen Fällen mit Lithium in Diethylether, was zu den Produkten [Li(Et<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>[R<sub>2</sub>BBR<sub>2</sub>] (Schema 1.5) führte, in denen es stets zur Koordination der Lithiumkationen kam. Gegenüber den neutralen Vorläuferverbindungen änderte sich die Länge der Bor-Bor-Bindung trotz der erhöhten Bindungsordnung allerdings nur geringfügig um 0.07-0.09 Å (4-5 %), was durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden negativen Ladungen erklärt werden konnte.<sup>57,58</sup> Die starke Aufweitung der B-N-Bindungslänge von 1.399 Å auf 1.561 Å, als Folge der Auflösung der B-N- $\pi$ -Bindung, sowie die Planarität des B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(*ipso*-C)<sub>2</sub>-Gerüsts waren weitere Beweise für das Auftreten einer B-B- $\pi$ -Bindung speziell im Dianion

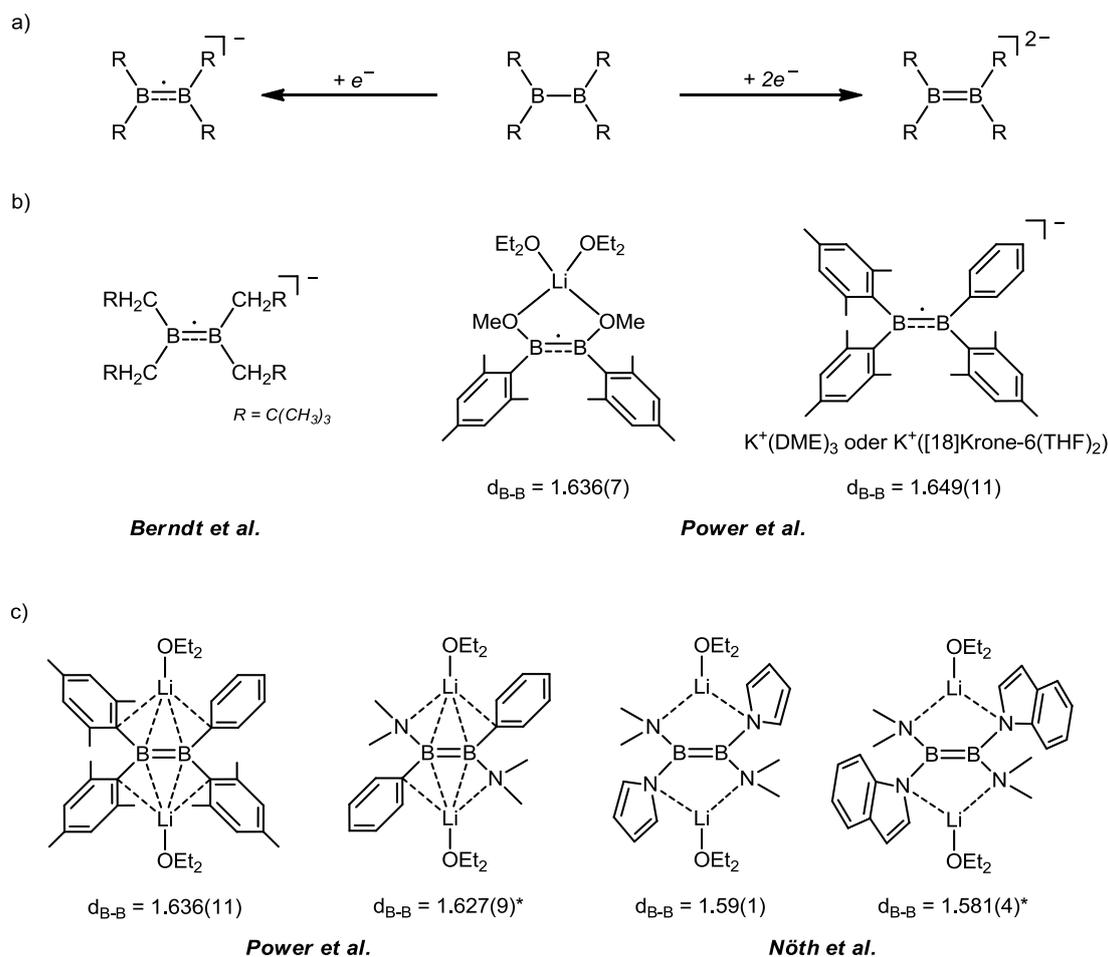
<sup>55</sup> H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308.

<sup>56</sup> H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1981**, *20*, 870–871; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904.

<sup>57</sup> A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717.

<sup>58</sup> W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.

$[(\text{Me}_2\text{N})\text{PhBBPh}(\text{NMe}_2)]^{2-}$ .<sup>59</sup> Im Jahr 1997 gelang der gleichen Gruppe schließlich auch die Ein-Elektronen-Reduktion der Diboran(4)-Verbindungen  $[\text{Mes}_2\text{BB}(\text{Mes})\text{Ph}]$  und  $[\text{MeO}(\text{Mes})\text{BB}(\text{Mes})\text{OMe}]$  zu den jeweiligen Radikalanionen (Schema 1.5), deren B–B-Bindungsängen mit 1.649(11) und 1.636(7) Å keine signifikanten Unterschiede zu denen, der entsprechenden Dianionen mit 1.636(11) und 1.636(7) Å zeigten.<sup>60</sup>



**Schema 1.5:** a) Aufbau von Bor-Bor-Mehrfachbindungen durch Reduktion von Diboranen(4) des Typs  $[\text{R}_2\text{BBR}_2]$ . Die Ein-Elektronen-Reduktion führt zur Bildung der Radikalanionen  $[\text{R}_2\text{BBR}_2]^\bullet-$  mit einer  $\pi$ -Bindungsordnung von 0.5. Die Zwei-Elektronen-Reduktion führt zur Bildung der Dianionen  $[\text{R}_2\text{BBR}_2]^{2-}$  mit einer  $\pi$ -Bindungsordnung von 1. Vergleich der von den Gruppen Berndt, Power und Nöth synthetisierten Radikalanionen (b) und Dianionen (c) mit den zugehörigen B–B-Bindungsängen in Å. (\* = Mittelwerte)

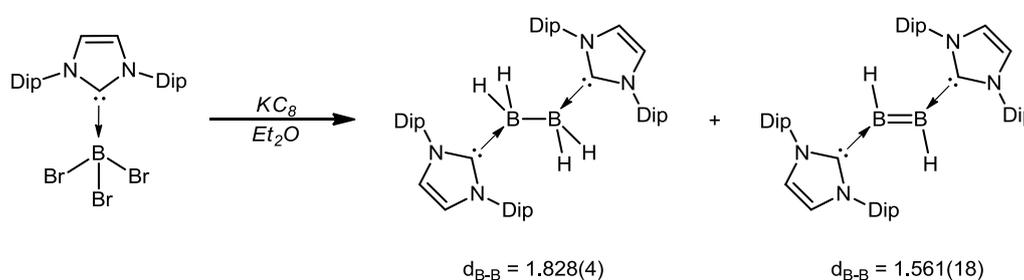
Obwohl die Erhöhung der  $\pi$ -Bindungsordnung von 0.5 in den Radikalanionen auf 1 in den Dianionen zu einer Kontraktion der B–B-Bindung führen sollte, steht dieser die Coulombabstoßung der beiden negativen Ladungen gegenüber, die letztlich für die nur geringfügigen Kontraktionen in den Bindungsängen verantwortlich ist. Eine deutlich stärkere Kontraktion der Bor-Bor-Bindungsänge konnte bei der Zwei-Elektronen-Reduktion der Tetraaminodibo-

<sup>59</sup> A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076.

<sup>60</sup> W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.

rane(4)  $[(R_2N)(Me_2N)BB(Me_2N)(NR_2)]$  ( $NR_2 = \text{Pyrrol, Indol}$ ) zu den jeweiligen Dianionen (Schema 1.5) durch Nöth *et al.* beobachtet werden. Die ursprünglichen Bor-Bor-Abstände von durchschnittlich 1.721 Å änderten sich hier auf durchschnittlich 1.584 Å, was zusammen mit den nun planaren  $B_2N_4$ -Einheiten deutliche Indizien für das Auftreten von B–B-Doppelbindungen waren.<sup>61</sup>

Die reduktive Kupplung von NHC-stabilisierten Halogenboranen lieferte schließlich erstmals einen Zugang zu neutralen Diborenen. So konnten Robinson *et al.* 2007 neben dem Diboran  $[\text{IDip}(\text{H}_2)\text{BB}(\text{H}_2)\text{IDip}]$  (IDip = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) auch das Diboren  $[\text{IDip}(\text{H})\text{BB}(\text{H})\text{IDip}]$  durch Reduktion von  $\text{IDipBBBr}_3$  mit Kaliumgraphit erhalten (Schema 1.6).



**Schema 1.6:** Aufbau von Bor-Bor-Einfach- und Mehrfachbindungen durch reduktive Kupplung des NHC-stabilisierten Halogenborans  $\text{IDipBBBr}_3$  mit Kaliumgraphit zum Diboran  $[\text{IDip}(\text{H}_2)\text{BB}(\text{H}_2)\text{IDip}]$  und dem Diboren  $[\text{IDip}(\text{H})\text{BB}(\text{H})\text{IDip}]$ .

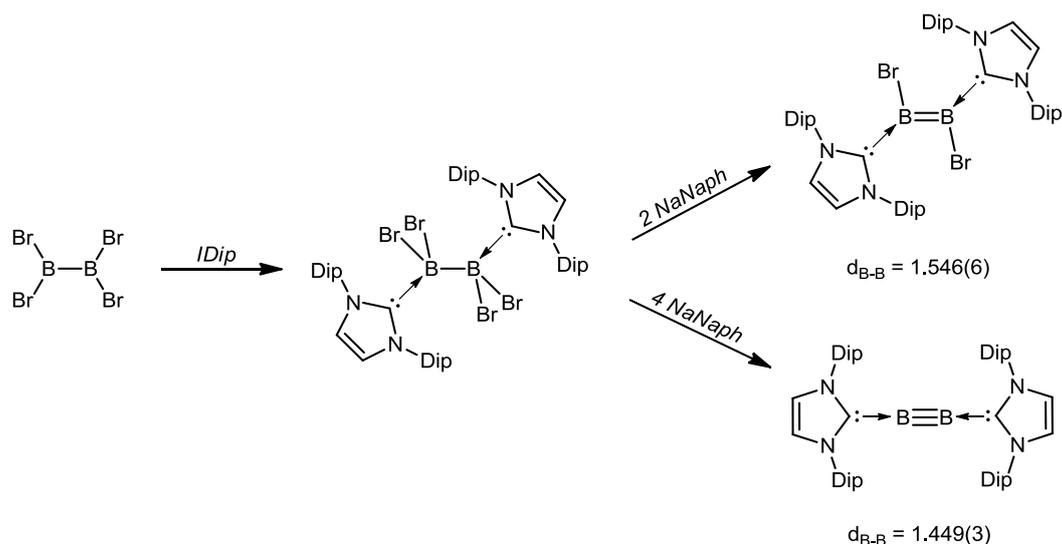
Die Bor-Bor-Bindungslänge wurde mittels Röntgenstrukturanalyse auf 1.560(18) Å bestimmt und deutete zusammen mit den quantenchemischen Daten (NBO-Analyse / Wiberg-Bindungsanalyse) auf das Vorliegen einer Bor-Bor-Doppelbindung hin.<sup>62,63</sup> Eine weitere Methode zum Aufbau von Bor-Bor-Mehrfachbindungen ist die Reduktion von NHC-stabilisierten Halogendiboranen(4), die 2012 von Braunschweig *et al.* gezeigt werden konnte. Die Reduktion des NHC-stabilisierten Tetrabromdiborans(4)  $[\text{IDip}(\text{Br}_2)\text{BB}(\text{Br}_2)\text{IDip}]$  führt dabei, abhängig von den eingesetzten Äquivalenten an Reduktionsmittel, zu dem Diboren  $[\text{IDip}(\text{Br})\text{BB}(\text{Br})\text{IDip}]$ , sowie zu dem ersten bekannten Diborin  $[\text{IDipBBIDip}]$  (Schema 1.7).<sup>64</sup>

<sup>61</sup> H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937.

<sup>62</sup> Y. Wang, B. Quillian, P. Wie, 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.

<sup>63</sup> Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.

<sup>64</sup> H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.



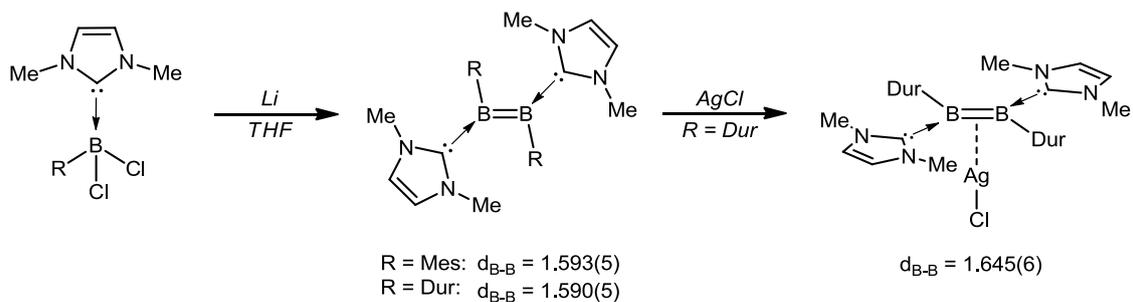
**Schema 1.7:** Aufbau von Bor-Bor-Mehrfachbindungen durch Reduktion des NHC-stabilisierten Halogenodiborans(4) [IDip(Br<sub>2</sub>)BB(Br<sub>2</sub>)IDip] mit Natriumnaphthalid (NaNaph) zu dem Diborene [IDip(Br)BB(Br)IDip] und dem Diborin [IDipBBIDip].

Für Letzteres kann mit einer B–B-Bindungslänge von 1.449(3) Å und einer nahezu linearen Struktur (C–B–B-Winkel von 173.0(2) und 173.3(2)°) eine tatsächliche Dreifachbindung angenommen werden, was im Einklang mit dem in Matrixexperimenten erzeugten und durch quantenchemische Rechnungen bestätigten Diborin OCBBCO (B–B: 1.453–1.468 Å, linear, Singulett-Grundzustand) steht.<sup>65</sup> Die experimentell ermittelte Struktur des Diborins [IDipBBIDip] belegt zudem die aus quantenchemischen Rechnungen postulierte lineare Anordnung mit Bor-Bor-Dreifachbindung im Vergleich zu dem, in den höheren Homologen der Gruppe 13 vorherrschenden, Triplettcharakter mit *trans*-Abwinklung der stabilisierenden Substituenten.<sup>66</sup> In den folgenden Jahren konnten mit den durch reduktive Kupplung erhaltenen Verbindungen [IMe(R)BB(R)IMe] (R = Mes, Dur) auch erste Aryl-substituierte Diborene synthetisiert werden (Schema 1.8).<sup>67</sup> Bei der Umsetzung des Duryl-substituierten Diborens mit AgCl konnte der entsprechende η<sup>2</sup>-Komplex erhalten werden. Analog der bekannten Übergangsmetall-Olefin-Komplexe liegt eine *side-on* Koordination des Diborens an das Metallzentrum vor, was verglichen mit dem freien Diboren zu einer lediglich marginalen Aufweitung des B–B-Abstands auf 1.645(6) Å führt.

<sup>65</sup> M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. A. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.

<sup>66</sup> N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525.

<sup>67</sup> P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073.

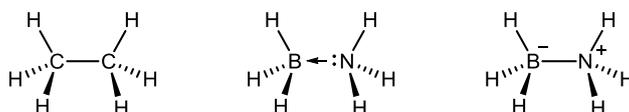


**Schema 1.8:** Synthese des Diborens [IMe(R)BB(R)IMe] (R = Mes, Dur) durch reduktive Kupplung des NHC-stabilisierten Halogenborans IDipB(R)Cl<sub>2</sub>. Die weitere Umsetzung des Diborens mit AgCl führt zu dem entsprechenden *side-on-π*-Komplex.

Die in den letzten Jahren gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass der Aufbau von Bor-Bor-Mehrfachbindungen unter bestimmten Voraussetzungen grundsätzlich möglich ist. Die Syntheserouten beschränken sich allerdings auf Reaktionen mit recht drastischen Reaktionsbedingungen, wie der reduktiven Eliminierung von stabilisierten Halogenboranen oder der Reduktion von Diboranen, die überwiegend über radikalische Zwischenstufen ablaufen, was in der Regel die Vorhersage der Reaktionsprodukte erschwert.

## 1.4 Stabilisierung von Boranen durch Lewisbasen – Vom klassischen Lewis-Säure/Base-Paar zu frustrierten Systemen.

Die Borane des Typs  $\text{BR}_3$  leiten sich von der einfachsten Wasserstoffverbindung des Bors, dem Monoboran(3)  $\text{BH}_3$  ab. Die zum Carbenium-Ion isoelektronischen Borane besitzen eine trigonal-planare Struktur mit  $sp^2$ -hybridisiertem Boratom. In Folge des Elektronenmangels stellt das Borzentrum mit dem zur Bindungsebene orthogonal stehenden, unbesetzten  $p$ -Orbital einen guten Angriffspunkt für Nukleophile dar, was sich im Lewis-aziden Charakter der Borane bemerkbar macht. Borane mit sterisch anspruchslosen Substituenten sind aus diesem Grund in der Regel luft- und feuchtigkeitsempfindlich und reagieren leicht mit Donormolekülen der Gruppe 15 bis 17 unter Ausbildung von Lewis-Säure/Base-Addukten. Die Koordination von Donormolekülen führt zur Absättigung des Elektronenoktetts und zu einer Änderung der Hybridisierung des Borzentrums von  $sp^2$  zu  $sp^3$ . So tritt das Monoboran(3) als kleinster Vertreter dieser Verbindungsklasse nur in Form seiner Lewis-Säure/Base-Addukte auf, dessen einfachste Verbindung das zum Ethan isoelektronische Aminboran  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NH}_3$  darstellt (Abbildung 1.5).



**Abbildung 1.5:** Struktur von Ethan und der isoelektronischen Verbindung  $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$ . Die B–N-Bindung im Aminboran  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NH}_3$  kann durch eine Donor-Akzeptor-Bindung, oder durch die Ausbildung eines Zwitterions beschrieben werden.

Trotz der formal gleichen Struktur unterscheiden sich Ethan und Aminboran in ihrer chemischen Bindung. Während ersteres eine kovalente Bindung aufweist, handelt es sich im Fall des Aminborans um eine dative Bindung zwischen Stickstoff und Bor (erfolgt der Bindungsbruch mit dem geringsten Energieaufwand heterolytisch, spricht man von einer dativen Bindung; erfolgt er homolytisch, handelt es sich um eine kovalente Bindung). Neben der Donor-Akzeptor-Beschreibung wäre auch die zwitterionische Beschreibung  $\text{H}_3\text{N}^+\text{BH}_3^-$  als Grenzfall des vollständigen Ladungstransfers in Form eines Elektrons vom Donor- zum Akzeptoratom denkbar, die allerdings zu einem deutlich größeren Dipolmoment (8.0 D gegenüber 5.2 D) führen sollte.<sup>68</sup> Die Stärke der Donor-Akzeptor-Bindung hängt zudem vom Substitutionsmuster des Akzeptor- beziehungsweise Donoratoms ab und wurde in verschiedenen theoretischen Arbeiten eingehend untersucht.<sup>69,70</sup> So führt der Austausch der Wasserstoffatome durch Me-

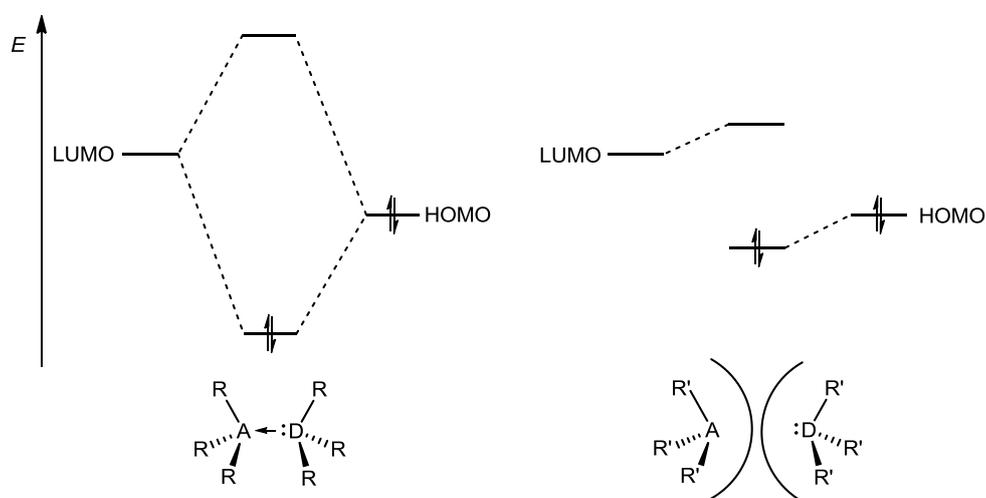
<sup>68</sup> A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 992–1007; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1017–1032.

<sup>69</sup> H. Umeiyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7208–7220.

<sup>70</sup> F. Hirota, K. Miyata, S. Shibata, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1989**, 201, 99–111.

thylgruppen am Akzeptoratom zu einer Schwächung, während die Substitution am Donoratom zu einer Stärkung der dativen Bindung führt, was auf den positiven induktiven Effekt der Methylgruppen zurückzuführen ist.<sup>71</sup> Substituenten mit einem negativen induktiven Effekt (z.B. Halogene) wirken dementsprechend in entgegengesetzter Richtung und führen beispielsweise bei  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NH}_n\text{Cl}_{3-n}$ -Komplexen zu einer Bindungsschwächung mit steigender Anzahl der Cl-Substituenten am Stickstoff.<sup>72</sup> Eine Verallgemeinerung scheint allerdings schwierig, da neben Polarisierungseffekten, auch Austauschwechselwirkungen, sowie elektrostatische und Charge-Transfer-Beiträge eine große Rolle für die Stabilität von Donor-Akzeptor-Komplexen spielen.<sup>73,74</sup>

Ist die Bildung eines klassischen Lewis-Paars aufgrund von sterischen Effekten zwischen Donor und Akzeptor nicht möglich, spricht man von einem frustrierten Lewis-Paar (FLP).<sup>75</sup> Während es im klassischen Fall zur Ausbildung einer starken dativen Bindung, resultierend aus der Wechselwirkung des tief liegenden unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) der Lewis-Säure mit dem hoch liegenden, besetzten Molekülorbital (HOMO) der Lewis-Base kommt, führen die sterischen Spannungen im FLP zum Ausbleiben einer Bindung, wodurch die Reaktivität der beiden beteiligten Komponenten erhalten bleibt (Abbildung 1.6).



**Abbildung 1.6:** Grenzorbitalbeschreibungen für den Fall des klassischen Lewis-Paars (links) und des frustrierten Lewis-Paars (rechts). Sterisch anspruchsvolle Substituenten an Akzeptoratom (A) und Donoratom (D) verhindern die Ausbildung einer dativen Bindung, die im klassischen Fall zu einer Stabilisierung führt.

<sup>71</sup> R. E. McCoy, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2061–2065.

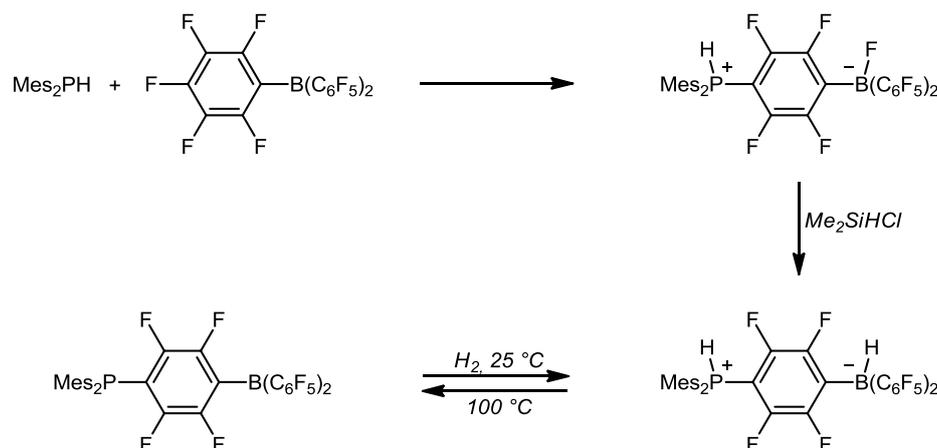
<sup>72</sup> H. Anane, S. El Houssame, A. El Guerraze, A. Guermoune, A. Boutalib, A. Jarid, I. Nebot-Gil, F. Tomás, *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, 6, 400–403.

<sup>73</sup> S. Iwata, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7563–7575.

<sup>74</sup> S. Yamabe, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4458–4465.

<sup>75</sup> D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50–81.

Erste Hinweise auf das Vorliegen solcher frustrierter Systeme konnten von Brown *et al.* 1942 beobachtet werden, die sterische Einflüsse auf die Stabilität der Pyridin- und Lutidin-Addukte des Trimethylborans untersuchten. Die Ausbildung eines klassischen Lewis-Paars fand dabei nur im Fall des Pyridins statt, was auf den geringeren sterischen Anspruch der Lewis-Base zurückgeführt wurde.<sup>76</sup> Das, aus der Frustration herrührende, außergewöhnliche Reaktionsvermögen solcher Systeme, wurde allerdings erst später durch Stephan und Mitarbeiter erkannt. So besitzen viele FLPs die Fähigkeit kleine Moleküle zu aktivieren, was sich vor allem in der reversiblen heterolytischen Spaltung von Wasserstoff zeigt. Bestandteil solcher Systeme ist in der Regel der starke Hydridionenakzeptor Tris(pentafluorophenyl)boran ( $B(C_6F_5)_3$ ) oder entsprechende Derivate dieser Verbindung. Das Potential zur heterolytischen Wasserstoffaktivierung wurde zuerst bei der zwitterionischen Verbindung  $(Mes)_2PH(C_6F_4)BH(C_6F_5)_2$  beobachtet, die in einer nukleophilen Substitution des sterisch anspruchsvollen Dimesitylphosphin an  $B(C_6F_5)_3$  und anschließendem H/F-Austausch mittels  $Me_2SiHCl$  gebildet wird (Schema 1.9). Diese Verbindung spaltet ab 100 °C Wasserstoff ab, was zu der gefärbten Verbindung  $(Mes)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$  führt.



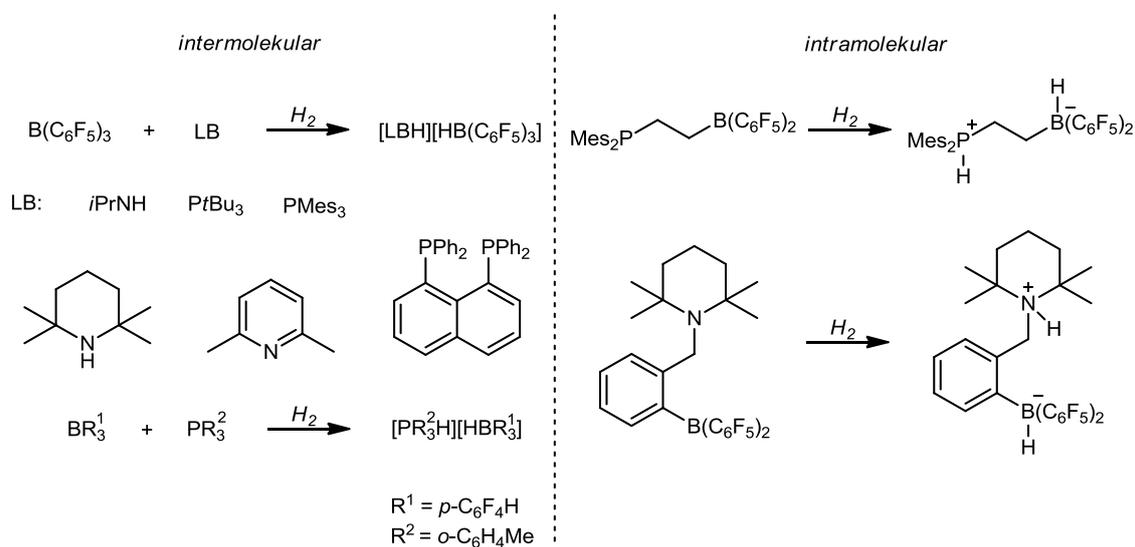
**Schema 1.9:** Synthese der Verbindung  $(Mes)_2PH(C_6F_4)BH(C_6F_5)_2$  durch Umsetzung von  $Mes_2PH$  mit  $B(C_6F_5)_3$  und anschließendem H/F-Austausch mittels  $Me_2SiHCl$ . Das Reaktionsprodukt spaltet ab 100 °C  $H_2$  unter Ausbildung des ersten bekannten intramolekularen FLP  $(Mes)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$  ab. Die  $H_2$ -Aktivierung führt bei 25 °C wieder zu dem ursprünglichen Zwitterion.

Die Rückreaktion zur ursprünglichen Ausgangsverbindung erfolgt innerhalb weniger Minuten bei 25 °C unter  $H_2$ -Atmosphäre und stellte somit die erste metallfreie reversible  $H_2$ -Aktivierung dar.<sup>77</sup>

<sup>76</sup> H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–329.

<sup>77</sup> G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.

In den folgenden Jahren konnten neben weiteren intramolekularen Systemen, auch kommerziell leichter zugängliche intermolekulare Systeme für die H<sub>2</sub>-Aktivierung bereitgestellt werden, was zu einer rasanten Entwicklung in diesem Forschungsgebiet führte (Schema 1.10).<sup>78</sup>



**Schema 1.10:** Ausgewählte Beispiele intermolekularer (links) und intramolekularer FLPs (rechts). Die intermolekularen FLPs basieren überwiegend auf der Lewis-Säure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und der Variation der entsprechenden Lewis-Base. Es wurden aber auch Systeme mit veränderter Lewis-Säure untersucht, mit denen ebenfalls H<sub>2</sub>-Aktivierungen möglich waren. Demgegenüber gibt es neben dem von Stephan gezeigten System lediglich zwei weitere intramolekulare FLPs, die eine H<sub>2</sub>-Aktivierung ermöglichen können.

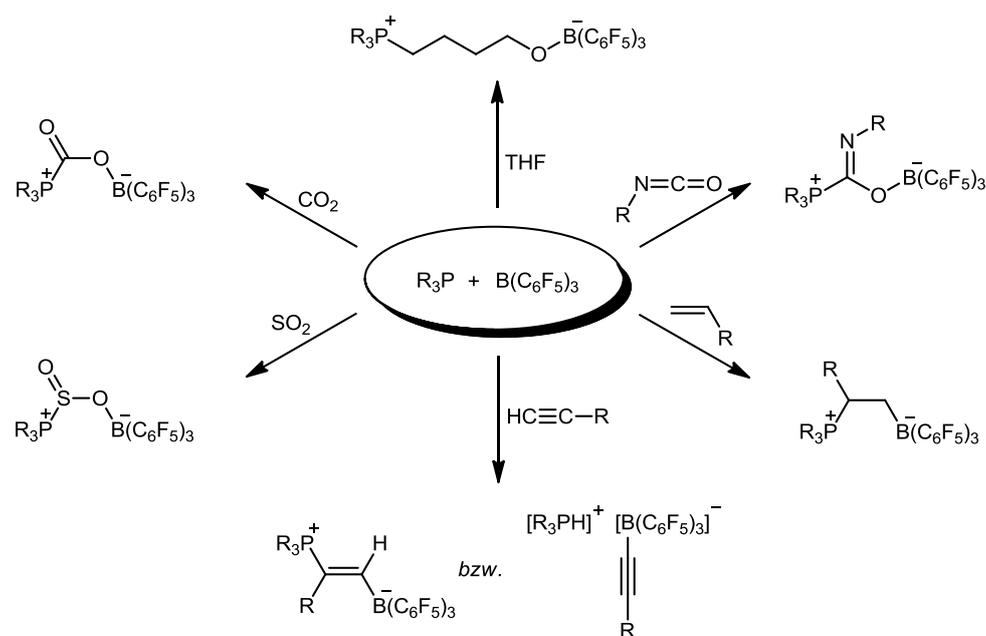
Der Mechanismus der H<sub>2</sub>-Aktivierung durch FLPs wurde in den letzten Jahren in theoretischen Arbeiten, basierend auf den Systemen *Pt*Bu<sub>3</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und (Mes)<sub>2</sub>P–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kontrovers diskutiert. Pápai *et al.* identifizierten zunächst eine schwache Wechselwirkung innerhalb des FLPs, die zu einem Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche führt, wobei die recht flache Potentialkurve eine hohe Flexibilität des Komplexes ermöglicht, was zu einer leichten Einlagerung des H<sub>2</sub>-Moleküls zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base führt.<sup>79</sup> Im Übergangszustand mit nahezu linearer P–H–H–B-Anordnung erfolgt die Schwächung der H<sub>2</sub>-Bindung durch Elektronentransfer-Prozesse zwischen Base, H<sub>2</sub> und Säure (push-pull). Die Spaltung der H–H-Bindung wird hier als geschwindigkeitsbestimmender Schritt postuliert.

<sup>78</sup> a) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881; b) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074; c) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092; d) P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654–7657; e) H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966–5968; f) V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117–14119; g) S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476–3477; h) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53.

<sup>79</sup> T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469–2472.

Grimme *et al.* sehen diesen Mechanismus als fehlerhaft an, da intramolekulare Wechselwirkungen und das daraus resultierende elektrische Feld zwischen Donor- und Akzeptoratom nicht ausreichend berücksichtigt werden.<sup>80</sup> Zudem postulieren sie eine nichtlineare P–H–H–B-Anordnung im Übergangszustand, in der H<sub>2</sub> bedingt durch die Polarisation im elektrischen Feld nahezu barrierefrei dissoziiert und daraus folgend die Einlagerung des H<sub>2</sub>-Moleküls in das aktive Zentrum des FLPs als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen wird.

Das Konzept der Aktivierung von Molekülen durch den Einsatz von FLPs beschränkt sich nicht nur auf die reversible H<sub>2</sub>-Aktivierung. Der Erhalt der für Lewis-Säure und -Base charakteristischen Reaktivitäten innerhalb eines FLPs, die mitunter dann auch kooperativ wirken können, liefert ein hohes Potential für die Aktivierung verschiedenster Verbindungen, das in den letzten Jahren zunehmend erforscht wurde (Schema 1.11).



**Schema 1.11:** Aktivierung kleiner Moleküle durch intermolekulare FLPs. Die Aktivierung kleiner Moleküle mittels FLPs ist nicht nur auf H<sub>2</sub> beschränkt. Zahlreiche Moleküle erfahren durch geeignete FLPs eine Bindungsaktivierung. Neben einer großen Zahl an organischen Verbindungen ist auch die Aktivierung der thermodynamisch stabilen Verbindungen CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> möglich.

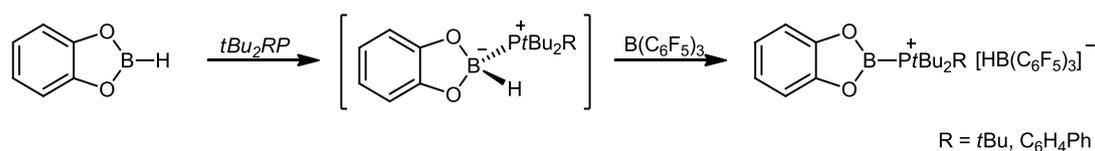
Besonders interessant erscheint hier die Aktivierung der thermodynamisch stabilen Verbindung CO<sub>2</sub>, die bislang nur mittels Übergangsmetallkatalysatoren unter erhöhten Temperaturen möglich war.<sup>81</sup> So findet die Aktivierung von CO<sub>2</sub> mit dem FLP PtBu<sub>3</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bereits bei

<sup>80</sup> S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402–1405; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444–1447.

<sup>81</sup> C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773.

Raumtemperatur statt. Eine analoge Reaktion konnte auch bei der Umsetzung mit Schwefeldioxid beobachtet werden.<sup>82</sup> FLPs finden auch im Bereich der Kohlenstoffchemie vermehrt Anwendung. Neben der beobachteten Ringöffnung von THF,<sup>83</sup> dienen sie auch hier der Aktivierung von in der Regel ungesättigten Verbindungen, wie Alkenen,<sup>84</sup> Alkinen,<sup>85</sup> Isocyanaten und Aldehyden. Alle Reaktionen verlaufen dabei in der Regel unter milden Bedingungen ab, was zusätzlich die Substratverträglichkeit erhöht.

Neben der Aktivierung kleiner Moleküle vermögen FLPs auch die Aktivierung von Bor-Wasserstoff-Bindungen, wie erstmals von Stephan *et al.* im Jahr 2008 an Catecholboran gezeigt werden konnte (Schema 1.12). Die Lewis-Base begünstigt wahrscheinlich durch Koordination an das elektrophile Borzentrum des Catecholborans die Schwächung der Bor-Wasserstoff-Bindung. Die sich anschließende Hydridabspaltung führt zu dem entsprechenden Borylphosphoniumkation.<sup>86</sup>



**Schema 1.12:** Aktivierung der B–H-Bindung in Catecholboran durch den Einsatz des intermolekularen FLPs B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/*t*Bu<sub>2</sub>RP (R = *t*Bu, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Ph). Die Umsetzung führt zum Borylphosphoniumkation [CatB–PR*t*Bu<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Die durch FLPs induzierte Spaltung der B–H-Bindung in Boranen unter gleichzeitiger Stabilisierung des stark elektrophilen Boratoms scheint eine vielversprechende Möglichkeit für die Erzeugung von reaktiven kationischen Borverbindungen zu sein, welche zur Knüpfung neuer Element-Element-Bindungen prädestiniert sein sollten. Die folgende Arbeit beschäftigt sich auf Basis von doppeltbasenstabilisierten Diboran(6)- und Diboran(4)-Verbindungen intensiv mit der Thematik der B–H-Aktivierung mittels FLPs, wobei sich die Notwendigkeit des Einsatzes eines frustrierten Lewis-Paars als nicht zwingend herausstellen wird.

<sup>82</sup> M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213–219.

<sup>83</sup> G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 478–480.

<sup>84</sup> J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968–4971; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056–5059.

<sup>85</sup> M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396–8397.

<sup>86</sup> M. A. Dureen, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 4303–4305.

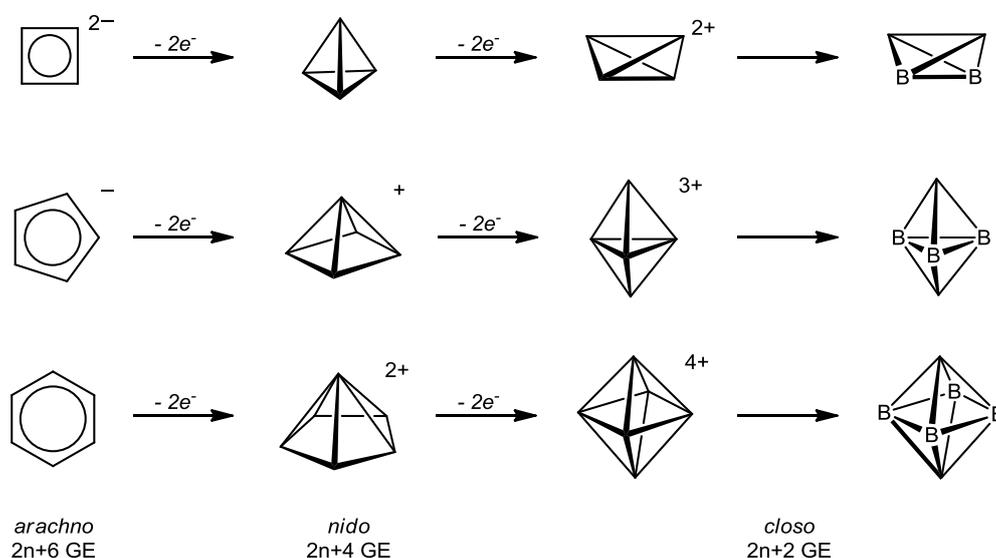
## 1.5 Borcluster

Höhere Borane, sowie die verwandten Carborane mit einer Gerüstatomzahl von  $n > 3$ , besitzen in Folge ihres Elektronendefizits nicht klassische Bindungssituationen, die zu komplexen Strukturen basierend auf höhersymmetrischen Trigonpolyedern führen. Vor allem die kleinen Clustersysteme mit  $n = 3, 4$  stehen durch ihre Analogie zu aromatischen Ringsystemen des Kohlenstoffs im Interesse der Forschung. Im Hinblick auf die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen soll dieses Kapitel einen kleinen Einblick in die Chemie und die Struktur von borhaltigen Vierringsystemen geben.

In der Hauptgruppenchemie gibt es nur wenige Beispiele für Moleküle, die mit einer  $D_{4h}$ -Symmetrie eine ideale quadratische Gerüststruktur einnehmen. Selbst die aromatische Verbindung  $C_4H_4^{2+}$  und die dazu isoelektronischen Verbindungen  $C_2B_2H_4$  und  $B_4H_4^{2-}$  mit jeweils 10 GE (8  $\sigma$ -GE, 2  $\pi$ -GE) bevorzugen entgegen der Hückel-Regel ( $4n+2$ ) eine gefaltete Struktur.<sup>87</sup> Die Faltung dieser Verbindungen resultiert aus dem Bestreben das vorhandene Elektronendefizit zu kompensieren. So führt die schrittweise Entfernung von jeweils zwei Elektronen aus den planaren aromatischen Systemen  $C_5H_5^-$  beziehungsweise  $C_6H_6$  mit elektronenpräzisen Bindungen zu einer Geometrieänderung in Folge des Bestrebens den nun herrschenden Elektronenmangel durch nicht-klassische Mehrzentrenbindungen ausgleichen zu wollen (Schema 1.13). Die Zwei-Elektronen-Oxidation aus dem elektronenreichen Aromaten  $C_4H_4^{2-}$  (GEZ = 14) führt dagegen zu  $C_4H_4$  (GEZ = 12) mit elektronenpräzisen Bindungen, für das sowohl die planare Struktur mit vier  $2c,2e$ - $\sigma$ -Bindungen und zwei  $2c,2e$ - $\pi$ -Bindungen, als auch die tetraedrische Struktur mit sechs  $2c,2e$ -Bindungen möglich ist. Mit der weiteren Entfernung zweier Elektronen zu  $C_4H_4^{2+}$  (GEZ = 10) erhält man auch hier eine Elektronenmangelverbindung. Die daraus resultierende Faltung der  $C_4$ -Einheit erhöht die Wechselwirkungen zwischen den transannularen Atomen und führt zu einer Rehybridisierung der Gerüstatome, wodurch die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen begünstigt wird. Die formale Substitution der Kohlenstoffatome durch Boratome führt unter Verringerung der Ladung zu den isoelektronischen Carboranen  $C_2B_2H_4$  und Boranen  $B_4H_4^{2-}$ , die sich in ihren Strukturen entsprechen. Die Rehybridisierung der Gerüstatome als Folge der Abwinklung des planaren Rings, führt zu einem höheren  $s$ -Anteil der beteiligten Orbitale, was eine günstigere 1,3-Überlappung auf Kosten der 1,2-Überlappung ermöglicht. Folglich setzt sich die neue Bindung aus einer

<sup>87</sup> a) K. Krogh-Jespersen, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4301–4302; b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J.D. Dill, J.A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594; c) M. J. S. Dewar, M. L. McKlee, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1569–1581.

Mischung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungsanteilen zusammen, die für die mitunter außergewöhnlich hohe Stabilität dieser Verbindungsklassen verantwortlich ist.

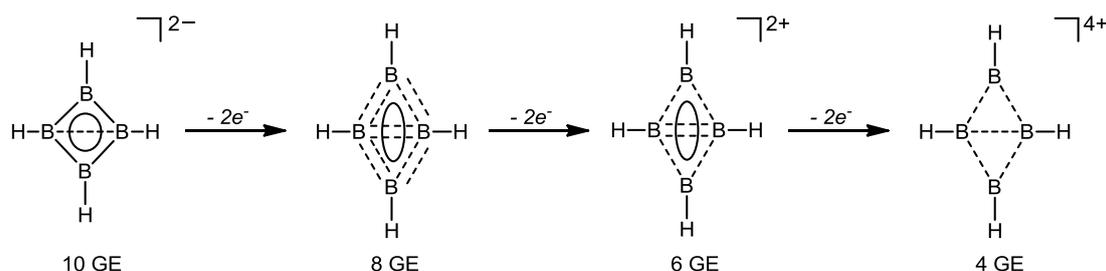


**Schema 1.13:** Ableitung dreidimensionaler Borane und Carborane mit Elektronendefizit aus den elektronenreichen ( $C_4H_4^{2-}$  und  $C_5H_5^-$ ) und elektronenpräzisen ( $C_6H_6$ ) Aromaten. Durch die formale Entfernung der zur Verfügung stehenden Gerüstelektronen kommt es zu einer Faltung der planaren Strukturen hin zu dreidimensionalen Strukturmotiven und der Ausbildung von Mehrzentrenbindungen. Die Verbindungslinien in den elektronenarmen Clustern zeigen die Konnektivität zwischen den Atomen und entsprechen nicht elektronenpräzisen Bindungen. Die Isolobalanalogie von  $CH_2^-$ - und  $BH^-$ -Gruppe führt zur Ladungsverringerung beim Austausch der  $CH_2$ -Gruppe gegen eine  $BH$ -Gruppe.

Quantenchemische Untersuchungen zeigten zudem, dass die Faltung des  $C_4$ -Gerüsts durch die gebundenen Substituenten beeinflusst wird. Während das Cyclobutadien-Dikation  $C_4H_4^{2+}$  und dessen Derivat Tetramethylcyclobutadien-Dikation  $C_4(CH_3)_4^{2+}$  eine gewinkelte  $C_4$ -Einheit besitzen, weist das Tetrafluorocyclobutadien-Dikation  $C_4F_4^{2+}$  eine planare  $C_4$ -Einheit auf.<sup>87,88</sup>

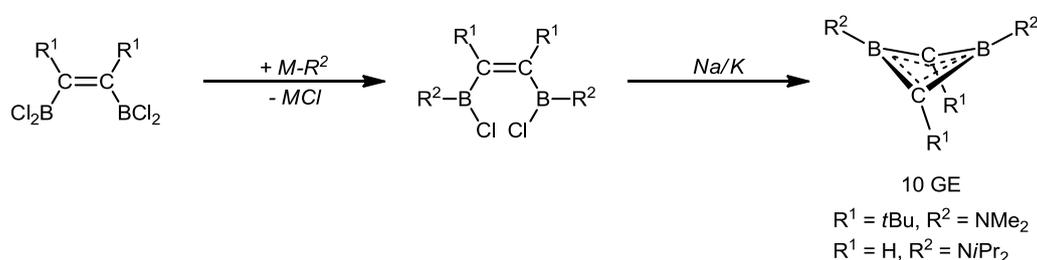
Die Zahl präparativ zugänglicher Verbindungen mit rhombischem  $B_4$ - beziehungsweise  $C_2B_2$ -Gerüst ist überschaubar. Dennoch weisen die wenigen bekannten Verbindungen, die sich zusätzlich noch in der Zahl ihrer Gerüstelektronen unterscheiden in der Regel eine außergewöhnlich hohe Stabilität auf. Auf einige ausgewählte Verbindungen soll im Folgenden etwas näher eingegangen werden. Dabei sollen die Verbindungen systematisch ihrer Gerüstelektronenzahl eingeteilt werden (Schema 1.14).

<sup>88</sup> M. Bremer, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1147–1148.



**Schema 1.14:** Lewis-Strukturen von  $[B_4H_4]^z$ -Verbindungen ( $z = -2, 0, 2, 4$ ) mit der jeweils zugehörigen Anzahl an Gerüstelektronen (GE). Durchgezogene Linien entsprechen elektronenpräzisen (2c,2e)-Bindungen, gestrichelte Linien Mehrzentren- $\sigma$ -Bindungen und durchgezogene Kreise / Ellipsen Mehrzentren- $\pi$ -Bindungen.

Von der bereits oben angesprochenen Verbindung  $B_4H_4^{2-}$  (GEZ = 10) sind keine experimentell zugänglichen Derivate bekannt. Dagegen konnten Siebert *et al.* mit  $[\{C(tBu)\}_2\{B(NMe_2)_2\}_2]$  und  $[(CH)_2\{B(NiPr_2)_2\}_2]$  Derivate des isoelektronischen 1,3-Dihydro-1,3-diborets  $C_2B_2H_4$  synthetisieren und charakterisieren (Schema 1.15).<sup>89,90</sup> Beide Verbindungen besitzen eine gefaltete  $C_2B_2$ -Einheit, die mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurden. Die Faltung des Moleküls bewirkt eine Verkleinerung des Abstands der transannularen Kohlenstoffatome auf 1.81 Å, wodurch die 1,3-Überlappung begünstigt wird. Die 10 Gerüstelektronen verteilen sich auf vier 2c,2e-B-C-Bindungen und eine 4c,2e- $\pi$ -Bindung, mit der eine Verkürzung der B-C-Bindungen einhergeht.



**Schema 1.15:** Synthese der zu  $B_4H_4^{2-}$  isoelektronischen Carborane  $[\{C(tBu)\}_2\{B(NMe_2)_2\}_2]$  und  $[(CH)_2\{B(NiPr_2)_2\}_2]$  durch Enthalogenerung der entsprechenden Bis(chloroboryl)-olefin-Derivate mit Na/K-Legierung. Die Zahl der Gerüstelektronen (GE) ist ebenfalls angegeben.

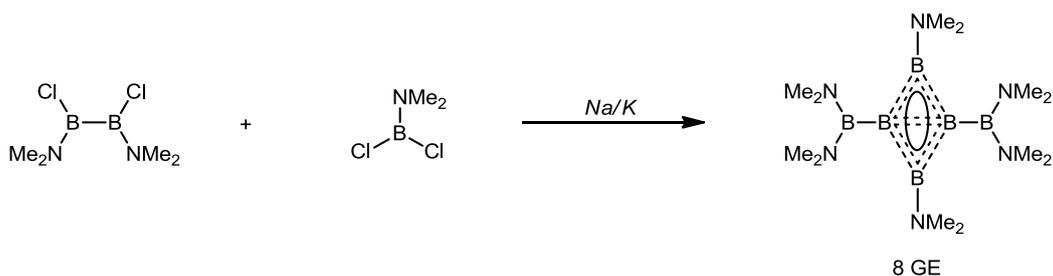
Die formale Zwei-Elektronen-Oxidation von  $B_4H_4^{2-}$  führt zu dem neutralen Tetraboran(4)  $B_4H_4$  (GEZ = 8), für das Siebert *et al.* mit dem bicyclo-Tetraboran(4)  $[B(NMe_2)_2]_2[B\{B(NMe_2)_2\}]_2$  ein entsprechendes Derivat synthetisieren konnten (Schema 1.16).<sup>91</sup> Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von  $(Me_2N)_2B_2Cl_2$  und  $Me_2NBCl_2$  mit einer Na/K-Legierung. Das Molekül besitzt eine planare rhombische  $B_4$ -Einheit ( $D_{2h}$ ), die

<sup>89</sup> M. Hildebrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 371–372; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 371–372.

<sup>90</sup> H. Irgartinger, J. Hauck, W. Siebert, M. Hildebrand, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 1621–1624.

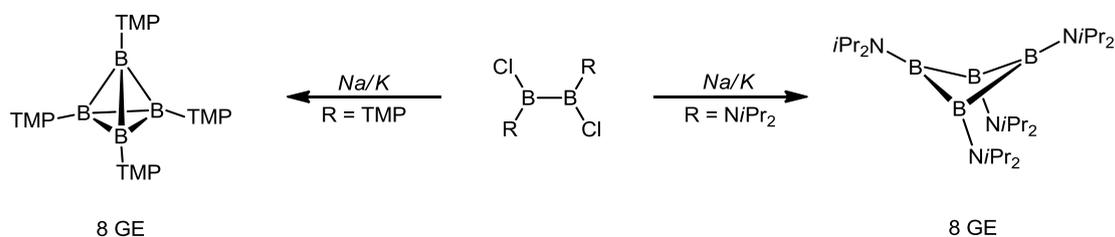
<sup>91</sup> A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1529–1532; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1600–1602.

mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Quantenchemische Untersuchungen bestätigten, die  $D_{2h}$ -symmetrische Struktur als energetisch günstigste Anordnung gegenüber den  $T_d$ - und  $D_{4h}$ -symmetrischen Isomeren. Die Verzerrung der Symmetrie von  $D_{4h}$  nach  $D_{2h}$  führt dabei zu einer Verkürzung des Abstandes der beiden transannularen Boratome auf 1.633(2) Å und folglich zu einer stabilisierenden 1,3-Wechselwirkung. Die acht zur Verfügung stehenden Elektronen verteilen sich auf zwei  $3c,2e$ -Bindungen, eine  $4c,2e-\pi$ -Bindung und eine  $4c,2e-\sigma$ -Bindung. Letztere weist dabei bindenden Charakter entlang der äußeren Kanten und zugleich antibindenden Charakter entlang der kurzen Diagonale des  $B_4$ -Rings auf.



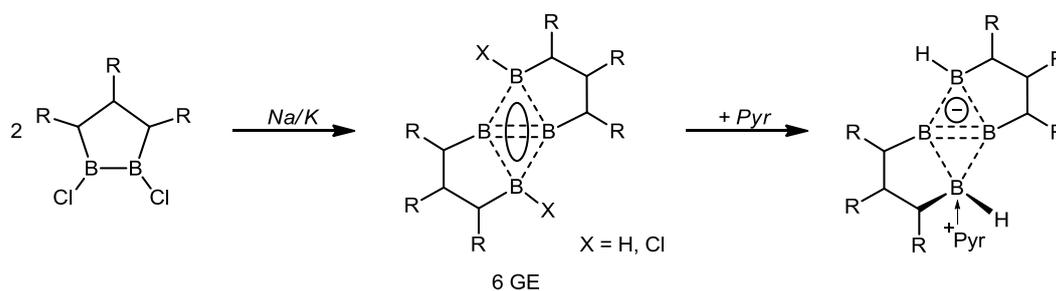
**Schema 1.16:** Synthese des zu  $B_4H_4$  isoelektronischen bicyclo-Tetraborans(4)  $[B(NMe_2)]_2[B\{B(NMe_2)_2\}]_2$  aus dem Diboran(4)  $(Me_2N)_2B_2Cl_2$  und  $Me_2NBCl_2$  mittels Na/K-Legierung. Die Zahl der Gerüstelektronen (GE) ist ebenfalls angegeben.

Die selbe Arbeitsgruppe konnte mit der Enthalogenerierung der Diboran(4)-Verbindungen  $B_2R_2Cl_2$  ( $R = NiPr_2$ , TMP) mittels einer Na/K-Legierung zwei weitere Derivate des neutralen Tetraborans(4)  $B_4H_4$  synthetisieren (Schema 1.17). Interessanterweise besitzen die beiden Reaktionsprodukte unterschiedliche Gerüststrukturen, was auf die sterischen Ansprüche der gebundenen Substituenten zurückgeführt werden konnte. Während das Tetraboran(4)  $B_4(NiPr)_4$  ein gefaltetes  $B_4$ -Gerüst ( $D_{2d}$ ) mit nahezu identischen B–B-Abständen von 1.710(3) und 1.711(3) Å besitzt, zeigt das Tetraboran(4)  $B_4(TMP)_4$  eine Tetraederstruktur ( $T_d$ ) mit jeweils zwei kurzen (1.695 und 1.701(7) Å) und zwei langen (1.752 und 1.765(5) Å) B–B-Abständen.<sup>38</sup>



**Schema 1.17:** Synthese der zu  $B_4H_4$  isoelektronischen Verbindungen  $B_4R_4$  ( $R = TMP$ ,  $NiPr_2$ ) durch Enthalogenerierung der entsprechenden Diboran(4)-Verbindungen mit Na/K-Legierung. Während das Tetraboran(4)  $B_4(TMP)_4$  eine Tetraederstruktur ( $T_d$ ) einnimmt, besitzt das Tetraboran  $B_4(NiPr)_4$  ein gefaltetes  $B_4$ -Gerüst ( $D_{2d}$ ). Die Zahl der Gerüstelektronen (GE) ist ebenfalls angegeben.

Die weitere Entfernung von zwei Elektronen aus  $B_4H_4$  führt zu dem dikationischen Tetraboran(4)  $B_4H_4^{2+}$  (GEZ = 6). Die sechs Gerüstelektronen verteilen sich hier auf zwei  $3c,2e$ -Bindungen und eine  $4c,2e-\pi$ -Bindung. Das Fehlen der in  $B_4H_4$  vorhandenen  $4c,2e-\sigma$ -Bindung führt zu einer deutlichen Verkürzung des transannularen B–B-Abstands von 1.60 Å auf 1.50 Å und zu einer Aufweitung der B–B-Bindungen entlang der äußeren Kanten von 1.61 Å auf 1.75 Å.<sup>91</sup> Während das Tetraboran(4)  $B_4H_4^{2+}$  und entsprechende Derivate nicht bekannt sind, konnten Berndt *et al.* das analoge Tetraboran(6) (GEZ = 6) herstellen und dessen Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufklären (Schema 1.18).<sup>92,93</sup> Im rhombischen  $B_4$ -Gerüst des Tetraborans(6) sind alle Boratome vierfach-koordiniert und besitzen jeweils ein zur Bindungsebene orthogonal stehendes  $p$ -Orbital, das die Ausbildung der  $4c,2e-\pi$ -Bindung ermöglicht. Die restlichen vier Elektronen verteilen sich auf zwei  $3c,2e$ -Bindungen. Das Tetraboran(6) bildet unter Anwesenheit einer Lewis-Base (z.B. Pyridin) das einfache Basenaddukt aus, wodurch die  $4c,2e-\pi$ -Bindung in eine  $3c,2e-\pi$ -Bindung überführt wird. Die Addition eines weiteren Pyridinmoleküls ist dann nicht mehr möglich, da dies mit dem Verlust der Aromatizität einhergehen würde.



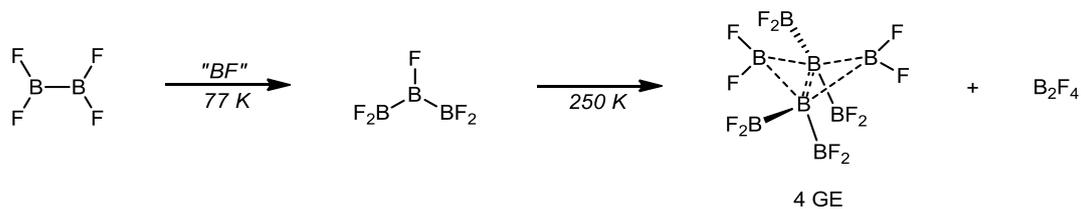
**Schema 1.18:** Synthese der zu  $B_4H_4^{2+}$  isoelektronischen Tetraborane(6)  $(C_3H_3R_3)_2B_4X_2$  ( $R = SiMe_3$ ;  $X = H, Cl$ ) durch Enthalo-genierung des Dichlorotetraborans(6) mit Na/K-Legierung. Die Substitution der Chloro-substituenten in  $(C_3H_3R_3)_2B_4Cl_2$  erfolgt durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $NaBEt_3H$ . Selbst bei einem Überschuss an Pyridin addiert sich lediglich ein Pyridinmolekül an das Tetraboran(6)  $(C_3H_3R_3)_2B_4H_2$ . Die Zahl der Gerüstelektronen (GE) ist ebenfalls angegeben.

$B_4H_4^{4+}$  (GEZ = 4) bildet das Schlusslicht in der Reihe der Tetraboran(4)-Verbindungen, die durch sukzessive Zwei-Elektronen-Oxidation erreicht werden können. Im Vorgriff auf die, in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse, scheint das Tetraboran(4)  $B_4H_4^{4+}$  schon auf Grundlage von quantenchemischen Untersuchungen nicht stabil zu sein, wohingegen das Tetraboran(8)  $B_4(BF_2)_4F_4$  (GEZ = 4) mit gefaltetem  $B_4$ -Ring synthetisiert werden konnte (Sche-

<sup>92</sup> C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1526–1529; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597–1599.

<sup>93</sup> C. Präsang, A. Młodzianowska, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, A. Berndt, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1175–1182.

ma 1.19).<sup>94</sup> Die vier Gerüstelektronen verteilen sich auf zwei 3c,2e-Bindungen mit einem transannularen B–B-Abstand entlang der kurzen Diagonalen von 1.667(6) Å.

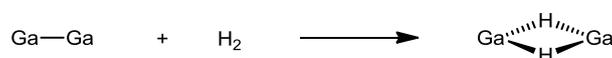


**Schema 1.19:** Synthese des zu  $B_4H_4^{4+}$  isoelektronischen Tetraborans(8)  $B_4(BF_2)_4F_4$  durch Tieftemperatur-Zersetzung von  $(BF_2)_2BF$ . Die Zahl der Gerüstelektronen (GE) ist ebenfalls angegeben.

<sup>94</sup> J. A. J. Pardoe, N. C. Norman, P. L. Timms, S. Parsons, I. Mackie, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 571–573; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 591–593.

## 1.6 Chemie basenstabilisierter Diborane

Die Arbeitsgruppe Himmel beschäftigt sich seit 2007 mit der Chemie von guanidinatstabilisierten Diboranen. Erste Arbeiten zielten darauf ab, diese Systeme für eine reversible Wasserstoffspeicherung zugänglich zu machen. Die Verwendung von Boranen als Wasserstoffspeichersysteme scheint aus konzeptionellen Gesichtspunkten optimal zu sein. Nach dem von Linus Pauling aufgestellten Konzept der Elektronegativität sollte die Reaktionsenthalpie zwischen den Verbindungen  $E_2$  und  $H_2$  gering sein, sofern die Elemente E und H vergleichbare Elektronegativitätswerte besitzen. Ist die Aktivierungsbarriere für den Prozess günstig, besteht die Möglichkeit der reversiblen Reaktionsführung, was die Verbindung  $E_2$  zu einem potentiellen Wasserstoffspeichersystem macht. Ein Blick auf die Elektronegativitätswerte ausgewählter Hauptgruppenelemente wie Bor (2.04), Phosphor (2.19), Arsen (2.18) und Gallium (1.81) zeigt deren Potential für diesen Anwendungsbereich. In Matrixexperimenten konnte schließlich die Aktivierung von  $H_2$  durch das Galliumdimer  $Ga_2$  beobachtet werden (Schema 1.20), dessen geringe Aktivierungsbarriere konnte sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Rechnungen auf einen für diese Anwendung günstigen Wert von etwa  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt werden.<sup>95</sup>

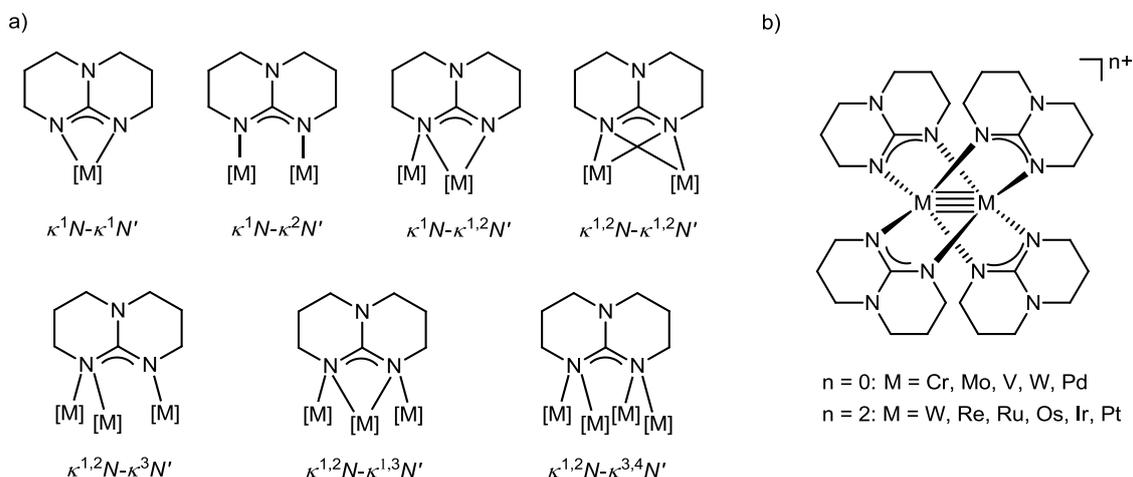


**Schema 1.20:**  $H_2$ -Aktivierung durch das Galliumdimer  $Ga_2$ . Das Reaktionsprodukt wurde in einer Argonmatrix bei 12 K gebildet und durch H/D-Experimente mittels IR-Spektroskopie bestätigt.<sup>95</sup>

Da der Umgang mit den in der Regel instabilen Galliumverbindungen allerdings einen großen experimentellen Aufwand erfordert, wurde der Blick auf die leichter handhabbaren Borverbindungen gerichtet, mit dem Ziel Diborane in niedrigen Oxidationsstufen und mit elektronpräzisen Bor-Bor-Bindungen zu erhalten. Durch den Einsatz verbrückender Substituenten sollten die beiden Borzentren von Beginn an in geeignete Position zueinander gebracht werden, um die optimalen Voraussetzungen für eine möglichst barrierefreie Dehydrierung zu schaffen. Als Substituent wurde das bizyklische Guanidin 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH) gewählt, welches in seiner anionischen Form (hpp<sup>-</sup>) als starke Lewis-Base die Borzentren optimal stabilisieren und zugleich als verbrückender Ligand die beiden Boratome in räumliche Nähe zueinander bringen sollte. Durch seine Fähigkeit Metalle in teilweise hohen Oxidationsstufen und über verschiedene Koordinationsmodi zu stabi-

<sup>95</sup> a) H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448–4457; b) H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 796–799; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 829–832; c) A. Köhn, H.-J. Himmel, B. Gaertner, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3909–3919.

lisieren,<sup>96</sup> spielt hppH in seiner anionischen Form (hpp<sup>-</sup>) vor allem für die Synthese von außergewöhnlichen Übergangsmetallkomplexen, wie M<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub> (M = Cr, Mo, V, W, Pd),<sup>97</sup> und M<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (M = W, Re, Ru, Os, Ir, Pt)<sup>98</sup> mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen eine entscheidende Rolle (Abbildung 1.7).



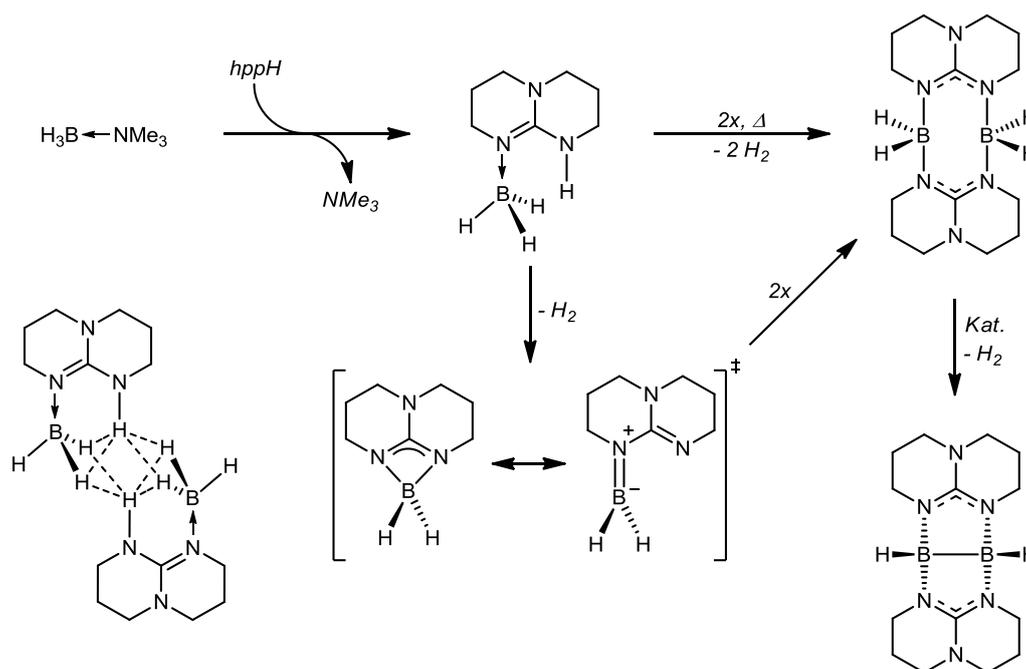
**Abbildung 1.7:** a) Bekannte Koordinationsmodi für das hpp<sup>-</sup>-Anion. b) Strukturell bekannte neutrale und dikationische Komplexe mit verbrückenden hpp<sup>-</sup>-Liganden und Metall-Metall-Vierfachbindungen.

Durch Umsetzung des Aminborans H<sub>3</sub>B←NMe<sub>3</sub> mit hppH erhält man das Lewis-Säure-Base-Addukt H<sub>3</sub>B←hppH, welches mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Durch die räumliche Nähe der BH<sub>3</sub>-Gruppe zu dem N-gebundenen Wasserstoffatom kommt es zwischen den partiell negativ/positiv geladenen H-Atomen neben zwei intramolekularen H–H-Wechselwirkungen auch zu zwei intermolekularen H–H-Wechselwirkungen, die für die energetisch günstige Aktivierungsbarriere der sich anschließenden Wasserstoffabspaltung verantwortlich sind (Schema 1.21).

<sup>96</sup> M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 3659–3676.

<sup>97</sup> a) F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179–184; b) F. A. Cotton, N. E. Gruhn, J. Gu, P. Huang, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, L. O. Van Dorn, C. C. Wilkinson, *Science* **2002**, *298*, 1971–1974; c) M. H. Chisholm, J. Gallucci, C. M. Hadad, J. C. Huffman, P. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16040–16049; d) F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13280–13281.

<sup>98</sup> a) F. A. Cotton, J. P. Donahue, N. E. Gruhn, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, D. J. Timmons, L. O. Van Dorn, D. Villagrán, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 201–213; b) F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3741–3745; c) J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, *Dalton Trans.* **2003**, 1218–1219; d) 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; e) J. L. Bear, Y. Li, B. Han, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1395–1398; f) F. A. Cotton, C. A. Murillo, J. H. Reibenspies, D. Villagrán, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8373–8378; g) R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. P. Donahue, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2581–2584; h) F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, C. A. Murillo, A. C. Stowe, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670–672; i) F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Chem. Commun.* **1999**, 1427–1428.



**Schema 1.21:** Synthese des Diborans(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  durch Dehydrierung des aus  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NMe}_3$  und  $\text{hppH}$  gebildeten Lewis-Addukts  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{hppH}$ . Für die Dehydrierung wurde ein intramolekularer  $\text{H}_2$ -Eliminierungs-Mechanismus ausgehend von  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{hppH}$  postuliert, der über ein Dien-ähnliches Intermediat mit anschließender  $[4+4]$ -Cycloaddition zu  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  verläuft. Durch Kristallstrukturanalyse von  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{hppH}$  konnten neben intermolekularen auch intramolekulare  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen (gestrichelte Linien) beobachtet werden. Die Dehydrokupplung von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  zu dem Diboran(4)  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit elektronenpräziser  $\text{B}\cdots\text{B}$ -Einfachbindung verläuft nur unter Anwesenheit geeigneter Katalysatoren.

Unter höheren Temperaturen erfolgt die Dehydrierung der Verbindung  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{hppH}$ , für deren Mechanismus die intramolekulare  $\text{H}_2$ -Eliminierung zu einem Dien-ähnlichen Intermediat mit anschließender Dimerisierung in einer  $[4+4]$ -Cycloaddition zu dem Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  postuliert wurde. Die sich anschließende Dehydrokupplungsreaktion zum Diboran(4)  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  verläuft bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  und ist besonders effizient unter der Anwesenheit von Gruppe-9-Präkatalysatoren in der Oxidationsstufe +I, wie  $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$  (cod = Cyclooctadienyl) oder  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (Schema 1.21).<sup>41</sup> Weiterführende mechanistische Studien zeigten, dass bei der Dehydrokupplung neben vorwiegend heterogenen, auch homogene Prozesse eine entscheidende Rolle spielen, wobei Teile der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  für die Bildung des aktiven Katalysators in der Anlaufphase der Reaktion verantwortlich sind.<sup>99</sup> Während  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  eine sesselförmige Konformation einnimmt, besitzt  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  eine dachförmige Konformation mit einer  $\text{B}\cdots\text{B}$ -Bindungslänge von  $1.772(3)\text{ \AA}$ , die im Bereich typischer  $\text{B}\cdots\text{B}$ -Einfachbindungen liegt (vgl.  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$   $1.762(1)\text{ \AA}$  und  $\text{B}_2(\text{OMe})_4$   $1.720(6)\text{ \AA}$ ).<sup>100</sup> Die Wahl des verbrückenden Guanidinats ist für die Thermodynamik der  $\text{H}_2$ -Eliminierung und somit für die Reversibilität der Dehydrokupplungsreaktion entscheidend. Quantenchemi-

<sup>99</sup> A. Wagner, S. Littens, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12514–21527.

<sup>100</sup> P. T. Brain, A. J. Downs, P. Maccallum, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. A. Forsyth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1195–1200.

sche Untersuchungen zu den Modellsystemen  $[\text{HB}(\text{guanidinat})]_2 / [\text{H}_2\text{B}(\text{guanidinat})]_2$  (guanidinat = tbu (6,7), hpp (6,6), tbd (5,7), tbn (5,6) und tbo (5,5)) zeigten, dass die Hydrierung des Diborans(4) zum analogen Diboran(6) mit steigendem N-C-N-Winkel des verbrückenden Guanidinats zunehmend exergon wird. Für die Hydrierung von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  wurde ein günstiger Wert von  $\Delta_R G^0 = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$  vorhergesagt, wodurch die Addition von  $\text{H}_2$  an die Diboran(4)-Verbindung möglich sein sollte. Die Berechnungen zeigten zudem, dass auch die Dehydrierung der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  mit  $\Delta_R G^0 = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$  möglich, während die  $\text{H}_2$ -Eliminierung aus  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  aufgrund von zu starken sterischen Spannungen im Zielmolekül nicht möglich sein sollte.<sup>101</sup>

Dass die Ausbildung einer Bor-Bor-Einfachbindung nicht nur zwischen zwei hpp-verbrückten Borzentren, sondern prinzipiell auch zwischen zwei tbn-verbrückten Borzentren möglich ist, konnte mit der Synthese des doppeltbasenstabilisierten Boreniumdikations  $[\{(\text{Me}_2(\text{H})\text{N})\text{B}(\text{tbn})\}_2]^{2+}$  gezeigt werden,<sup>102</sup> dessen Bor-Bor-Bindungslänge mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse auf  $1.801(5) \text{ \AA}$  bestimmt wurde und somit deutlich länger, als in der analogen hpp-Verbindung  $[\{(\text{Me}_2(\text{H})\text{N})\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$  ( $1.746(2) \text{ \AA}$ ) ist.<sup>103</sup> Die längere Bor-Bor-Bindung ist letztlich das Resultat des größeren N-C-N-Winkels der verbrückenden tbn-Substituenten. Analog der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  konnten auch die Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  sowie deren Vorläuferverbindungen  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{Htbn}$  und  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{Htbo}$  synthetisiert und charakterisiert werden. Im Fall der tbn-stabilisierten Verbindungen konnte jeweils die Bildung beider Isomere beobachtet werden. Während  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  eine sesselförmige Konformation einnimmt, besitzen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  eine Boot-Konformation, die in Folge der geringeren sterischen Spannung zu einem größeren Abstand zwischen den beiden Boratomen führt. In Folge dessen nimmt der Abstand zwischen den Boratomen in der Reihenfolge  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  ( $3.065 \text{ \AA}$ )<sup>104</sup>  $<$   $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  ( $3.080(4) \text{ \AA}$ )  $<$   $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  ( $3.313(2) \text{ \AA}$ ) zu. Versuche die Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  thermisch, sowie katalytisch zu Dehydrieren scheiterten, weshalb mit dem Diboran(4)  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  lediglich eine bekannte  $\text{B}^{\text{II}}$ -Verbindung erhalten wurde, deren Chemie im Folgenden ausführlich dargestellt werden soll.

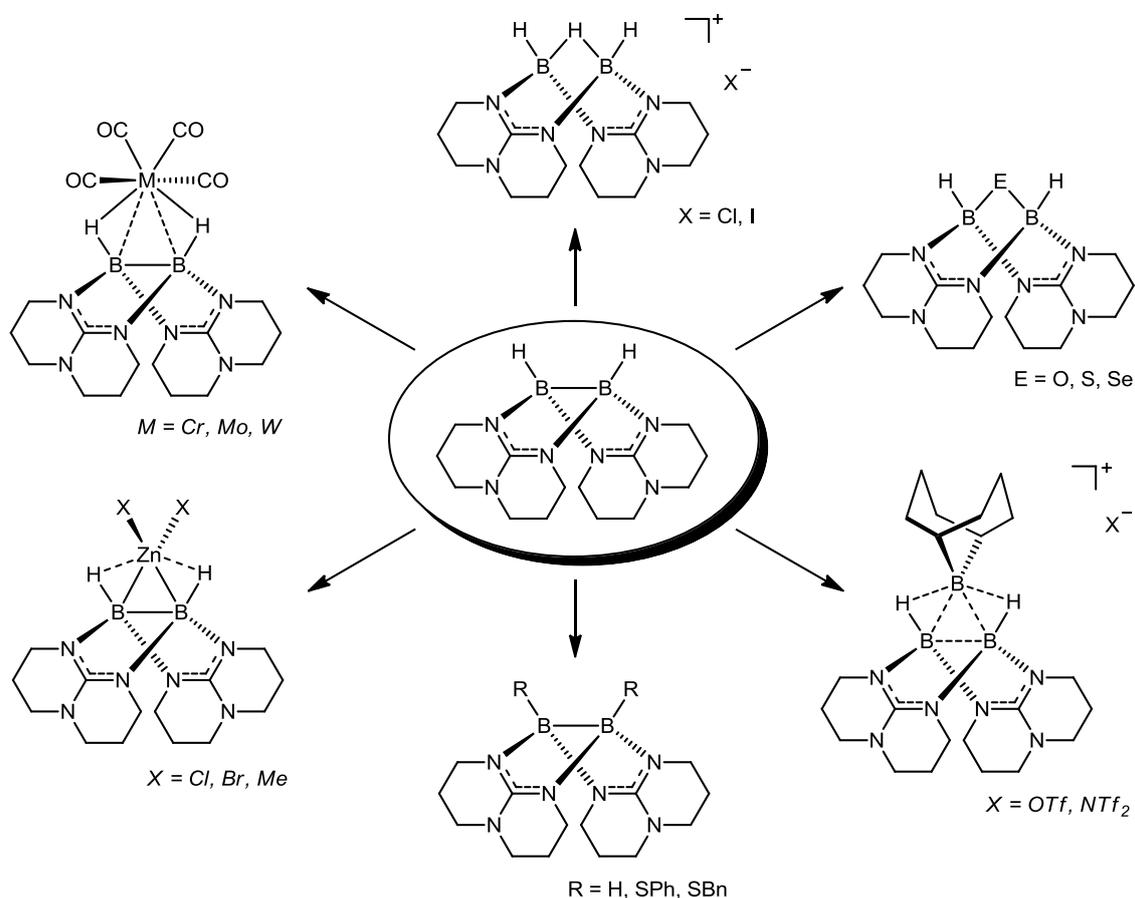
<sup>101</sup> N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.

<sup>102</sup> N. Schulenberg, M. Jäkel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4809–4819.

<sup>103</sup> R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharraya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9110–9113; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9270–9273.

<sup>104</sup> O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482–5493.

Die Kombination aus elektronenpräziser Bor-Bor-Einfachbindung und Boratomen in der Oxidationsstufe +II sorgt für eine außergewöhnliche Reaktivität und vielseitige Chemie der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  (Schema 1.22).



**Schema 1.22:** Übersicht über die Chemie der doppelbasenstabilisierten Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ . Neben der oxidativen Addition der B–B-Bindung durch Protonen oder Elemente der Gruppe 16 führt der Elektronenreichtum der B–B-Einfachbindung zur Addition von Boreniumkationen unter Ausbildung von kationischen  $\text{B}_3$ -Ringsystemen sowie zur Anlagerung von elektrophilen Übergangsmetallfragmenten. Die Substitution der borgebundenen Wasserstoffatome konnte mittels Disulfiden gezeigt werden.

Im Fokus erster Untersuchungen stand hier die oxidative Addition der elektronenreichen Bor-Bor-Einfachbindung durch geeignete Reaktionspartner. Während die Reaktion von aminstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen mit Brønstedt-Säuren wie HCl in der Regel zur Protonierung der Aminosubstituenten<sup>105</sup> und in Folge dessen zum Austausch der borgebundenen Substituenten führt,<sup>106</sup> findet im Fall von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  eine  $\text{B}^{\text{II}}$ -Oxidation unter Bildung des Kations  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  statt. So konnte die Verbindung  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) als  $\text{B}_2\text{H}_5^+$ -Analogon durch Umsetzung mit HCl beziehungsweise  $\text{I}_2$  erhalten werden.<sup>107</sup> Experimentelle Daten (IR, NMR), sowie quantenchemische Rechnungen belegten zudem die Anwesenheit

<sup>105</sup> O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4774–4778.

<sup>106</sup> S. C. Malhotra, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 862–865.

<sup>107</sup> O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649.

des Wasserstoffatoms in der Brückenposition zwischen den beiden Boratomen und zeigten eine dem  $B_2H_6$  analoge B–H–B-(3c,2e)-Bindung. Die Reaktion mit elementarem Schwefel führt ebenfalls zur B<sup>II</sup>-Oxidation unter Ausbildung der Verbindung  $[HB(hpp)]_2(\mu-S)$ . Im Verlauf der Reaktion treten dabei unterschiedliche Schwefelanionen auf, die mittels UV/Vis-Spektroskopie teilweise nachgewiesen werden konnten. Daneben wurde das Dikation  $[HB(hpp)]_2^{2+}$  als Intermediat postuliert.<sup>101</sup> Auch die homologen Verbindungen  $[HB(hpp)]_2(\mu-O)$  und  $[HB(hpp)]_2(\mu-Se)$  konnten, allerdings nur in geringen Ausbeuten, synthetisiert und kristallographisch nachgewiesen werden.<sup>108</sup> Bei der Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung  $[HB(hpp)]_2$  mit den Disulfiden  $RSSR$  ( $R = Ph, Bn$ ) konnten mit dem einfach substituierten Produkt  $[HB(hpp)_2BSR]$ , dem zweifach substituierten Produkt  $[RSB(hpp)_2BSR]$  und dem Insertionsprodukt  $[HB(hpp)]_2(\mu-S)$  drei Verbindungen erhalten und charakterisiert werden. Anhand experimenteller Daten wurde im ersten Schritt die oxidative Addition des Disulfids in die Bor-Bor-Einfachbindung unter Ausbildung von  $[RS(H)B(hpp)]_2$  postuliert. Die anschließende reduktive Eliminierung von  $RSH$  beziehungsweise  $H_2$  führt dann zu den Produkten  $[HB(hpp)_2BSR]$  beziehungsweise  $[RSB(hpp)_2BSR]$  mit Boratomen in der formalen Oxidationsstufe +II. Im Fall der Bildung von  $[HB(hpp)]_2(\mu-S)$  entsteht als Nebenprodukt das Sulfid  $R_2S$  ( $R = Ph, Bn$ ). Quantenchemische Rechnungen zeigten zudem, dass die Reaktionspfade zu den drei möglichen Produkten durchgehend exergonisch sind, wobei die Bildung des Insertionsprodukts  $[HB(hpp)]_2(\mu-S)$  begünstigt ist, was im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen steht.<sup>101</sup>

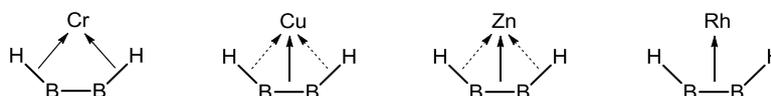
Der Elektronenreichtum der Diboran(4)-Verbindung  $[HB(hpp)]_2$  befähigt sie zudem Reaktionen mit elektrophilen Spezies wie Boreniumkationen ( $BR_2^+$ ) einzugehen. So konnte 2011 die Verbindung  $[\{HB(hpp)\}_2(\mu-9-BBN)]X$  ( $X = NTf_2, OTf$ ) durch Umsetzung von  $[HB(hpp)]_2$  mit dem in situ gebildeten  $[9-BBN]X$  synthetisiert und isoliert werden. Der kationische  $B_3$ -Ring  $[\{HB(hpp)\}_2(\mu-9-BBN)]^+$  stellt ein Struktur analogon zu  $B_3H_6^+$  dar und besitzt durch seine geschlossene B–B–B-3-Zentren-2-Elektronen-Bindung  $\sigma$ -aromatischen Charakter.<sup>109</sup>

Die hohe Nukleophilie sowie die, durch die verbrückenden hpp-Substituenten bedingte starre *cisoid*-Anordnung der beiden B–H-Gruppen zueinander, machen die Diboran(4)-Verbindung  $[HB(hpp)]_2$  zudem zu einem guten Liganden für die Komplexierung diverser Übergangsmetallverbindungen. So konnten 2011 mit den Zinkhalogen-Komplexen

<sup>108</sup> N. Schulenberg, *Dissertation* **2011**, Arbeitskreis Himmel, Universität Heidelberg.

<sup>109</sup> N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631.

$[\text{ZnX}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse erhalten werden. Mit der Fähigkeit zur Komplexbildung deutlich schwächerer Lewis-Säuren, wie Dimethylzink konnte der erste bekannte neutrale Zinkalkyl-Diboran(4)-Komplex  $[\text{ZnMe}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$  synthetisiert werden. Quantenchemische Rechnungen zeigen in den Zinkhalogen-Komplexen  $[\text{ZnX}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) eine Koordination des Liganden über die elektronenreiche B–B-Einfachbindung, während in dem Zinkalkyl-Komplex  $[\text{ZnMe}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$  zusätzliche Wechselwirkungen zwischen dem Metall und den negativ-polarisierten Wasserstoffatomen zu beobachten sind.<sup>110</sup> Die Möglichkeit verschiedene Koordinationsmodi zu realisieren (vgl. Abbildung 1.7), macht die Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ , im Vergleich zu anderen Diboranen wie  $\text{B}_4\text{H}_4(\text{PMe}_3)_2$ <sup>111,112</sup> und  $\text{B}_4\text{H}_4(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)$ ,<sup>113</sup> zu einem stärkeren Liganden, dessen Potential zur Stabilisierung von Übergangsmetallen in den folgenden Jahren durch die Synthese der weiteren Komplexe  $[\text{M}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2(\text{CO})_4]$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $[\text{M}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\text{Cl}]$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) und  $[\text{Cu}\{[\text{HB}(\text{hpp})]_2\}_2]\text{X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bestätigt wurde.<sup>114,115</sup> Die große Zahl der hergestellten Koordinationsverbindungen ermöglicht eine umfangreiche Betrachtung der Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Ligand auf Grundlage von experimentell und quantenchemisch ermittelten Daten.



**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung der experimentell ermittelten Bindungsverhältnisse in den synthetisierten Metallkomplexen des Diborans(4)  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ .

Während es in den Komplexverbindungen der frühen Übergangsmetalle der Gruppe 6 (Cr, Mo, W) überwiegend zu B–H–M-Wechselwirkungen kommt, zeigen die späten Übergangsmetalle der Gruppe 9 (Rh, Ir) verstärkt B–B–M-Wechselwirkungen zwischen Metall und Diboran(4), für deren Beschreibung das frühe Stadium der oxidativen Addition zulässig ist (Abbildung 1.8). In den Kupfer- und Zink-Komplexen konnten dagegen beide Bindungsmodi beobachtet werden.

<sup>110</sup> N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2657–2661.

<sup>111</sup> S. A. Snow, M. Shimoi, C. D. Ostler, B. K. Thompson, G. Kodama, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 511–512.

<sup>112</sup> M. Shimoi, K. Katoh, H. Tobita, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 814–817.

<sup>113</sup> M. Hata, Y. Kawano, M. Shimoi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4482–4483.

<sup>114</sup> A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5277–5279.

<sup>115</sup> A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7395–7409.

Die stark gebundenen hpp-Substituenten in Kombination mit dem Elektronenreichtum der Bor-Bor-Einfachbindung, sowie den terminal gebundenen Wasserstoffatomen mit hydridischem Charakter, machen die Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ , wie oben gezeigt, zu einer Spezies mit hohem Anwendungspotential in den unterschiedlichsten Bereichen der Synthesechemie. Die vorliegende Arbeit knüpft an die umfangreiche Chemie dieser Verbindungsklasse an und befasst sich mit der gezielten Aktivierung der Bor-Wasserstoff-Bindung durch Hydridabspaltung mit geeigneten Lewis-Säuren. Die erzeugten kationischen Synthesebausteine sollten schließlich die Knüpfung neuer Element-Element-Bindungen hin zu ausgedehnten Systemen mit teilweise außergewöhnlichen Strukturen ermöglichen.



# 2

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

*In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen der experimentellen Arbeiten und durch Rechnungen erhalten wurden. Im ersten Teil sollen die wichtigsten analytischen Methoden vorgestellt werden, die zur Identifizierung und Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen genutzt wurden. Dabei werden vor allem analytische Aspekte bereits bekannter Diboran-Verbindungen gegenübergestellt. Die sich anschließenden Kapitel befassen sich mit der Synthese, der Charakterisierung und der Reaktivität der hergestellten Verbindungen und sollen mit der Hydridabspaltung an Borwasserstoff-Verbindungen einen neuen wegweisenden Initialschritt der Bor-Bor-Bindungsknüpfung aufzeigen.*

### **Inhalt des Kapitels**

---

2.1	Analytische Methoden	42
2.2	Dehydrierungsversuche an Diboran(6)-Verbindungen	48
2.3	Synthese und Charakterisierung von Diboranyl-Phosphonium-Verbindungen	65
2.4	Reaktivitätsstudien an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	84
2.5	Synthese und Charakterisierung von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{NHC}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	95
2.6	Synthese und Charakterisierung von $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$	102
2.7	Reaktivitätsstudien an $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$	118
2.8	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$	131
2.9	Reaktivitätsstudien an $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$	151

---

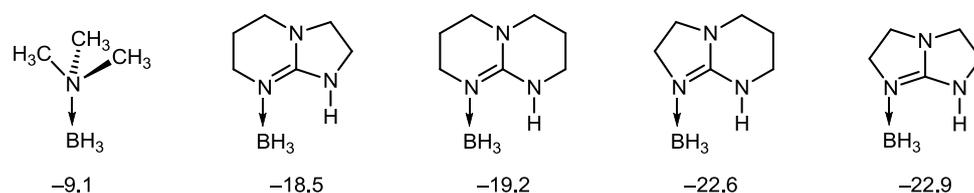
## 2.1 Analytische Methoden

Dieses Kapitel soll einen kurzen Einblick über die analytischen Methoden geben, die im Rahmen dieser Arbeit für die Identifizierung der synthetisierten guanidinat-stabilisierten Borverbindungen verwendet wurden und in diesem Zusammenhang einen Überblick über die charakteristischen Eigenschaften der bereits literaturbekannten Verbindungen aufzeigen.

Diese sind neben der Röntgenstrukturanalyse, mit der sowohl die Konstitution als auch die Konformation einer Verbindung eindeutig geklärt werden kann, die NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie, sowie massenspektrometrische Untersuchungsmethoden.

### NMR-Spektroskopie

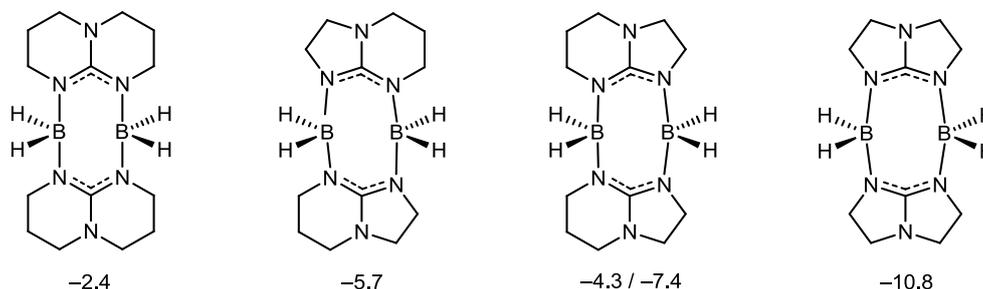
Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie stellt eine elegante und zugleich aussagekräftige Methode dar, mit der es möglich ist anhand der chemischen Verschiebung, sowie der Multiplizität des beobachteten Signals eine Aussage über den Substitutionsgrad und zugleich der Anzahl der borgebundenen Wasserstoffatome zu treffen. Die Koordination einer Lewis-Base an ein dreifach-substituiertes Boratom führt dabei in der Regel zu einer deutlichen  $^{11}\text{B}$ -Hochfeldverschiebung, wobei der Grad der jeweiligen Verschiebung von der Stärke der stabilisierenden Base abhängt. Generell gilt, dass eine starke Base zu einer starken Hochfeldverschiebung führt. So führen die bicyklischen Guanidine hppH, Htbn und Htbo in Folge ihrer im Vergleich zu Trimethylamin deutlich höheren Basizität zu einer stärkeren Hochfeldverschiebung in den entsprechenden Lewis-Addukten mit  $\text{BH}_3$  (Abbildung 2.1).<sup>41,102</sup>



**Abbildung 2.1:** Vergleich der aus  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungen (in ppm) der Lewis-Addukte von  $\text{NMe}_3$  und bicyklischen Guanidinen mit  $\text{BH}_3$ . Mit steigender Basizität verschiebt sich das entsprechende Signal ins Hochfeld.<sup>41,102</sup>

Die Dehydrierung der Lewis-Addukte von  $\text{BH}_3$  mit bicyklischen Guanidinen führt, wie in Kapitel 1.6 gezeigt zu den jeweiligen Diboran(6)-Verbindungen. Der formale Austausch eines hydridischen Wasserstoffatoms ( $\text{H}^-$ ) gegen eine  $\text{R}_2\text{N}^-$ -Gruppe bewirkt eine deutliche Tiefelfeldverschiebung des entsprechenden Borsignals, was zu typischen chemischen Verschiebun-

gen der Diboran(6)-Verbindungen im Bereich von  $\delta = -2.4$  für  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ <sup>104</sup> und  $-10.8$  ppm für  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$ <sup>102</sup> führt (Abbildung 2.2).

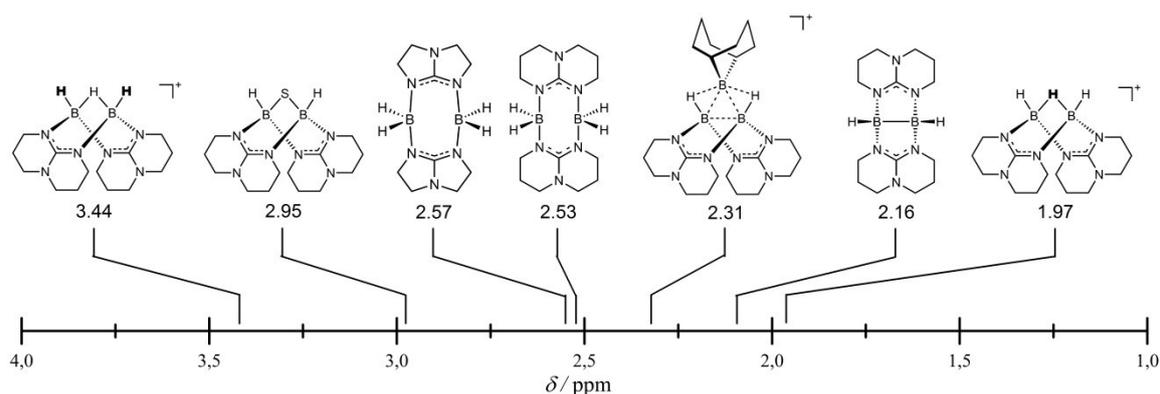


**Abbildung 2.2:** Vergleich der aus <sup>11</sup>B-NMR-Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungen (in ppm) der literaturbekannten Diboran(6)-Verbindungen mit bityclic Guanidinate-Brückensubstituenten. Mit steigender Basizität des Guanidins verschiebt sich das entsprechende Signal ins Hochfeld.<sup>102,104</sup>

Die Dehydrokupplung der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  führt zu einer nur leichten Tieffeldverschiebung des <sup>11</sup>B-Signals in  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  von  $\delta = -2.4$  nach  $-1.2$  ppm.<sup>41</sup>

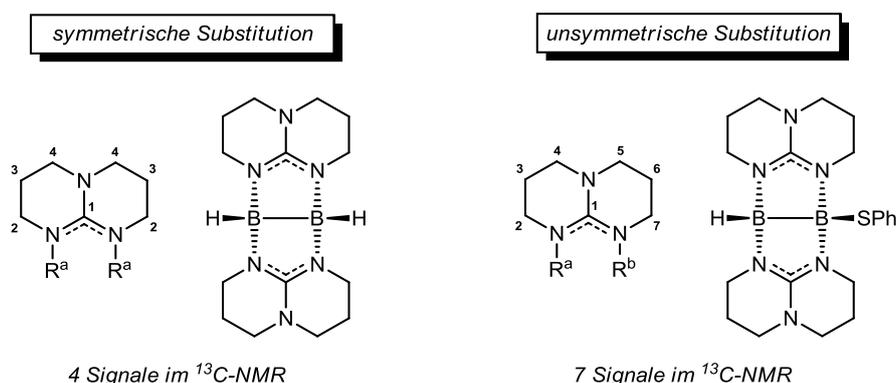
Die Kopplung zwischen <sup>11</sup>B- und <sup>1</sup>H-Kern führt zu einer für die Anzahl der borgebundenen Wasserstoffatome charakteristischen Multiplizität des auftretenden Signals im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum, das aufgrund der Multiplizitätsregel für Kerne mit  $I = \frac{1}{2}$  um eins höher ist, als die Zahl der gebundenen Wasserstoffatome. So weisen die Signale der in Abbildung 2.1 gezeigten Lewis-Addukte Quartetts mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BH}} = 91$  bis  $93$  Hz auf,<sup>41,102</sup> während die Diboran(6)-Verbindung zu Triplets mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BH}} = 92$  bis  $101$  Hz führen.<sup>102,104</sup> Trotz der beiden wasserstofftragenden Boratome in  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  tritt im zugehörigen <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (RT) kein Dublett-Signal auf. Erst bei höheren Temperaturen (420 K) zeigt das Signal eine Feinstruktur mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BB}} = 47$  Hz und  $^1J_{\text{BH}} = 100$  Hz, die mittels Simulation für das vorliegende AA'XX'-Spinsystem ermittelt wurden.<sup>115</sup>

Mit der chemischen Verschiebung borgebundener Wasserstoffatome in den <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR-Spektren ist eine qualitative Aussage über deren hydridischen Charakter möglich. So weisen die hydridischen Wasserstoffatome in den neutralen Diboran(6)- und Diboran(4)-Verbindungen chemische Verschiebungen im Bereich von  $\delta = 2.6$  bis  $2.1$  ppm auf (Abbildung 2.3).<sup>99</sup> Die verringerte Elektronendichte an den terminal gebundenen Wasserstoffatomen des Kations  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  führt zu einer Tieffeldverschiebung und deutet im Vergleich zu  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  auf einen protischeren Charakter der Wasserstoffatome hin, auf den im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 2.2.2 genauer eingegangen wird.



**Abbildung 2.3:** Vergleich der aus  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungen borgebundener Wasserstoffatome neutraler, sowie kationischer Diboran-Verbindungen. Im Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  weisen die terminal gebundenen Wasserstoffatome ( $\delta = 3.44$  ppm) eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem Wasserstoffatom in Brückenposition ( $\delta = 1.97$  ppm) auf.<sup>99</sup>

Die chemischen Verschiebungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der beteiligten hpp-Brückensubstituenten in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren stellen ebenfalls einen außerordentlich hilfreichen Indikator dar, anhand dessen eine direkte Aussage über die Umsetzung der jeweiligen Borspezies möglich ist. Die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen liegen typischerweise zwischen 60 und 40 ppm (4  $\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppen), sowie zwischen 30 und 20 ppm (2 mittlere  $\text{CH}_2$ -Gruppen). Zudem lässt die Zahl der auftretenden  $\text{CH}_2$ -Signale einen Schluss darüber zu, ob der jeweilige Brückensubstituent an zwei gleichartige, oder zwei unterschiedliche Boratome gebunden vorliegt (Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Anzahl der charakteristischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Diboran-Verbindungen mit hpp-Brückensubstituenten. Die symmetrische Substitution (links) an dem hpp-Substituenten, wie sie in  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  vorliegt führt zu einem Satz von vier verschiedenen Signalen, die unsymmetrische Substitution (rechts), wie sie in  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-SPh}]$  auftritt dagegen zu einem Satz von sieben Signalen.<sup>41,101</sup>

Für den ersten Fall liegen aufgrund der identischen chemischen Umgebung drei Signale für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vor. Bei unsymmetrischem Substitutionsmuster der Boratome kommt es durch die Aufhebung der chemischen Äquivalenz der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zu insgesamt sechs Signalen. Zusammen mit dem quartären Kohlenstoffatom ergeben sich somit

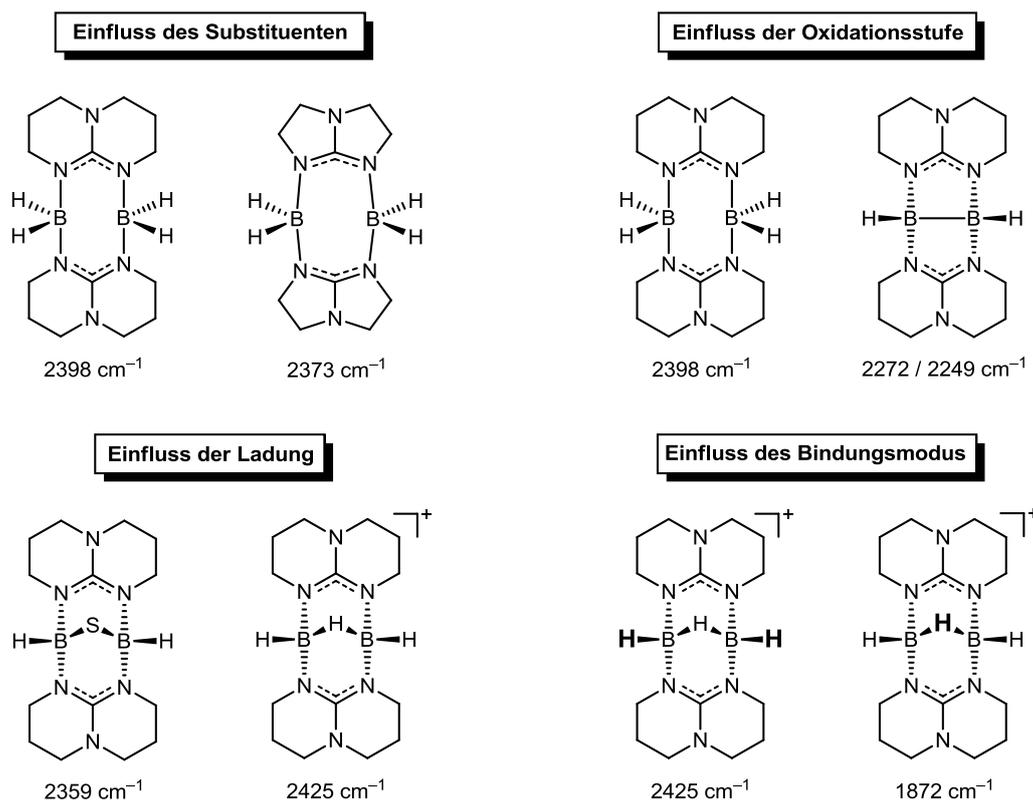
für symmetrisch substituierte hpp-Systeme vier Signale und für unsymmetrisch substituierte hpp-Systeme ein Satz von sieben Signalen pro Guanidin-Substituent (Abbildung 2.4). So zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BSPH}]$  entsprechend der unsymmetrisch substituierten hpp-Brückensubstituenten einen Satz von sieben Signalen auf, während die Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  wegen der symmetrisch substituierten hpp-Brückensubstituenten einen Satz von vier Signalen aufweist.

### ***Massenspektrometrie***

Die Massenspektrometrie stellt neben der NMR-Spektroskopie eine weitere wichtige Methode dar, welche es durch eine Analyse von Isotopenmustern und Fragmentierungsreaktionen ermöglicht die gebildeten Produkte genauer zu charakterisieren. Da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen überwiegend um ionische Verbindungen handelt, wurde die Methode der Elektronensprayionisation (ESI) im positiven, sowie negativen Modus angewendet und diente vor allem bei den im Rahmen der Reaktivitätsuntersuchungen durchgeführten Versuchen im NMR-Maßstab der zusätzlichen Identifizierung der in Lösung vorliegenden Verbindungen.

### ***IR-Spektroskopie***

Die Schwingungsspektroskopie ist neben der NMR-Spektroskopie die wichtigste Analysemethode, mit der in den guanidinatstabilisierten Boranen charakteristische Molekülgruppen identifiziert werden können. Neben den C–H- und C=N-Valenzschwingungsbanden zwischen  $\tilde{\nu} = 3000$  und  $2600\text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $\tilde{\nu} = 1650$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ , die vor allem dem Nachweis der Guanidinat-Brückensubstituenten dienen, stellen vor allem die IR-aktiven B–H-Streckschwingungen einen weiteren analytischen Parameter dar, der zur Identifizierung der synthetisierten Verbindungen unabdingbar ist. Die Lage der auftretenden Schwingungsbanden ist hier im Wesentlichen von der Art verbrückenden Guanidinat-Substituenten, der Ladung des Moleküls, der Oxidationsstufe des Boratoms und der Art des vorliegenden B–H-Bindungsmodus abhängig, wie im Folgenden beispielhaft an ausgewählten Molekülen dieser Verbindungsklasse erläutert werden soll (Abbildung 2.5).



**Abbildung 2.5:** Einfluss verschiedener Faktoren auf die Lage der B–H-Streckschwingungsbanden in guanidinat-stabilisierten Boranen.

Die höhere Basizität des bityklichen Guanidins Htbo gegenüber hppH führt in den einfachen  $\text{BH}_3$ -Lewis-Addukten zu einer Verschiebung der auftretenden B–H-Streckschwingungsbanden von  $\tilde{\nu} = 2363$  bis  $2253 \text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{H}_3\text{B} \leftarrow \text{hppH}$ )<sup>41</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 2335$  bis  $2094 \text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{H}_3\text{B} \leftarrow \text{Htbo}$ ).<sup>102</sup> Diese Verschiebung wird auch in den analogen Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  ( $\tilde{\nu} = 2398 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>116</sup> und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  ( $\tilde{\nu} = 2373 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>102</sup> beobachtet. Die Verringerung der Oxidationsstufe des wasserstofftragenden Boratoms führt in Folge der nun kleineren Kraftkonstanten zu einer Schwächung der B–H-Bindung und somit zu einer Rotverschiebung der B–H-Streckschwingungsbande. So treten die B–H-Streckschwingungsbanden der terminal gebundenen Wasserstoffatome in den  $\text{B}^{\text{III}}$ -Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  ( $\tilde{\nu} = 2398\text{--}2230 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>116</sup>  $[\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2(\mu\text{-S})]$  ( $\tilde{\nu} = 2359 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>101</sup> und  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  ( $\tilde{\nu} = 2425 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>107</sup> gegenüber der  $\text{B}^{\text{II}}$ -Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ( $\tilde{\nu} = 2272$  und  $2249 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>116</sup> im IR-Spektrum bei höheren Wellenzahlen auf. Bedingt durch die positive Ladung zeigt das Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  mit  $\tilde{\nu} = 2425 \text{ cm}^{-1}$  die höchste Wellenzahl der angesprochenen  $\text{B}^{\text{III}}$ -Verbindungen. Die Lage der B–H-Streckschwingungsbanden gibt zudem Aufschluss über die Art der B–H-Bindung. Terminal gebundene Wasserstoffatome treten im IR-Spektrum zwischen  $\tilde{\nu} = 2400$  und  $2000 \text{ cm}^{-1}$  auf,

<sup>116</sup> O. Ciobanu, *Dissertation* 2009, Arbeitskreis Himmel, Universität Heidelberg.

während verbrückende Wasserstoffatome mit Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 1900$  bis  $1600 \text{ cm}^{-1}$  deutlich rotverschoben sind. So tritt die entsprechende B–H-Bande im Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  bei  $\tilde{\nu} = 1872 \text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>107</sup>

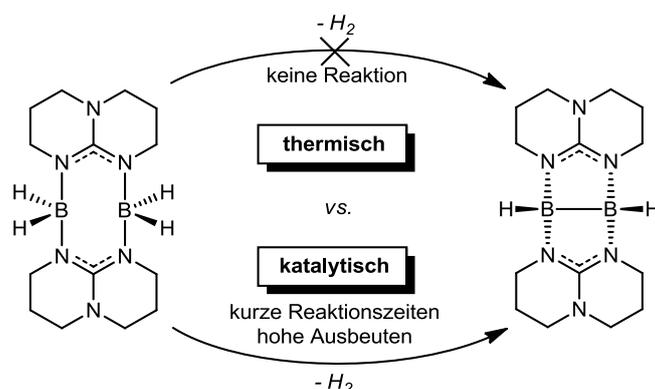
Aus der Koordination von Übergangsmetallverbindungen an die Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  resultiert eine mehr oder weniger starke Rotverschiebung der B–H-Streckschwingungsbanden. Während die Koordination der Gruppe-9-Metalle Rh und Ir in den Komplexen  $[\text{M}(\text{cod})\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2\text{Cl}]$  mit  $\tilde{\nu} = 2258$  (M = Rh) und  $2282 \text{ cm}^{-1}$  (M = Ir) nur zu einer geringen Verschiebung führen, tritt in den Komplexen  $[\text{M}\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2(\text{CO})_4]$  der Gruppe-6-Metalle mit  $\tilde{\nu} = 2010$  (M = Cr),  $2018$  (M = Mo) und  $2041 \text{ cm}^{-1}$  (M = W) eine deutlich stärkere Rotverschiebung auf, was auf eine starke Schwächung der B–H-Bindung zurückzuführen ist und eine Aussage über den Koordinationsmodus des Metallfragments an den Diboran(4)-Liganden ermöglicht.<sup>114</sup> In den Zink-Komplexen  $[\text{ZnX}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$  (X = Cl, Br, Me) geht die Rotverschiebung der B–H-Streckschwingungsbande mit der Erhöhung der Lewis-Azidität des gebundenen Metallsalzes einher. So nimmt die Wellenzahl beim Gang von  $[\text{ZnMe}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$  ( $\tilde{\nu} = 2219 \text{ cm}^{-1}$ ) zu  $[\text{ZnMe}_2\{\text{HB}(\text{hpp})\}_2]$  ( $\tilde{\nu} = 2180 \text{ cm}^{-1}$ ) ab.<sup>110</sup>

Neben den aufgezeigten Analysemethoden stellen die UV/Vis-Spektroskopie und die Elektronenspinresonanzspektroskopie weitere Verfahren dar, die abhängig von den Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen Anwendung finden.

## 2.2 Dehydrierungsversuche an Diboran(6)-Verbindungen

### 2.2.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung

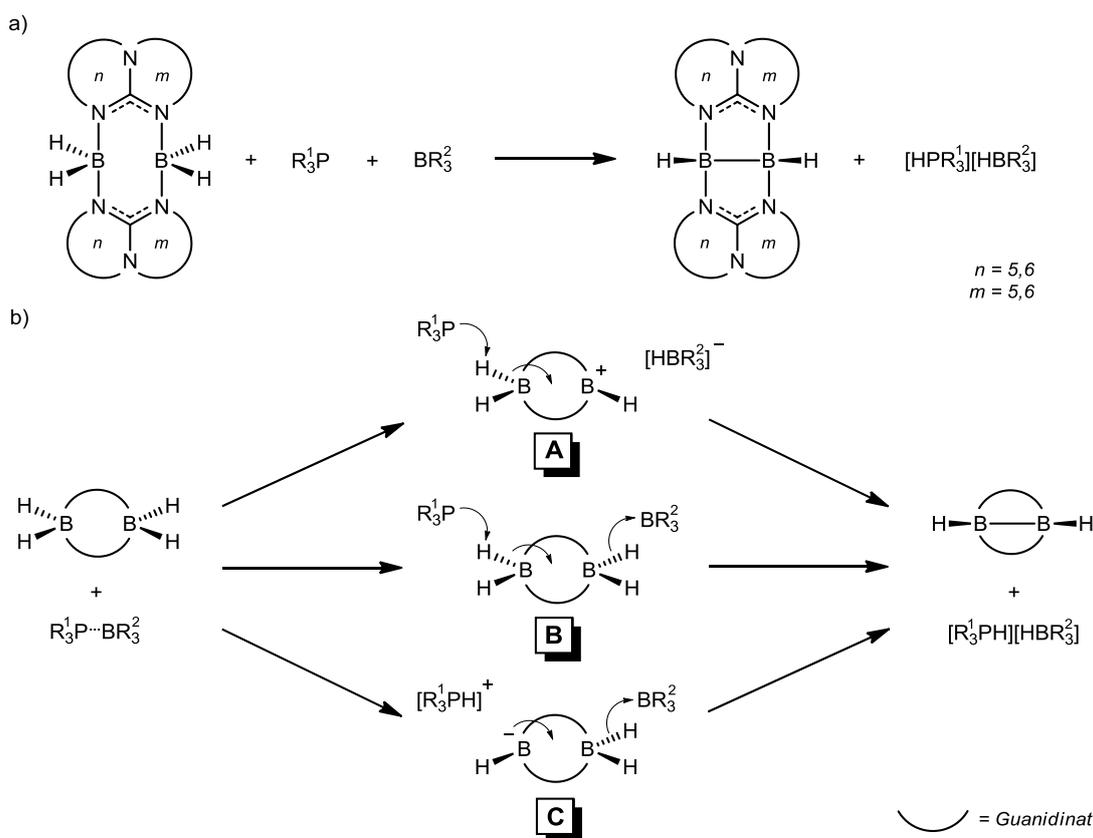
Die thermische Dehydrierung des Lewis-Addukts  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{hppH}$  führt entgegen der ursprünglichen Erwartung nicht zu der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ , sondern direkt zu der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ . Versuche diese Verbindung durch thermische Dehydrokupplung direkt aus der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  zu erhalten scheiterten dagegen.<sup>41</sup> Unter der Anwesenheit von Guppe-9-Übergangsmetallpräkatalysatoren in der Oxidationsstufe +I wie  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  ( $\text{cod}$  = Cyclooctadienyl) oder  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  konnte dagegen eine Umsetzung zur gewünschten Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ausgehend von der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  beobachtet werden und durch Optimierung der Reaktionsbedingungen die Ausbeuten deutlich gesteigert werden. Die katalytische B–B-Dehydrokupplung von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ , wie in Schema 2.1 gezeigt, wurde bereits im Arbeitskreis eingehend untersucht.<sup>99</sup> Demgegenüber konnte weder eine thermische, noch eine katalytische Dehydrierung von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  beobachtet werden, obwohl die Ausbildung einer B–B-Einfachbindung in Gegenwart zweier verbrückender tbn-Substituenten, wie durch das doppelte Boreniumkation  $[\{(\text{Me}_2(\text{H})\text{N})\text{B}(\text{tbn})\}_2]^{2+}$  gezeigt werden konnte, auch für das entsprechende Reaktionsprodukt  $[\text{HB}(\text{tbn})]_2$  grundsätzlich möglich sein sollte.<sup>102</sup>



**Schema 2.1:** Dehydrokupplung von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  zu  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  unter thermischen und katalytischen Bedingungen. Durch geeignete Katalysatoren konnte die Reaktionszeit deutlich reduziert und zugleich die Ausbeute gesteigert werden.

Neben der thermischen sowie der katalytischen Dehydrokupplung von Diboran(6)-Verbindungen des Typs  $[\text{H}_2\text{B}(\text{E})]_2$  ( $\text{E}$  = tbn, tbo) wäre die Dehydrierung durch die Umsetzung mit einem frustrierten Lewis-Paar (FLP) eine weitere denkbare Möglichkeit. Wie bereits im Kapitel 1.4 gezeigt, besitzen FLPs die Fähigkeit der reversiblen Aktivierung von molekularem Wasserstoff, der formal in den Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{E})]_2$  gebunden vorliegt.

Die Wasserstoffabspaltung mit einem intermolekularen FLP könnte dabei, wie in Schema 2.2 gezeigt, entweder konzertiert (Route **B**) oder stufenweise erfolgen. Im Fall der stufenweisen Dehydrierung sollte in Anbetracht des hydridischen Charakters der Wasserstoffatome die Abspaltung eines Hydridions durch die Lewis-Säure (Route **A**) gegenüber der Deprotonierung durch die Lewis-Base (Route **C**) den wahrscheinlicheren Initialschritt darstellen. In Folge der nun positiven Ladung im Molekül würde der hydridische Charakter der verbleibenden Wasserstoffatome deutlich abnehmen, was die durch die Lewis-Base begünstigte Abspaltung eines Protons erleichtern sollte.



**Schema 2.2:** a) Mögliche Dehydrokupplung von Diboran(6)-Verbindungen durch ein frustriertes Lewis-Paar (FLP). b) Drei postulierte Mechanismen der Dehydrokupplung. Route **B** beschreibt den konzertierten Angriff von Lewis-Säure und -Base an der Diboran(6)-Verbindung. Route **A** und **C** entsprechen zweistufigen Reaktionsverläufen über ein kationisches (Route **A**) beziehungsweise ein anionisches Intermediat (Route **C**).

In ersten Versuchen sollte die Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit Hilfe eines geeigneten FLPs zu der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  dehydriert werden. Das Diboran  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  wurde zunächst gewählt, da dessen Dehydrierung bereits auf katalytischem Reaktionsweg realisiert werden konnte. Mit der erfolgreichen Dehydrokupplung der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  durch ein FLP und der Untersuchung der oben postulierten Einzelschritte, sollten die gewonnenen Erkenntnisse in weiteren Versuchen auf die Dehydrierung der Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$ , deren Dehydrierungsprodukte auf

katalytischem Weg bislang nicht zugänglich waren, ausgeweitet werden. Im Anschluss an eine erfolgreiche Dehydrierung der Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{E})]_2$  mit Hilfe eines geeigneten FLPs sollte deren Mechanismus durch Aufteilung in die jeweiligen Einzelschritte (Hydridabspaltung  $\rightarrow$  Deprotonierung (Route A) beziehungsweise Deprotonierung  $\rightarrow$  Hydridabspaltung (Route C)) näher untersucht werden.

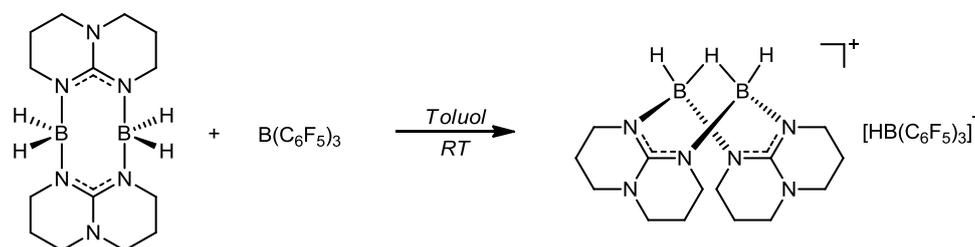
Die Ausgangsverbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{E})]_2$  wurden zunächst durch Umsetzung von Trimethylaminboran mit dem jeweiligen Guanidin nach den literaturbekannten Synthesevorschriften in guten Ausbeuten und in analysenreiner Form hergestellt.

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

Als frustriertes Lewis-Paar wurde zunächst das kommerziell verfügbare System  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{PtBu}_3$ ,<sup>78</sup> welches in der Lage ist reversibel  $\text{H}_2$  zu aktivieren, eingesetzt. Die Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  wurde in Versuchen im NMR-Maßstab mit einem Äquivalent des FLPs in Dichlormethan umgesetzt. Bereits nach kurzer Reaktionszeit konnte eine Umsetzung anhand der aufgenommenen NMR-Spektren beobachtet werden, die allerdings nicht das erwartete Dehydrierungsprodukt  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ , sondern die Bildung des Kations  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  zeigten, das zusätzlich durch massenspektrometrische Untersuchungen ( $\text{ESI}^+$ ) nachgewiesen wurde. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann neben dem Dublett bei  $\delta = -1.06$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BH}} = 109$  Hz ein weiteres Dublett bei  $\delta = -25.46$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BH}} = 92$  Hz beobachtet werden, das dem Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  zugeordnet wird. Die Bildung dieses Anions, das zusätzlich mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde, zeigt die erfolgreiche Abspaltung eines hydridischen Wasserstoffatoms von der eingesetzten Diboran(6)-Verbindung. Die Umlagerung eines terminal gebundenen Wasserstoffatoms in die Brückenposition zwischen den beiden Boratomen führt dabei scheinbar zu einer Stabilisierung des gebildeten Kations. Die Bildung des Kations  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  und das Vorliegen des freien Phosphins  $\text{PtBu}_3$ , das anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren identifiziert wurde, deuten auf den ersten Blick auf das Ausbleiben der erhofften Deprotonierungsreaktion hin. Betrachtet man allerdings die möglichen Reaktionsprodukte  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  und  $[\text{HPtBu}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  unter dem Aspekt ihres basischen Charakters, so wäre auch eine Übertragung des Protons von  $[\text{HPtBu}_3]^+$  auf die Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  denkbar, was durch entsprechende Gasphasenrechnungen (BP86/def2-SV(P)) bestätigt wird. So ist die Übertragung des Protons von  $[\text{HPtBu}_3]^+$  auf  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit  $\Delta_{\text{R}}H^0 = -124$  kJ mol $^{-1}$  und  $\Delta_{\text{R}}G^0 = -122$  kJ mol $^{-1}$  thermodynamisch stark begünstigt und spricht für eine erfolgreiche

Dehydrierung der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  durch das FLP mit einer sich anschließenden Protonierung der gebildeten Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  durch das in situ gebildete protonierte Phosphin. Der Wechsel des Phosphins zu  $\text{PCy}_3$  führt mit  $\Delta_{\text{R}}H^0 = -132 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta_{\text{R}}G^0 = -130 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu vergleichbaren Ergebnissen, die zudem experimentell bestätigt werden. Ob die Reaktionsfolge aus Dehydrierung und Protonierung, oder wie oben beschrieben, lediglich eine Hydridabspaltung stattfinden (beide führen zu dem gleichen Reaktionsprodukt  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$ ) kann letztlich nicht eindeutig geklärt werden. Weiterführende Versuche sollten schließlich zeigen, ob die Hydridabspaltung an der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  auch direkt mit der Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  möglich ist. Bei erfolgreicher Bildung des Kations  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  sollten für die anschließenden Deprotonierungsreaktionen dann entsprechend stärkere Basen eingesetzt werden.

Durch die Umsetzung von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Toluol ist es möglich, das in Toluol unlösliche Reaktionsprodukt  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  direkt auszufällen und durch mehrmaliges Waschen mit Toluol und *n*-Pentan als farblosen Feststoff in 75 % Ausbeute zu isolieren (Schema 2.3).



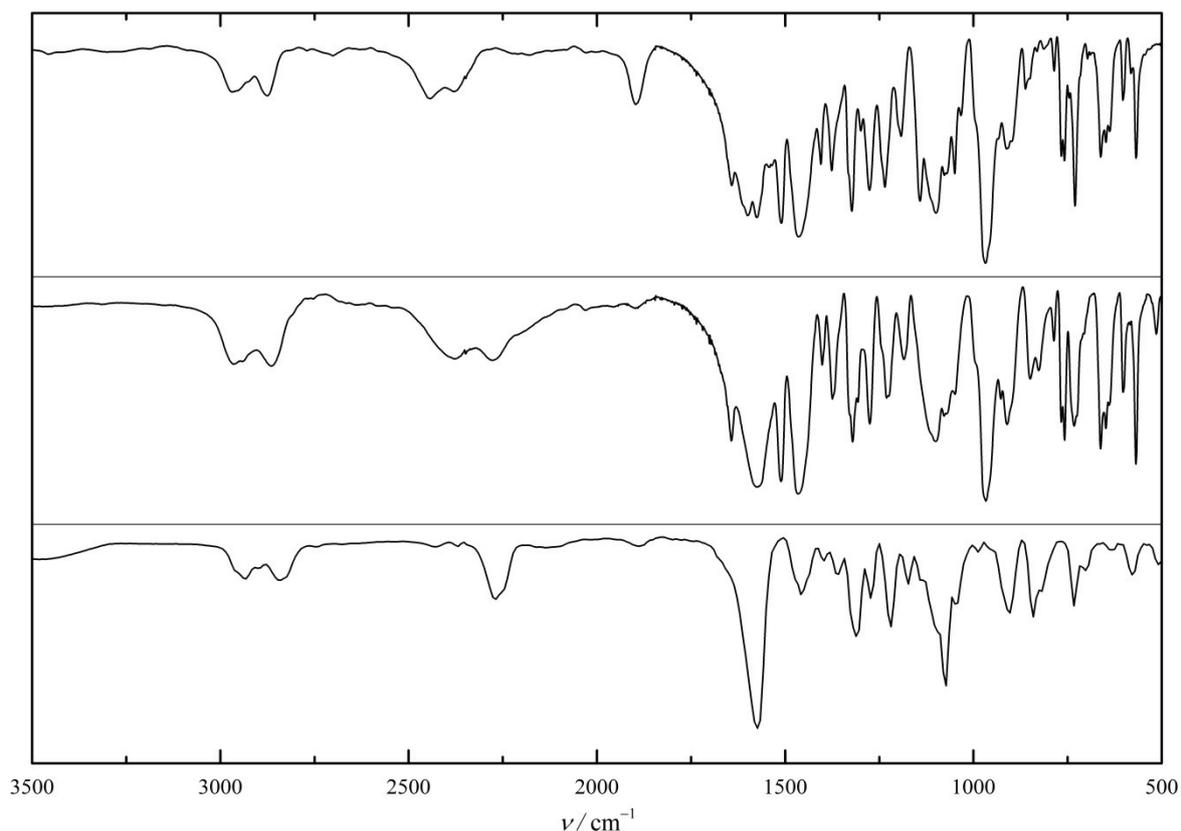
**Schema 2.3:** Synthese von  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  durch Hydridabspaltung aus der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Zusätzlich zu den bereits oben diskutierten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten treten im  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 1.69$  und  $3.40$  ppm ein Triplett und ein Dublett auf, welche dem verbrückenden beziehungsweise den terminal gebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können. Im IR-Spektrum sind die B–H-Streckschwingungsbanden der terminal gebundenen Wasserstoffatome bei  $\tilde{\nu} = 2443/2381 \text{ cm}^{-1}$  und die des verbrückenden Wasserstoffatoms bei  $\tilde{\nu} = 1896 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die für das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  laut quantenchemischer Rechnung (B3LYP/def2-TZVP) im Bereich zwischen  $2400$  und  $2500 \text{ cm}^{-1}$  zu erwartende B–H-Streckschwingungsbande wird wahrscheinlich durch die intensiveren Banden des Kations ( $2443/2381 \text{ cm}^{-1}$ ) überlagert. Mit  $m/z = 301.4$  (100 %,  $\text{ESI}^+$ ) und  $m/z = 513.0$  (100 %,  $\text{ESI}^-$ ) sind zudem die charakteristischen Signale des Salzes  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  im Massenspektrum zu erkennen. Versuche für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhal-

ten scheiterten allerdings, was wahrscheinlich auf die große Zahl der Freiheitsgrade des beteiligten Anions und die damit auftretenden Fehlorderungen zurückzuführen ist.

Ob die Deprotonierung des Kations  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  zur Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  möglich ist, sollte in den im Folgenden vorgestellten Deprotonierungsversuchen geklärt werden. Da die zur Hydridabspaltung eingesetzte Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  nun bereits als Anion vorlag und somit eine Adduktbildung mit der eingesetzten Base unmöglich war, konnten im Vergleich zu dem in Vorversuchen eingesetztem FLP nun auch stärkere und sterisch weniger anspruchsvolle Basen eingesetzt werden. Die Wahl fiel zunächst auf die starke Base  $\text{KO}t\text{Bu}$ , die mit der Verbindung  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  in THF zur Reaktion gebracht wurde. Anhand der durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen konnte eine Reaktion beobachtet werden, die nach 1 h bei Raumtemperatur beendet war. Allerdings gestalteten sich sowohl die Aufarbeitung, als auch die Abtrennung des gewünschten Dehydrokupplungsprodukts  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  von dem Nebenprodukt  $\text{K}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  als schwierig, weshalb das Reaktionsprodukt lediglich mittels NMR- und IR-Spektroskopie untersucht wurde. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum tritt neben dem Dublett des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bei  $\delta = -25.48$  ppm ein breites Singulett bei  $\delta = -1.97$  ppm auf, welches den beiden äquivalenten Boratomen von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  zugeordnet werden kann. Neben den charakteristischen Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deuten auch die Verschiebungen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit  $\delta = 157.2$  ( $\text{C}_q$ ),  $47.7$  ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ),  $45.8$  ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ) und  $23.7$  ppm ( $\text{CH}_2$ ) auf die Bildung des gewünschten Dehydrokupplungsprodukts hin.

Im IR-Spektrum des Rohprodukts ist die ursprüngliche B–H-Streckschwingungsbande des sich in der Brückenposition befindlichen Wasserstoffatoms bei  $\tilde{\nu} = 1896$   $\text{cm}^{-1}$  vollständig verschwunden, während eine neue Bande bei  $\tilde{\nu} = 2279$   $\text{cm}^{-1}$  auftritt, die im charakteristischen Bereich der B–H-Streckschwingungsbande des Reaktionsprodukts  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  liegt. Daneben tritt eine breite Bande bei  $\tilde{\nu} = 2375$   $\text{cm}^{-1}$  auf, die wahrscheinlich der B–H-Streckschwingung des im Rohprodukt befindlichen Salzes  $\text{K}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  entspricht.

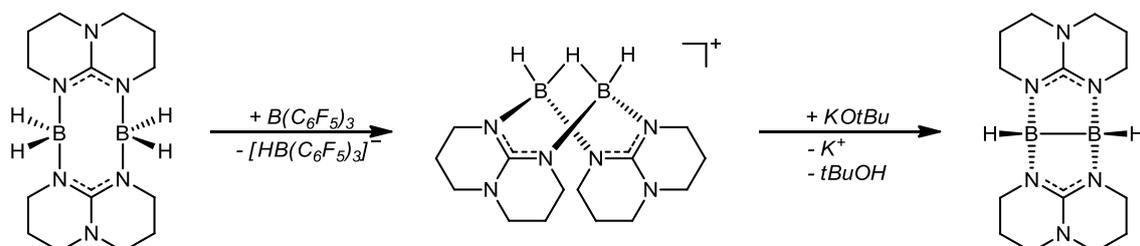


**Abbildung 2.6:** IR-Spektren (KBr-Presslinge) des Edukts  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (oben), des Rohprodukts der Umsetzung mit  $\text{KO}t\text{Bu}_3$  (Mitte) und der Zielverbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  (unten). Nach Umsetzung des Edukts mit  $\text{KO}t\text{Bu}_3$  ist die B–H-Streckschwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 1896\text{ cm}^{-1}$  vollständig verschwunden, was auf eine erfolgreiche Deprotonierung hindeutet. Das Rohprodukt weist bei  $\tilde{\nu} = 2279\text{ cm}^{-1}$  eine intensive Bande auf, die im charakteristischen B–H-Streckschwingungsbereich von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  liegt.

Beim Vergleich der drei in Abbildung 2.6 gezeigten IR-Spektren wird klar, dass die gewünschte Umsetzung zur Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  augenscheinlich erfolgreich war, wenn das Reaktionsprodukt auch nicht isoliert werden konnte.

Die Möglichkeit der Deprotonierung des Kations  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  wirft die Frage auf, wie ausgeprägt der protische Charakter der borgebundenen Wasserstoffatome dieser Verbindung tatsächlich ist. Eine semi-qualitative Klärung dieser Frage kann beim Vergleich der chemischen Verschiebungen borgebundener Wasserstoffatome ausgewählter Diborane mit verbrückenden Guanidinat-Substituenten getroffen werden, wie sie bereits in Kapitel 2.1 vorgestellt wurde. Die chemischen Verschiebungen der borgebundenen Wasserstoffatome der monokationischen Verbindung  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  ( $\delta = 3.44\text{ ppm}$ ) weisen eine deutliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den neutralen Diboran(6) und Diboran(4)-Verbindungen auf, was auf einen höheren protischen Charakter der terminal borgebundenen Wasserstoffatome schließen lässt.

Auch wenn das Zielprodukt nicht analysenrein erhalten wurde, zeigen die Ergebnisse dennoch, dass neben der katalytischen Dehydrokupplung auch eine stufenweise Dehydrierung, in Form der in Schema 2.4 gezeigten Kombination aus Hydridabspaltung und Deprotonierung der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  zu der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  grundsätzlich realisierbar ist.

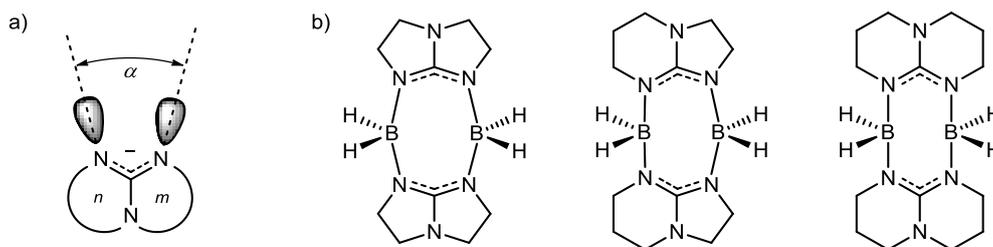


**Schema 2.4:** Dehydrierung der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  zu der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  in einer Reaktionskaskade aus Hydridabspaltung und Deprotonierung. Das Zwischenprodukt  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  konnte isoliert und charakterisiert werden.

Während die Dehydrierung der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit dem FLP  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{PtBu}_3$  nicht zu der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  führte, konnte mit der stufenweisen Dehydrierung (Hydridabspaltung  $\rightarrow$  Deprotonierung) die gewünschte Verbindung erhalten werden. Gegenüber der katalytischen Dehydrierung besitzt die stufenweise Dehydrierung von Diboran(6)-Verbindungen allerdings in Atomeffizienz und somit Wirtschaftlichkeit und Aufreinigung nicht zu verschweigende Nachteile, könnte aber dennoch einen potentiellen Zugang zu den analogen Diboran(4)-Verbindungen  $[\text{HB}(\text{E})]_2$  ( $\text{E} = \text{tbn}, \text{tbo}$ ), die bislang auf katalytischem Weg nicht zugänglich waren, oder zumindest deren kationischen Vorläuferverbindungen  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{E})_2]^+$  bieten, was in weiteren Versuchen geklärt werden sollte.

### 2.2.3 Untersuchungen zur B–B-Dehydrokupplung von $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$ und $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$

Wie bereits erwähnt wurde, konnten die Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  bislang nicht zu den entsprechenden Diboran(4)-Verbindungen umgesetzt werden, was durch die Vergrößerung des B–B-Abstandes in den Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{E})]_2$  ( $\text{E} = \text{hpp}, \text{tbn}, \text{tbo}$ ) mit kleiner werdender Ringgröße der verbrückenden Guanidinsubstituenten erklärt werden kann (Abbildung 2.7). So führt die Verkleinerung der Ringgröße in bicyclischen Guanidinen zu einer Aufweitung des, zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome befindlichen, Winkels  $\alpha$ , was zu einer Vergrößerung des B–B-Abstands von 0.25 Å beim Gang von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  zu  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  führt.

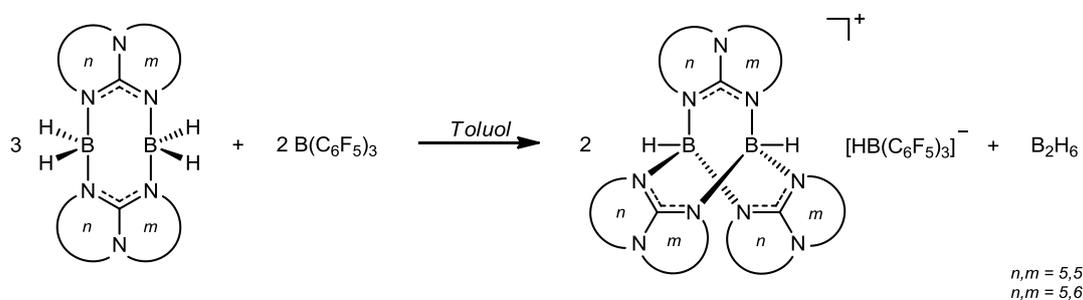


**Abbildung 2.7:** a) Ausrichtung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen bicyklischer Guanidinate in Abhängigkeit der Ringgröße ( $n$ ,  $m$ ). b) Schematische Darstellung der B–B-Abstände in den Diboran(6)-Verbindungen  $[H_2B(tbo)]_2$  (links),  $[H_2B(tbn)]_2$  (Mitte) und  $[H_2B(hpp)]_2$  (rechts). Mit zunehmender Ringgröße der verbrückenden Guanidinate nimmt der Abstand zwischen den beiden Boratomen ab.

Die Reduktion der sterischen Spannungen wird zusätzlich durch eine Konformationsänderung begleitet. So nehmen  $[H_2B(tbo)]_2$  und  $[H_2B(tbn)]_2$  mit B–B-Abständen von 3.313(2) und 3.080(4) Å eine Boot-Konformation ein, während  $[H_2B(hpp)]_2$  mit einem B–B-Abstand von 3.065 Å in einer Sessel-Konformation vorliegt.<sup>102</sup> Diese Faktoren erschweren somit die Ausbildung einer B–B-Einfachbindung in den entsprechenden Zielmolekülen. Dies konnte zusätzlich durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden, die die Dehydrokupplung von  $[H_2B(tbo)]_2$  und  $[H_2B(tbn)]_2$  als endergonisch vorhersagen.<sup>101</sup> Auf der anderen Seite zeigt die Synthese von  $[\{Me_2(H)N-B(tbn)\}_2]^{2+}$ , dass eine elektronenpräzise B–B-Einfachbindung auch mit tbn-verbrückenden Substituenten möglich sein sollte.<sup>102</sup> Aus dieser Motivation heraus wurden schließlich auch die Diboran(6)-Verbindungen  $[H_2B(tbo)]_2$  und  $[H_2B(tbn)]_2$  auf eine mögliche stufenweise Wasserstoffabspaltung, analog der oben gezeigten Reaktionsfolge (Hydridabspaltung  $\rightarrow$  Deprotonierung) untersucht.

Für den ersten Schritt der Hydridabspaltung wurde erneut die starke Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  in äquivalenten Mengen eingesetzt. Die Reaktionen wurden wieder in Toluol durchgeführt wobei die jeweilige Diboran(6)-Verbindung vorgelegt und die Lewis-Säure, gelöst in Toluol langsam zugegeben wurde. Die sofortige Bildung eines in Toluol unlöslichen Öls deutete in beiden Fällen auf die Reaktion der eingesetzten Edukte hin. Die überstehenden Toluolphasen wurden entnommen, die Rückstände mehrmals mit Toluol und *n*-Pentan gewaschen und schließlich unter vermindertem Druck getrocknet. Das im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum auftretende Dublett bei  $\delta = -25.45$  ppm zeigt auch hier die erfolgreiche Hydridabspaltung durch  $B(C_6F_5)_3$  und die Bildung des entsprechenden Anions  $[HB(C_6F_5)_3]^-$  an. Das Auftreten eines weiteren Dublett-Signals im Fall der tbo-stabilisierten Verbindung, beziehungsweise dem Auftreten mehrerer überlagerter Dublett-Signale im Fall der tbn-stabilisierten Verbindung (bedingt durch die zwei möglichen Anordnungen der verbrückenden tbn-Substituenten treten schon im Edukt  $[H_2B(tbn)]_2$  zwei Isomere auf), wurde zunächst auf die Bildung der zu  $[H_3B_2(hpp)_2]^+$  analogen Kationen  $[H_3B_2(tbo)_2]^+$  und  $[H_3B_2(tbn)_2]^+$  geschlossen, was durch die weiteren ana-

lytischen Untersuchungen allerdings nicht bestätigt werden konnte. Als Reaktionsprodukte konnten hingegen die Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  beziehungsweise  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  isoliert werden, wobei die erstgenannte Verbindung auch mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Bedingt durch den möglicherweise zu großen B–B-Abstand scheint die Ausbildung der zu  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  analogen Kationen  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbo})_2]^+$  beziehungsweise  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbn})_2]^+$  mit verbrückendem Wasserstoffatom nicht möglich zu sein. Neben der Bildung der erwähnten Verbindungen, konnte im Verlauf der durchgeführten Reaktionen stets eine Gasentwicklung beobachtet werden, wodurch zusätzlich die Bildung der Diboran(6)-Verbindung  $\text{B}_2\text{H}_6$  als Nebenprodukt vermutet wurde, welches jedoch durch Abfangreaktionen mit  $\text{PCy}_3$  nicht nachgewiesen werden konnte. Dennoch wird die in Schema 2.5 gezeigte Reaktionsgleichung postuliert.



**Schema 2.5:** Synthese von  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{E})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ( $\text{E} = \text{tbn} (5,6), \text{tbo}(5,5)$ ) durch Umsetzung der Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{E})_2]$  mit der Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Als Nebenprodukt wird die Bildung von  $\text{B}_2\text{H}_6$  postuliert.

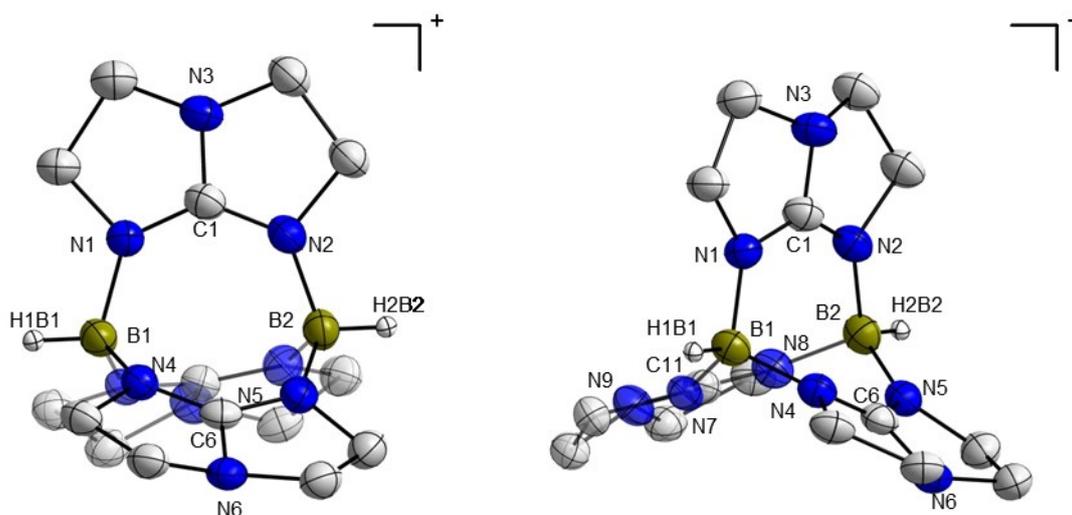
Mit der Optimierung des Eduktverhältnisses konnte schließlich die Ausbeute an  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  bezogen auf die eingesetzte Diboran(6)-Verbindung auf 58 % gesteigert werden. Die Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  zeigt dagegen geringe Verunreinigungen, die trotz intensiver Bemühungen nicht abgetrennt werden konnten. Die Ausbeute des Rohprodukts beträgt hier 43 %.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  tritt neben dem bereits oben erwähnten Dublett bei  $\delta = -25.45$  ppm ein weiteres Dublett bei  $\delta = -6.85$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BH}} = 110$  Hz auf, das den beiden äquivalenten Boratomen des Kations  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  zugeordnet werden kann und im Vergleich zum Eduktsignal mit  $\delta = -11.56$  ppm leicht ins Tieffeld verschoben ist.

Im IR-Spektrum werden zwei Banden im typischen Bereich der B–H-Streckschwingungsbanden bei  $\tilde{\nu} = 2438$  und  $2381$   $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die den außer- beziehungsweise in-Phase Schwingungen entsprechen. Die hohen Wellenzahlen dieser Banden

können durch die positive Ladung im Molekül und der daraus resultierenden Stärkung der B–H-Bindungen erklärt werden.

Mit  $m/z = 354.2$  (100 %,  $\text{ESI}^+$ ) und  $m/z = 513.0$  (100 %,  $\text{ESI}^-$ ) sind zudem die charakteristischen Signale der Ionen des Salzes  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  im Massenspektrum zu erkennen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer konzentrierten Dichlormethanolösung mit *n*-Hexan erhalten. Die Struktur des Kations  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

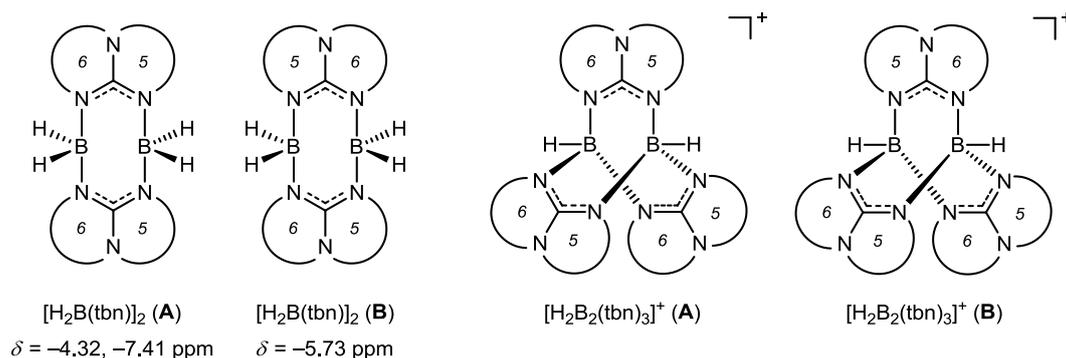


**Abbildung 2.8:** Kristallstruktur des Kations  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  in  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (zwei Perspektiven). Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, kristallisierte Lösungsmittel, sowie das Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1···B2 3.345(7), N1–B1 1.548(3), N4–B1 1.566(7), N7–B1 1.546(5), N2–B2 1.551(4), N5–B2 1.560(8), N8–B2 1.535(4), N1–C1 1.325(3), N2–C1 1.327(4), N3–C1 1.359(3), N4–C6 1.312(4), N5–C6 1.331(4), N6–C6 1.352(7), N7–C11 1.327(3), N8–C11 1.317(3), N9–C11 1.363(4), N1–B1–N4 110.73(33), N1–B1–N7 112.47(33), N4–B1–N7 110.43(24), N2–B2–N5 110.13(36), N2–B2–N8 111.38(30), N5–B2–N8 111.94(24).

Mit 3.345(7) Å ist der B–B-Abstand im Vergleich zum Edukt  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})_2]$  mit 3.313(2) Å leicht vergrößert. Beide Boratome sind vierfach koordiniert wobei die Torsionswinkel zwischen den gedachten Ebenen N1–B1–N4 und H1–B1–N7 beziehungsweise N2–B2–N5 und H2–B2–N8 mit 89.35(60)° und 89.82(36)° nur geringfügig vom Idealwert eines tetraedrisch koordinierten Zentralatoms von 90° abweichen. Zwischen den borgebundenen Substituenten treten Winkel zwischen 107.7 und 112.5° auf, die zudem nahe des idealen Tetraederwinkels von 109.5° liegen und somit auf eine spannungsfreie Anordnung schließen lassen.

Im Fall der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  kann die Bildung beider möglicher Isomere festgestellt werden (Abbildung 2.9). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum können neben dem Dublett des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bei  $\delta = -25.47$  ppm drei weitere, allerdings anhand von Signalüber-

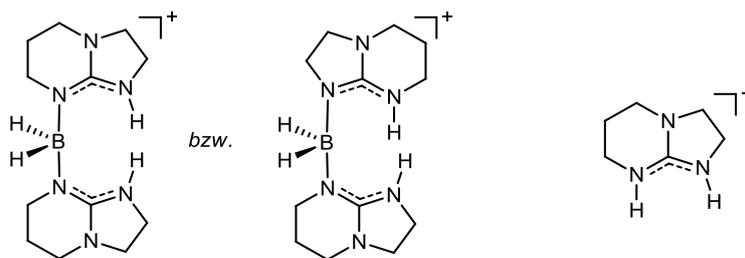
lagerungen schlecht aufgelöste Dubletts bei  $\delta = 7.47$ ,  $4.37$  und  $1.27$  ppm beobachtet werden, die in dem zugehörigen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Singulett-Signalen mit einem Verhältnis von 1:2:1 entsprechen und im Vergleich zu den chemischen Verschiebungen der beiden Isomere des Edukts  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  (Abbildung 2.9) zu tieferem Feld verschoben sind. Die Kopplungskonstanten dieser drei Signale werden auf Werte von  $^1J_{\text{BH}} = 110$ ,  $116$  und  $118$  Hz abgeschätzt, die mit der, in dem Kation  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})_3]^+$  gefundenen Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BH}} = 110$  Hz vergleichbar sind.



**Abbildung 2.9:** Isomere der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  (links) und des Kations  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  (rechts). Für  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  sind die literaturbekannten chemischen Verschiebungen ( $^{11}\text{B}$ -NMR) angegeben.

Die aus quantenchemischen Untersuchungen (BP86/def2-SV(P)) erhaltenen chemischen Verschiebungen der beiden Isomere  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  (A) ( $\delta = 4.60$  und  $-3.92$  ppm) und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  (B) ( $\delta = 1.93$  und  $-2.19$  ppm) dienten der qualitativen Zuordnung der experimentell bestimmten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale. So werden die beiden Signale bei  $\delta = 7.47$  (1 B) und  $1.27$  ppm (1 B) dem Isomer  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  (A) und das Signal bei  $\delta = 4.37$  ppm (2 B) dem Isomer  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  (B) zugeordnet, wobei sich die beiden nicht-äquivalenten Boratome des letzteren Isomers durch ihre ähnliche chemische Verschiebung überlagern. Mit dem zugehörigen Massenspektrum und den dort auftretenden Signalen bei  $m/z = 396.4$  ( $\text{ESI}^+$ ) und  $m/z = 513.0$  ( $\text{ESI}^-$ ) kann die Bildung der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ebenfalls bestätigt werden. Im IR-Spektrum treten mit  $\tilde{\nu} = 2437$  und  $2380$   $\text{cm}^{-1}$  zwei Banden auf, die der außer- beziehungsweise in-Phase-Streckschwingung der B–H-Oszillatoren entsprechen und mit den für das Kation  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  gefundenen Werten übereinstimmen.

Die Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  erwies sich als äußerst empfindlich, weshalb schon nach kurzer Zeit die Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet wird. Die möglichen Zersetzungsprodukte werden durch die, in den  $\text{ESI}^+$ -Massenspektren auftretenden Signale bei  $m/z = 263.1$  ( $[\text{H}_2\text{B}(\text{Htbn})_2]^+$ ) und  $126.3$  ( $[\text{Htbn}+\text{H}]^+$ ) postuliert (Abbildung 2.10) und stehen in Einklang mit den für  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  und  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  ermittelten Zerfallsprodukten.

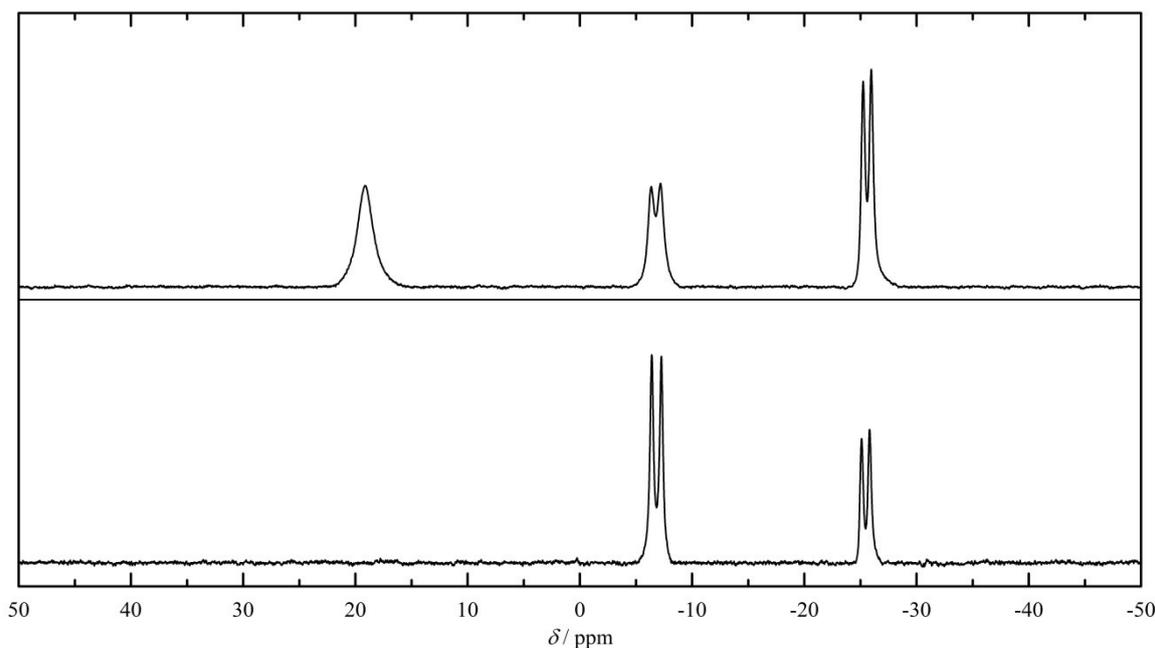


**Abbildung 2.10:** Zersetzungsprodukte des Kations  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$ , die anhand der experimentellen Daten postuliert werden.

In den IR-Spektren kann zudem eine intensive Bande bei  $\tilde{\nu} = 3431 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, die im typischen Bereich der N–H-Streckschwingungen (vgl.  $\tilde{\nu} = 3352 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{Htbn}$  und  $\tilde{\nu} = 3376 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{Htbo}$ ) liegt. Die schnelle Zersetzung führte letztlich dazu, dass die Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  trotz intensiver Bemühungen nicht analyserein erhalten wurde.

Wird die Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  in einem Wasser/THF-Gemisch gelöst, findet auch nach längeren Reaktionszeiten und einem deutlichen Überschuss an Wasser nur eine teilweise Zersetzung des Edukts statt, was anhand der NMR-Spektren bestätigt wird. Neben dem für das Kation  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  charakteristischen Signal, tritt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei  $\delta = 19.18 \text{ ppm}$  auf, dessen chemische Verschiebung auf die Bildung von Borsäure ( $\delta = 19.9 \text{ ppm}$  in DMF) schließen lässt (Abbildung 2.11).<sup>117</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann die Bildung zweier neuer Triplets bei  $\delta = 3.93$  und  $3.37 \text{ ppm}$  mit Kopplungskonstanten von jeweils  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$  beobachtet werden. Im zugehörigen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten ebenfalls drei neue Signale bei  $\delta = 168.15$  ( $\text{C}_\text{q}$ ),  $50.37$  ( $\text{CH}_2$ ) und  $47.11 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_2$ ) auf, die für die Bildung des Kations  $[\text{Htbo}+\text{H}]^+$  als zweites Zersetzungsprodukt sprechen. Die Bildung dieses Kations kann zusätzlich im  $\text{ESI}^+$ -Massenspektrum mit  $m/z = 112.2$  bestätigt werden.

<sup>117</sup> M.J. S. Dewar, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2408–2410.



**Abbildung 2.11:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (128 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF) der Umsetzung von  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  nach 5 Tagen (oben) und des Edukts  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (unten).

Interessant ist allerdings die Tatsache, dass das Kation  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  nur sehr langsam zerfällt und nach mehreren Tagen unter Feuchtigkeitseinfluss noch erhebliche Mengen des Edukts vorhanden sind.

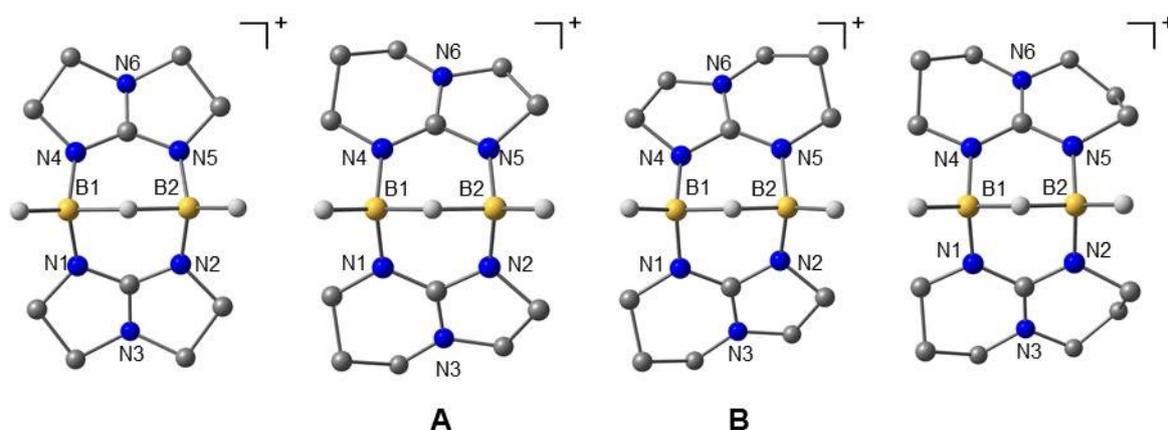
Die Ergebnisse zeigen, dass die Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})_2]$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})_2]$  auch durch stufenweise Dehydrierung nicht zu den entsprechenden Diboran(4)-Verbindungen umgesetzt werden konnten. Bereits im ersten Schritt der Hydridabspaltung war die im Vergleich zu der analogen Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})_2]$  erwartete Bildung der wasserstoffverbrückten Kationen  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{E})_2]^+$  ( $\text{E} = \text{tbn}, \text{tbo}$ ) aufgrund des zu großen B–B-Abstands nicht möglich. Die durch Hydridabspaltung eingeleitete Reaktion führte dagegen zu den Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ , die zumindest im Fall der ersten Verbindung vollständig charakterisiert wurde.

## 2.2.4 Quantenchemische Untersuchungen

In den beiden vorangegangenen Kapiteln 2.2.2 und 2.2.3 konnte die Hydridabspaltung an den Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{E})_2]$  ( $\text{E} = \text{hpp}, \text{tbn}, \text{tbo}$ ) mittels  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gezeigt werden, die abhängig von den verbrückenden Guanidinen der jeweiligen Verbindung zur Bildung unterschiedlicher Kationen führt. Im Fall der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})_2]$  wird das Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  mit verbrückendem Wasserstoffatom erhalten, während die Diboran(6)-

Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{E})]_2$  ( $\text{E} = \text{tbn}, \text{tbo}$ ) die Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{E})_3]^+$  mit drei verbrückenden Guanidin-Substituenten ergeben. Um die Frage nach der bevorzugten Bildung dieser unterschiedlichen Reaktionsprodukte zu beantworten, wurden DFT-Untersuchungen der Strukturen der Kationen  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{E})_2]^+$  und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{E})_3]^+$  durchgeführt.

Die kationischen Verbindungen wurden zunächst auf BP86/def2-SV(P)-Niveau voroptimiert und im Anschluss auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau verfeinert. Dabei wurden in beiden Fällen im Anschluss Frequenzanalysen durchgeführt, welche zeigen, dass alle berechneten Strukturen Minima auf der Potentialenergiehyperfläche darstellen. In Abbildung 2.12 sind die, für die Kationen  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{E})_2]^+$  ( $\text{E} = \text{tbo}, \text{tbn}, \text{hpp}$ ) erhaltenen Energieminimumstrukturen dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 2.1 gegenübergestellt.



**Abbildung 2.12:** Energieminimumstrukturen (B3LYP/def2-TZVP) der Kationen  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbo})_2]^+$  (links),  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbn})_2]^+$  (beide Isomere **A** und **B**, Mitte) und  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  (rechts).

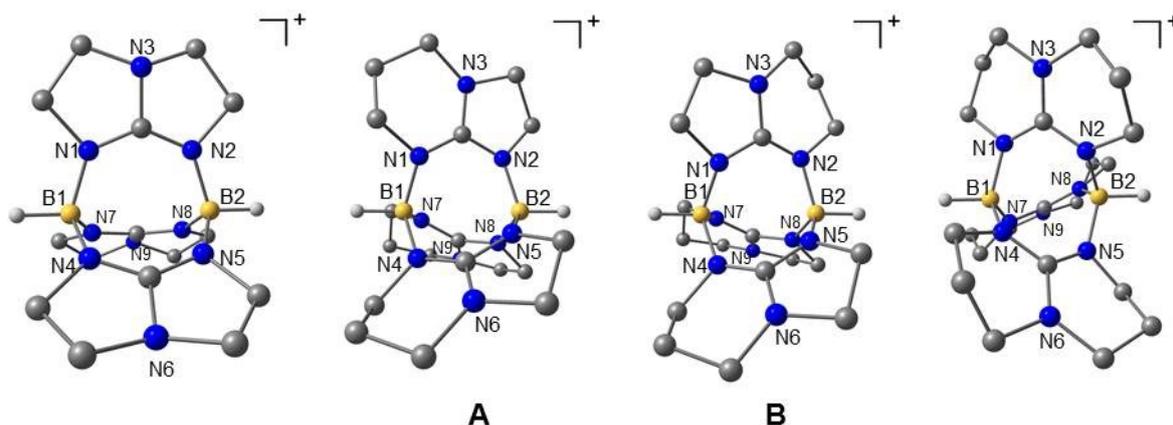
**Tabelle 2.1:** Vergleich ausgewählter berechneter (B3LYP/def2-TZVP) Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für die Kationen  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbo})_2]^+$ ,  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbn})_2]^+$  (beide Isomere) und  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$ .

	$[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbo})_2]^+$	$[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbn})_2]^+$ ( <b>A</b> )	$[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbn})_2]^+$ ( <b>B</b> )	$[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$
B1...B2	2.552	2.390	2.385	2.224
B1- $\mu$ H	1.413	1.346	1.361	1.318
B2- $\mu$ H	1.413	1.379	1.361	1.326
B1-N1	1.515	1.528	1.525	1.525
B2-N2	1.515	1.511	1.515	1.523
B1-N4	1.515	1.528	1.515	1.525
B2-N5	1.515	1.511	1.525	1.523
N1-B1-N4	118.73	119.02	118.50	118.27
N2-B2-N5	118.73	118.12	118.50	118.61
B1- $\mu$ H-B2	129.07	122.58	122.38	114.54

Der für das literaturbekannte Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  berechnete B-B-Abstand von 2.224 Å weicht nur geringfügig von dem experimentell bestimmten Wert von 2.229(4) Å ab. Auch die

berechneten B–N-Abstände von 1.523 und 1.525 Å, sowie die N–B–N-Bindungswinkel mit 118.27 und 118.61° stimmen mit den aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmten Werten überein, was für die hohe Qualität der berechneten Struktur spricht. Aufgrund dieser Tatsache kann davon ausgegangen werden, dass mit der B3LYP/def2-TZVP-Kombination auch im Fall der anderen homologen Kationen, bei denen aufgrund des Fehlens entsprechender experimenteller Strukturdaten ein direkter Vergleich unmöglich ist, repräsentativ richtige Strukturdaten berechnet wurden. Alle  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{E})_2]^+$ -Kationen besitzen eine dachförmige Konformation mit fast identischen N–B–N-Bindungswinkeln, die zwischen 118.27 und 119.02° liegen. In Folge der Aufweitung des B–B-Abstands im Zuge der Verkleinerung der Ringgröße von  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  zu  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbo})_2]^+$  nehmen auch die B– $\mu\text{H}$ -Bindungslängen von 1.318 auf 1.413 Å zu, was zu einer Vergrößerung des B– $\mu\text{H}$ -B-Winkels von 114.54° auf 129.07° führt. Die starke Aufweitung des B–B-Abstands von 2.224 Å in  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  auf 2.385 beziehungsweise 2.390 Å in  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbn})_2]^+$  und 2.552 Å in  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbo})_2]^+$  führt scheinbar zu hohen Spannungen, weshalb die Bildung dieser Kationen experimentell nicht beobachtet wird.

Ein Vergleich der Energieminimumstrukturen der Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{E})_3]^+$  sollte weitere Erkenntnisse zu der unterschiedlichen Produktbildung liefern. In Abbildung 2.13 sind die für die Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{E})_3]^+$  erhaltenen Energieminimumstrukturen dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 2.2 gegenübergestellt.



**Abbildung 2.13:** Energieminimumstrukturen (B3LYP/def2-TZVP) der Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  (links),  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  (beide Isomere **A** und **B**, Mitte) und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  (rechts).

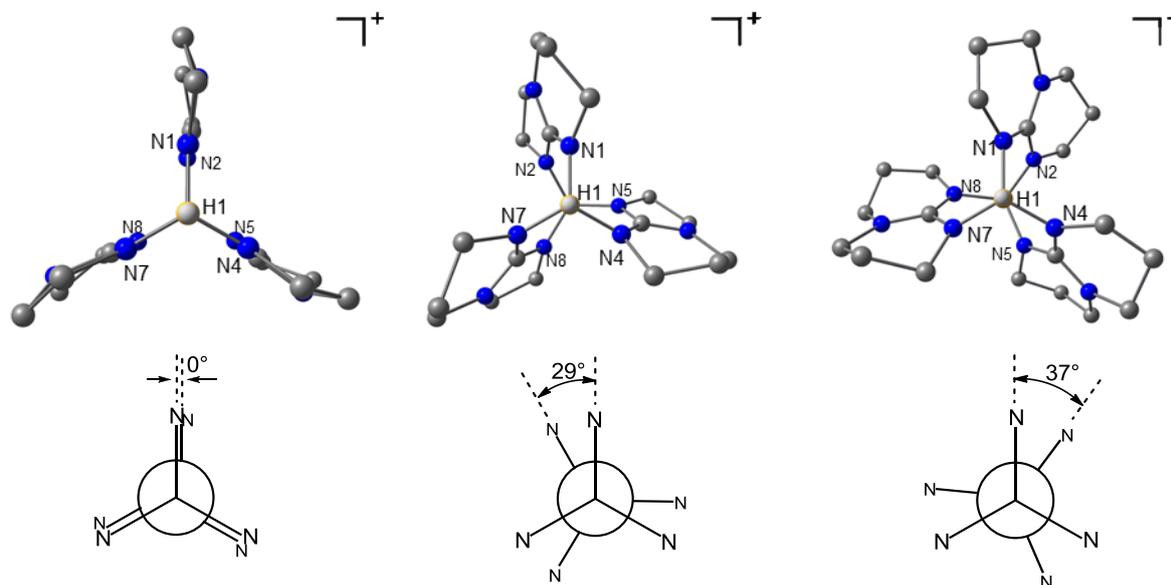
**Tabelle 2.2:** Vergleich ausgewählter berechneter (B3LYP/def2-TZVP) Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für die Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$ ,  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  (beide Isomere) und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$ .

	$[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$	$[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$ (A)	$[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$ (B)	$[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$
B1...B2	3.342	3.108	3.106	2.924
B1-N1	1.555	1.564	1.547	1.560
B1-N4	1.555	1.564	1.565	1.555
B1-N7	1.555	1.564	1.566	1.561
B2-N2	1.555	1.551	1.568	1.555
B2-N5	1.555	1.551	1.549	1.561
B2-N8	1.555	1.551	1.549	1.561
N1-B1-N4	111.80	113.15	113.01	113.48
N4-B1-N7	111.80	113.15	112.51	113.44
N7-B1-N1	111.80	113.15	113.13	113.40
N2-B2-N5	111.80	112.15	112.58	113.46
N5-B2-N8	111.80	112.15	112.87	113.42
N8-B2-N2	111.80	112.15	112.36	113.45

Auch hier weicht der für das Kation  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  berechnete B–B-Abstand von 3.342 Å nur geringfügig von dem experimentell bestimmten Wert von 3.345(7) Å ab, weshalb davon ausgegangen werden konnte, dass durch die Verwendung der B3LYP/def2-TZVP-Kombination, wie bereits oben beschrieben, auch im Fall der anderen homologen Kationen, repräsentativ richtige Strukturdaten berechnet wurden. Die Kationen besitzen alle eine nahezu lineare H–B...B–H-Einheit, wobei der Abstand zwischen den beiden Boratomen im Zuge der Zunahme der Ringgröße von  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  zu  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  mit 0.42 Å deutlich abnimmt. Die Umsetzung von  $\text{BCl}_3$  mit hppH führte bereits 2009 zu der Verbindung  $[\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3][\text{BCl}_4]$ ,<sup>118</sup> deren Kation ein Analoga zu  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  darstellt und zeigte, dass auch im Fall der hpp-stabilisierten Diborane eine Verbindung mit drei verbrückenden hpp-Substituenten grundsätzlich möglich ist. Der B–B-Abstand liegt mit 2.901(6) Å nahe dem, für das Kation  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  berechneten Wert von 2.924 Å. Das auffälligste Merkmal beim Gang von  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  zu  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  ist die Änderung der Konformation. Während die verbrückenden Guanidinateinheiten in  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  entlang der B...B-Achse eine ideale ekliptische Konformation mit einem Diederwinkel von 0° einnehmen, führt die Vergrößerung des verbrückenden Guanidinate zu einer gestaffelten Ausrichtung mit Diederwinkeln von 29° in den beiden Isomeren  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  (A und B) und 37° in  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  (Abbildung 2.14), was zu einer propellerartigen Anordnung der tbn-/hpp-Substituenten entlang der B...B-Achse führt,

<sup>118</sup> O. Ciobanu, A. Fuchs, M. Reinmuth, A. Lebkücher, E. Kaifer, H. Wadepl, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 543–550.

wie sie auch in den vergleichbaren Kationen  $[\text{Et}_2\text{B}_2(\text{pz})_3]^+$  (pz = Pyrazolyl) und  $[\text{H}_2\text{B}_2\{\text{Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}\}_3]^+$  beobachtet wird.<sup>119,120</sup>



**Abbildung 2.14:** Oben: Energieminimumstrukturen (B3LYP/def2-TZVP) der Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  (links),  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  (Mitte) und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  (rechts). Die Blickrichtung ist entlang der H1–B1…B2–H2-Achse. Unten: Newman-Projektionen zur Visualisierung des jeweiligen Diederwinkels (unten).

Die Verdrillung der verbrückenden Substituenten in Folge des verkürzten B–B-Abstands, führt in  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  zu einer schlechteren Überlappung der, an den B–N-Bindungen beteiligten Orbitale, was durch eine geringfügige Konformationsänderung in den tbn- und hpp-Substituenten kompensiert wird. Die daraus resultierende erhöhte Ringspannung könnte ein möglicher Grund für die oben beschriebene Instabilität des experimentell zugänglichen Kations  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  sein und zudem die Bildung des zu  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  alternativen Kations  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  erklären.

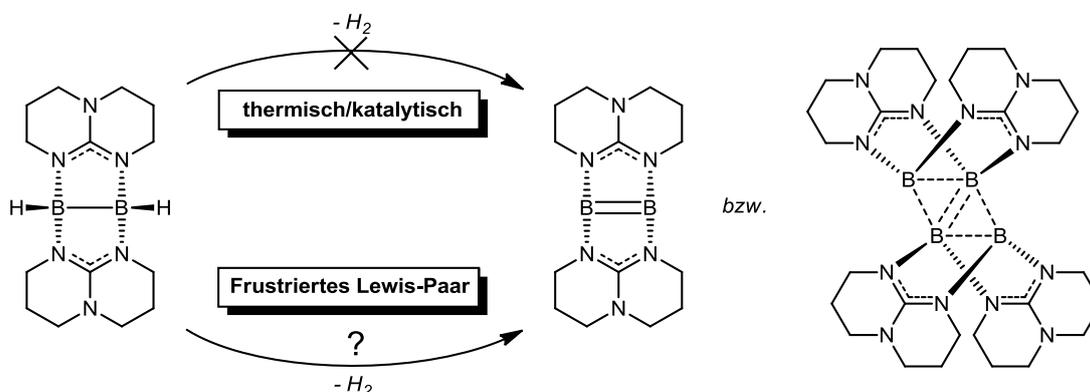
<sup>119</sup> E. M. Holt, S. L. Holt, K. J. Watson, B. Olsen, *Cryst. Struct. Commun.* **1978**, 7, 613–616.

<sup>120</sup> D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, J. Newton, N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 188–190.

## 2.3 Synthese und Charakterisierung von Diboranyl-Phosphonium-Verbindungen

### 2.3.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung

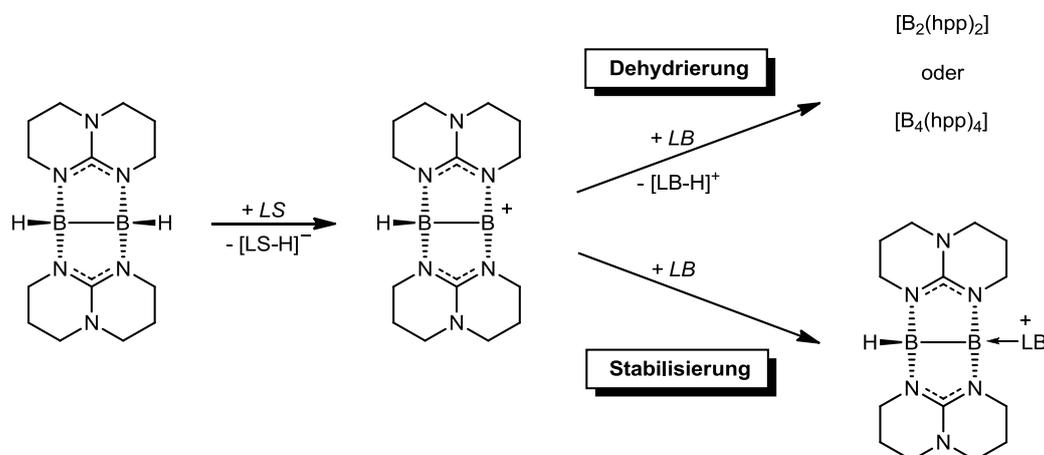
Die erfolgreiche Hydridabspaltung an der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ , die zu dem Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  führt, sowie dessen anschließende Deprotonierung zur Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  gaben Anlass zu der Überlegung, dieses Reaktionsschema auf die weitere Dehydrierung der Diboran(4)-Verbindung zu übertragen, die bislang weder unter thermischen noch unter katalytischen Bedingungen beobachtet wurde. Mit dem Diboren  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]$  beziehungsweise dem Tetraboran(4)  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]$  wären zwei Reaktionsprodukte denkbar (Schema 2.6). Die Bildung des Diborens  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]$  mit B–B-Doppelbindung schien allerdings auf Grund der durch die beiden verbrückenden hpp-Substituenten auftretenden sterischen Spannungen an den beiden dreifach koordinierten Boratomen unwahrscheinlich, weshalb als primäres Reaktionsprodukt einer erfolgreichen Dehydrierung das Tetraboran(4)  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]$  mit acht Gerüstelektronen und einer entweder planaren  $\text{B}_4$ -Einheit ähnlich dem literaturbekannten Tetraboran(4)  $[\text{B}(\text{NMe}_2)]_2[\text{B}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]_2$ <sup>91</sup> oder einer Tetraederstruktur mit jeweils an den Boratomen einfach gebundenen hpp-Substituenten zu erwarten wäre.



**Schema 2.6:** Dehydrierung von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  zu den postulierten Reaktionsprodukten  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]$  beziehungsweise  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]$ . Da die Dehydrierung von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  weder thermisch, noch katalytisch möglich ist, stellt die Wasserstoffabspaltung durch ein frustriertes Lewis-Paar eine weitere Möglichkeit dar, die postulierten Zielverbindungen zu erhalten.

Zunächst sollte wieder die Möglichkeit der Dehydrierung mit einem frustrierten Lewis-Paar (FLP) untersucht und, bei erfolgreicher Reaktion zum Zielprodukt, der zugrunde liegende Mechanismus analysiert werden. Auf Basis der in Kapitel 2.2 vorgestellten Ergebnisse sollte es auf Grund des stark hydridischen Charakters der borgebundenen Wasserstoffatome zunächst zur Abspaltung eines Hydridions durch die Lewis-Säure unter Bildung des Kations

$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  kommen. Die Deprotonierung dieses Kations sollte im zweiten Reaktionsschritt zu einem der beiden angesprochenen Reaktionsprodukte führen (Schema 2.7).



**Schema 2.7:** Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$  mit einem FLP. Durch den hydridischen Charakter der borgebundenen Wasserstoffatome wird die Abspaltung eines Hydridions durch die Lewis-Säure (LS) als Initialschritt angenommen. Das hierbei gebildete Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  kann anschließend durch die Lewis-Base (LB) deprotoniert, oder durch ihre Anlagerung stabilisiert werden.

Von Interesse war zudem die Frage nach der Struktur des postulierten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ , das aufgrund des nun dreifach-koodinierten Boratoms eine im Vergleich zu  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  deutlich planarere Ausrichtung bevorzugen würde, welche allerdings durch die Anwesenheit der starren hpp-Brückensubstituenten, sowie der B–B-Einfachbindung zum benachbarten  $sp^3$ -hybridisierten Boratom zu einer ungünstigen Spannung im Molekül führen sollte. Entsprechend wurde das Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  im Vorfeld als instabil und äußerst reaktiv eingeschätzt und dessen Stabilisierung durch die Lewis-Base des FLPs als Konkurrenzreaktion zur angestrebten Deprotonierung angesehen (Schema 2.7).

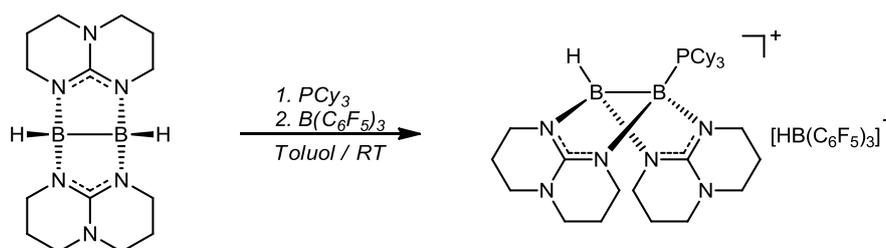
### 2.3.2 Dehydrierungsversuche an $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$ mit frustrierten Lewis-Paaren (FLPs)

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 wurden für die ersten Dehydrierungsversuche an der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$  das frustrierte Lewis-Paar  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{PtBu}_3$  eingesetzt. Die Versuche wurden mit äquivalenten Mengen an Diboran(4)-Verbindung und FLP in Toluol durchgeführt, wobei die ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgsversprechend ausfielen. Anhand der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren kann die Bildung des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bestätigt werden, was für eine erfolgreiche Hydridabspaltung spricht. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR wird zudem das Signal des protonierten Phosphins  $[\text{HPtBu}_3]^+$  bei  $\delta = 59.89$  ppm mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{PH}} = 429$  Hz und  $^3J_{\text{PH}} = 16$  Hz beobachtet. Im  $^1\text{H}$ -NMR treten entsprechend

zwei Dublett-Signale bei  $\delta = 5.13$  und  $1.64$  ppm mit einem Verhältnis von 1:27 und Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{HP}} = 429$  Hz und  $^3J_{\text{HP}} = 16$  Hz auf, mit denen die Bildung des  $[\text{HPtBu}_3]^+$ -Kations eindeutig bestätigt werden konnte. Die Entstehung des Salzes  $[\text{HPtBu}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ist somit ein erster Hinweis auf eine erfolgreiche Dehydrierung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  durch das eingesetzte FLP, die zusätzlich durch das Auftreten eines Singulett-Signals bei  $\delta = -3.89$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum, das für die Bildung eines möglichen Dehydrierungsproduktes spricht, untermauert wird. Allerdings konnte das zugehörige Reaktionsprodukt auch durch intensive Bemühungen nicht isoliert und somit letztlich nicht charakterisiert werden. Auch der Wechsel der Lewis-Base zu  $\text{PCy}_3$  führte nicht zu den erhofften Dehydrierungsprodukten, weshalb die Dehydrierung mittels FLPs nach mehreren erfolglosen Versuchen abgebrochen wurde.

### 2.3.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

Auch wenn die Dehydrierung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit den eingesetzten FLPs nicht vollständig bewiesen werden konnte, so zeigt die Bildung des  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Anions eine erfolgreiche Hydridabspaltung und legt die Bildung des postulierten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  nahe, das durch den Einsatz geeigneter Lewis-Basen stabilisiert und in Form der Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-LB}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  isoliert werden sollte. Um eine Konkurrenzreaktion zwischen Hydridabspaltung und Adduktbildung zwischen Lewis-Säure und -Base zu verhindern, wurde in ersten Versuchen das sterisch anspruchsvolle Phosphin  $\text{PCy}_3$  in Kombination mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  eingesetzt. Das Erfordernis eines sterisch anspruchsvollen Phosphins, zur Unterdrückung der Adduktbildung zwischen Lewis-Säure und -Base, sollte sich später allerdings als keine notwendige Voraussetzung herausstellen. Die Kombination aus  $\text{PCy}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  wurde zwar schon im Rahmen der durchgeführten Dehydrierungsversuche eingesetzt, allerdings sollten nun die geänderten Reaktionsbedingungen für die gewünschte Umsetzung sorgen. Während in den Dehydrierungsversuchen eine Lösung des jeweiligen FLPs zur Diboran(4)-Verbindung gegeben wurde, wurde diese nun zusammen mit dem Phosphin  $\text{PCy}_3$  in Toluol vorgelegt, was dazu führen sollte, dass das in-situ gebildete Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  durch den zu Beginn vorliegenden Überschuss an Lewis-Base abgefangen werden sollte (Schema 2.8). Die tropfenweise Zugabe der in Toluol gelösten Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  führte schließlich zum gewünschten Reaktionsprodukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ , das sich aus der Reaktionslösung in Form eines Öls abschied und nach mehrmaligem Waschen mit Toluol und *n*-Pentan in einer Ausbeute von 66 % als farbloser Feststoff erhalten wurde.



**Schema 2.8:** Synthese von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  durch Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  mit  $\text{PCy}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Toluol bei Raumtemperatur.

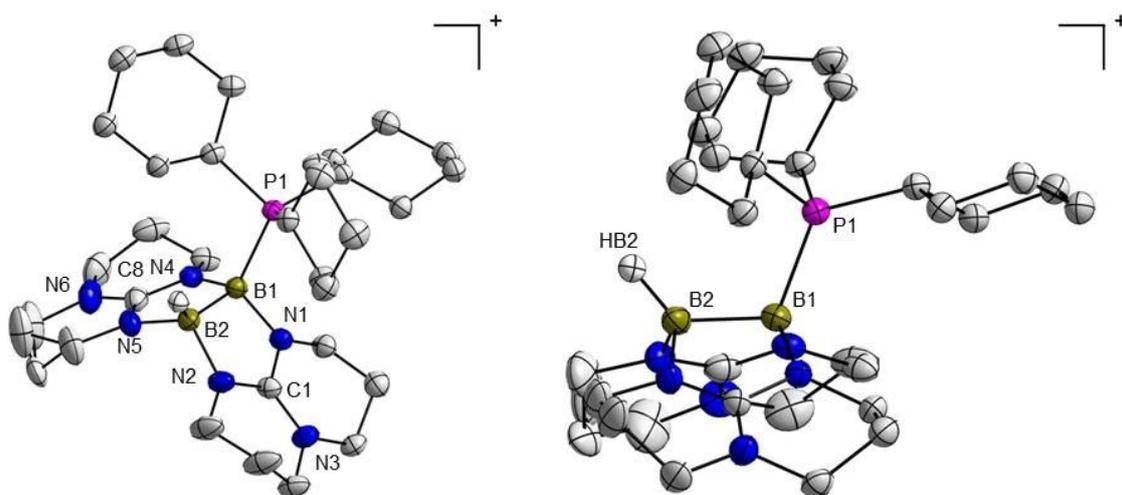
Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung in  $[\text{D}_2]$ -DCM zeigt ein breites Singulett bei  $\delta = -2.48$  ppm, sowie ein Dublett bei  $\delta = -25.46$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BH}} = 91$  Hz, welches dem Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  zugeordnet werden kann. Das erste Signal weist eine leichte Schulter auf, was auf eine Überlagerung zweier Signale schließen lässt und den beiden Borsignalen des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  entspricht. Die fast identische chemische Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -Signale des Kations, lässt auf eine ähnliche chemische Umgebung der beiden Boratome schließen und zeigt, dass der chemische Einfluss des gebundenen Phosphins mit einem Hydridion vergleichbar ist. Eine Kopplung zwischen Wasserstoffatom und Boratom wird, ähnlich wie beim Edukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ , im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet. Auch die chemische Verschiebung unterscheidet sich mit  $\delta = -2.48$  ppm nicht signifikant von der, des Edukts  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  mit  $\delta = -2.45$  ppm. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist, aufgrund der unterschiedlichen Substitution der Boratome und der daraus resultierenden Symmetrierniedrigung, wie erwartet den doppelten Signalsatz der zu den hpp-Substituenten gehörenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf. Die zu den beiden hpp-Substituenten gehörigen Signale treten bei  $\delta = 157.20$  ( $\text{C}_q$ ), 46.82 ( $\text{N-CH}_2$ ), 46.58 ( $\text{N-CH}_2$ ), 45.15 ( $\text{N-CH}_2$ ), 44.24 ( $\text{N-CH}_2$ ), 22.27 ( $\text{CH}_2$ ) und 21.87 ppm ( $\text{CH}_2$ ) im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale der Cyclohexylringe inklusive ihrer Kopplung zu dem Phosphoratom mit  $\delta = 32.02$  ( $^1J_{\text{CP}} = 28$  Hz), 28.03 ( $^3J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz), 27.14 ( $^2J_{\text{CP}} = 9.9$  Hz) und 25.79 ppm ( $^4J_{\text{CP}} = 0.7$  Hz) können ebenfalls eindeutig zugeordnet werden. Das Signal des gebundenen Phosphins tritt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum als breites Singulett bei  $\delta = 5.64$  ppm auf und ist im Vergleich zu dem Signal des freien Phosphins ( $\delta = 9.83$  ppm) zu höherem Feld verschoben. Weder im  $^{11}\text{B}$ -NMR- noch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann eine Kopplung zwischen Bor- und Phosphoratom beobachtet werden. Lediglich durch 2D-NMR-Experimente kann eine Bindung zwischen Bor- und Phosphoratom nachgewiesen werden.

Das IR-Spektrum zeigt zwei Banden bei  $\tilde{\nu} = 2934$  und  $2855$   $\text{cm}^{-1}$ , die den C-H-Valenzschwingungen der hpp-Substituenten zugeordnet werden. Die Bande der B-H-Streckschwingung tritt bei  $\tilde{\nu} = 2358$   $\text{cm}^{-1}$  auf und ist im Vergleich zur B-H-

Streckschwingung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$  ( $\tilde{\nu} = 2272$  und  $2249 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>41</sup> zu höheren Wellenzahlen verschoben, was durch die positive Ladung im Molekül und die daraus resultierende Stärkung der B–H-Bindung erklärt werden kann. Ähnliche Wellenzahlen wurden bereits für die terminalen B–H-Bindungen der Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  ( $\tilde{\nu} = 2438$  und  $2381 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  ( $\tilde{\nu} = 2443$  und  $2381 \text{ cm}^{-1}$ ) gefunden.

Im  $\text{ESI}^+$ -Spektrum tritt neben dem Signal des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  bei  $m/z = 579.2$  (100 %) auch das Signal des Fragments  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  bei  $m/z = 299.5$  (88 %) auf. Beide Signale zeigen die erwarteten Isotopenmuster für Verbindungen mit jeweils zwei Boratomen. Im  $\text{ESI}^-$ -Spektrum tritt ausschließlich das Signal des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bei  $m/z = 513.1$  auf.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung bei  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die Struktur des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  ist in Abbildung 2.15 gezeigt.



**Abbildung 2.15:** Kristallstruktur des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  in  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (zwei Perspektiven). Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, kristallisierte Lösungsmittel, sowie das Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in  $^\circ$ ): B1–P1 2.004(3), B1–B2 1.749(5), B1–N1 1.529(4), B1–N4 1.544(4), B2–N2 1.560(4), B2–N5 1.566(4), N1–C1 1.363(4), N2–C1 1.330(4), N4–C8 1.344(4), N5–C8 1.334(4), C1–N3 1.346(4), C8–N6 1.349(4), P1–B1–B2 111.66(19), N1–B1–N4 115.0(2), N2–B2–N5 113.0(2).

Der Abstand zwischen den beiden Boratomen B1 und B2 ist mit  $1.749(5) \text{ \AA}$  etwas kürzer, als im Edukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  mit  $1.772 \text{ \AA}$  und liegt somit im charakteristischen Bereich einer B–B-Einfachbindung. Die B–P-Bindungslänge ist im Vergleich zu dem von Stephan *et al.* synthetisierten Kation  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{B-PtBu}_3]^+$  ( $1.933(5) \text{ \AA}$ )<sup>86</sup> und dem einfachen Phosphin-Boran-Addukt  $\text{H}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_3$  ( $1.937(5) \text{ \AA}$ )<sup>121</sup> mit  $2.004(3) \text{ \AA}$  deutlich länger, was durch die niedrigere

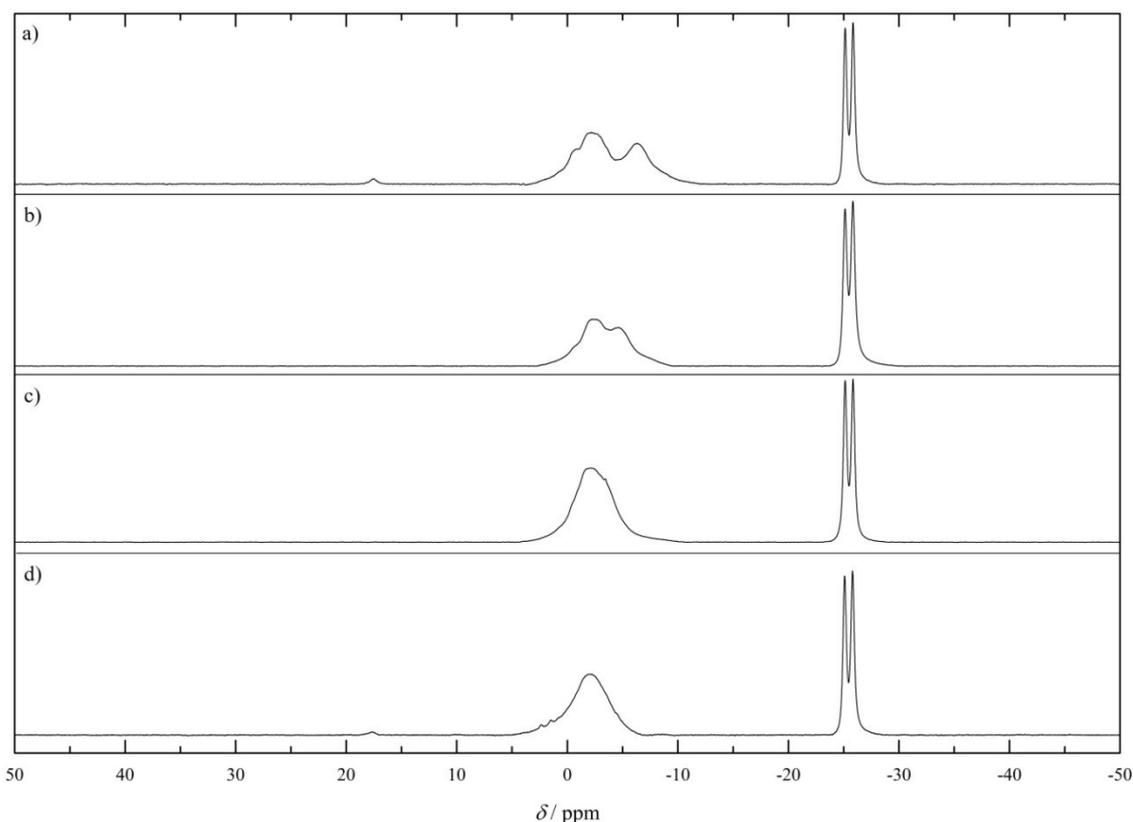
<sup>121</sup> J. R. Durig, Y. S. Li, L. A. Carreira, J. D. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2491–2496.

Oxidationsstufe der Boratome (+II in  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  gegenüber +III in  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{B}-\text{PtBu}_3]^+$  und  $\text{H}_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_3$ ) erklärt werden kann. Mit N–B–N-Winkeln von  $115.0(2)^\circ$  (N1–B1–N4) und  $113.0(2)^\circ$  (N2–B2–N5) nehmen die beiden hpp-Substituenten analog zur Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  eine dachförmige Konformation ein.

Versuche den noch verbleibenden Wasserstoff in  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  auf die gleiche Weise abzuspalten und somit zur Verbindung  $[\text{Cy}_3\text{P}-\text{B}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  zu gelangen scheiterten. In Folge der positiven Ladung sinkt der hydridische Charakter des verbleibenden borgebundenen Wasserstoffatoms scheinbar drastisch ab, wodurch eine Abspaltung durch die Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  offensichtlich verhindert wird.

Nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung der Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  sollten weitere Phosphine auf die Möglichkeit der Stabilisierung des postulierten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  hin untersucht werden. Dabei wurden mit  $\text{PtBu}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ , ( $\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$ ),  $\text{PHCy}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ , dtbpm (Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan) und dmpm (Bis(dimethylphosphino)methan) Phosphine mit unterschiedlichen sterischen, sowie elektronischen Eigenschaften gewählt. Die Versuche sollten unter anderem Aufschluss über die B–P-Bindungsverhältnisse liefern und zeigen, ob die Reaktion beziehungsweise Stabilisierung des  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ -Kations grundsätzlich auch mit alternativen und sterisch weniger anspruchsvollen Phosphinen möglich ist. Mit den Bisphosphinen dtbpm und dmpm sollte zudem die Möglichkeit der Verknüpfung zweier  $[\text{HB}(\text{hpp})\text{B}]^+$ -Kationen über die Bisphosphine untersucht werden. Die Durchführung erfolgte analog der Synthese von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ , wobei  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  und das entsprechende Phosphin in Toluol vorgelegt und mit einer Lösung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Toluol versetzt wurden. Nach Waschen mit Toluol und *n*-Pentan wurden die Produkte als farblose Feststoffe isoliert. Mit den beiden Phosphinen  $\text{PtBu}_3$  und  $\text{PPh}_3$  konnte allerdings keine Stabilisierung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  beobachtet werden, was wahrscheinlich auf den zu großen sterischen Anspruch der *t*Bu-/Ph-Gruppen und die daraus resultierende Abstoßung zwischen diesen Resten und den verbrückenden hpp-Substituenten zurückzuführen ist. Da im Verlauf der Reaktion das intermediär auftretende Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  nicht stabilisiert werden konnte, entstand an Stelle des erwarteten Reaktionsprodukts dessen Dimerisierungsprodukt  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , das in Kapitel 2.6 ausführlich vorgestellt werden soll. Mit den anderen Phosphinen  $\text{PR}_3$  beziehungsweise  $\text{PHR}'_2$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$  und  $\text{C}_3\text{H}_5$  beziehungsweise  $\text{R}' = \text{Cy}$ ) konnten dagegen die gewünschten Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PHR}'_2]^+$  erhalten werden. Dabei zeigte sich erneut, dass eine mögliche Konkurrenzreaktion zwischen Hydridabspaltung und Adduktbildung von

Lewis-Säure und -Base zugunsten ersterer ausfällt und somit auch der Einsatz sterisch weniger anspruchsvoller Lewis-Basen zu den gewünschten Reaktionsprodukten führt. Alle genannten Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Allerdings konnten diese Verbindungen nicht in kristalliner Form erhalten werden, wodurch eine Röntgenstrukturanalyse unmöglich war. Abbildung 2.16 zeigt die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der vier erhaltenen Verbindungen. In Tabelle 2.3 sind zudem die gemessenen und berechneten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen dieser Verbindungen gegenübergestellt.



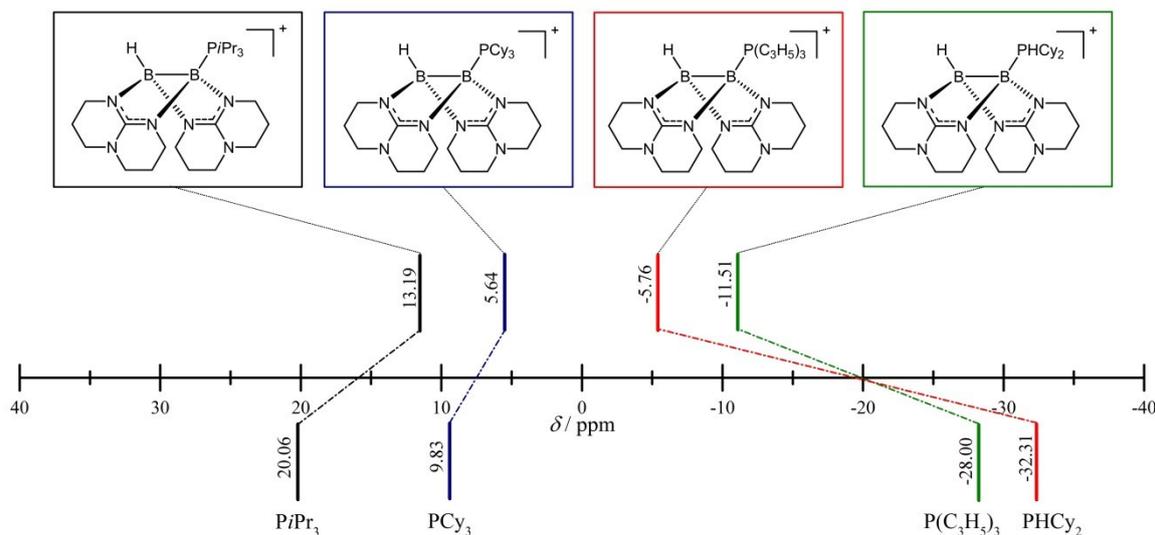
**Abbildung 2.16:** Vergleich der experimentell bestimmten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Diboranyl-Phosphonium-Verbindungen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PHCy}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (a),  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (b),  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{P}i\text{Pr}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (c) und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (d) in  $[\text{D}_2]$ -DCM.

**Tabelle 2.3:** Vergleich experimenteller (128 MHz, [D<sub>2</sub>]-DCM) und berechneter <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen (in ppm) der Kationen [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (R = Cy, *i*Pr, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PHCy<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [HB(hpp)<sub>2</sub>B]<sup>+</sup>. Bei B1 handelt es sich um das zum Phosphoratom benachbarte Boratom. B2 entspricht dem wasserstoffgebundenen Boratom.

	experimentell		BP86/def2-SV(P)		B3LYP/def2-TZVP	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2
[HB(hpp) <sub>2</sub> B-PHCy <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	-6.29	-2.45	-6.89	-2.73	-7.49	-5.12
[HB(hpp) <sub>2</sub> B-P(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-4.62	-2.27	-4.98	-4.00	-5.82	-6.82
[HB(hpp) <sub>2</sub> B-P <i>i</i> Pr <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-1.84	-3.40	-2.94	-3.24	-4.82	-7.26
[HB(hpp) <sub>2</sub> B-PCy <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-2.48	-2.48	-3.43	-3.27	-3.40	-5.82
[HB(hpp) <sub>2</sub> B] <sup>+</sup>	- / -	- / -	59.20	-5.90	63.00	-6.10

Beim Vergleich der <sup>11</sup>B-NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen erkennt man, dass sich die chemischen Verschiebungen der beiden Boratome B1 und B2 beim Gang von [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PCy<sub>3</sub>]<sup>+</sup> zu [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PHCy<sub>2</sub>]<sup>+</sup> zunehmend voneinander unterscheiden. Während die chemischen Verschiebungen der beiden Boratome B1 und B2 in [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PCy<sub>3</sub>]<sup>+</sup> nahezu identisch sind, steigt die Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Boratome B1 und B2 für [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PHCy<sub>2</sub>]<sup>+</sup> auf  $\Delta\delta = 3.84$  ppm an, was vor allem aus der starken Änderung der chemischen Verschiebung des Boratoms B1 resultiert und auf die unterschiedliche Basizität der stabilisierenden Phosphine zurückzuführen ist. Die experimentell bestimmten <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit den berechneten Verschiebungen. Interessant ist die starke Tieffeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR-Signals für das Boratom B1 mit  $\delta = 59.20$  ppm des unstabilierten Kations [HB(hpp)<sub>2</sub>B]<sup>+</sup>, die unter anderem auf reduzierte Koordinationszahl des Boratoms zurückzuführen ist.

In Abbildung 2.17 sind die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen (in [D<sub>2</sub>]-DCM) der synthetisierten Verbindungen zusammen mit denen, der freien Phosphine abgebildet, wonach keine einheitliche Tendenz in den chemischen Verschiebungen der Kationen zu den zugehörigen freien Phosphine zu erkennen ist. So sind die <sup>31</sup>P-NMR-Signale der Kationen [HB(hpp)<sub>2</sub>B-P*i*Pr<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PCy<sub>3</sub>]<sup>+</sup> im Vergleich zu denen, der freien Phosphine *Pi*Pr<sub>3</sub> und PCy<sub>3</sub> zu höherem Feld verschoben, während die <sup>31</sup>P-NMR-Signale der Kationen [HB(hpp)<sub>2</sub>B-P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PHCy<sub>2</sub>]<sup>+</sup> im Vergleich zu denen, der freien Phosphine P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und PHCy<sub>2</sub> zu tieferem Feld verschoben sind. Zusätzlich konnte in allen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren keine Kopplung zwischen den <sup>31</sup>P- und <sup>11</sup>B-Kernen beobachtet werden. In allen Fällen sind die Signale mit Halbwertsbreiten von 132 Hz (PCy<sub>3</sub>), 193 Hz (*Pi*Pr<sub>3</sub>), 194 Hz (P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) und 175 Hz (PHCy<sub>2</sub>) deutlich breiter, als die der freien Phosphine mit 7 Hz (PCy<sub>3</sub>), 5 Hz (*Pi*Pr<sub>3</sub>), 2 Hz (P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) und 22 Hz (PHCy<sub>2</sub>), was auf die Erniedrigung der Symmetrie und die Kopplung zu dem gebundenen Boratom zurückzuführen ist.



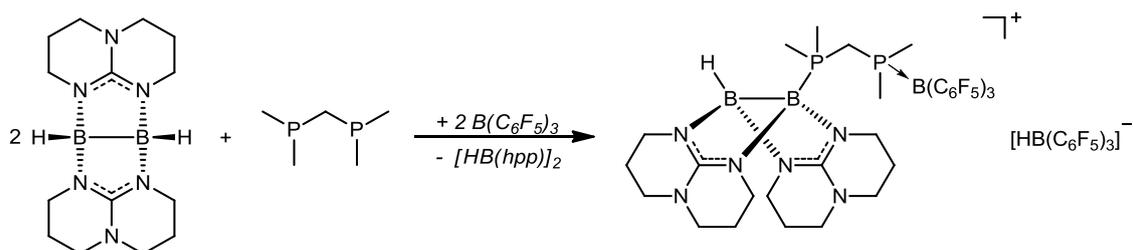
**Abbildung 2.17:** Grafische Darstellung der <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen der Kationen [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PHCy<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [HB(hpp)<sub>2</sub>B-P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PiPr<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PCy<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und der jeweiligen freien Phosphine in [D<sub>2</sub>]-DCM.

In den IR-Spektren werden die B–H-Streckschwingungsbanden, der jeweiligen Kationen bei  $\tilde{\nu} = 2363/2347$  ([HB(hpp)<sub>2</sub>B-PHCy<sub>2</sub>]<sup>+</sup>),  $2374/2347$  ([HB(hpp)<sub>2</sub>B-P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) und  $2347\text{ cm}^{-1}$  ([HB(hpp)<sub>2</sub>B-PiPr<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) beobachtet. Die Banden liegen im typischen Streckschwingungsbereich kationischer Borane, wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits gezeigt werden konnte. Alle Spektren zeigen zudem intensive Signale in den Bereichen zwischen  $\tilde{\nu} = 3000$  bis  $2800\text{ cm}^{-1}$ , und  $1650$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$ , die den C–H- und C=N-Streckschwingungsbanden der hpp-Substituenten entsprechen. Im IR-Spektrum der Verbindung [HB(hpp)<sub>2</sub>B-P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] treten zusätzlich Signale im Bereich von  $\tilde{\nu} = 3300$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$  auf, die die C–H-Streckschwingungsbanden der ungesättigten Allylreste zeigen.

Die zugehörigen Massenspektren (HR-ESI<sup>+</sup>) lieferten mit den jeweiligen Signalen bei  $m/z = 497.38543$  (100%, [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PHCy<sub>2</sub>]<sup>+</sup>),  $453.32363$  (100%, [HB(hpp)<sub>2</sub>B-P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) und  $459.36985$  (100%, [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PiPr<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) einen weiteren Beweis für die erfolgreiche Synthese der entsprechenden Kationen. In allen Massenspektren (HR-ESI<sup>+</sup>) wurde zusätzlich das Auftreten des Anions [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> mit  $m/z = 512.99292$  (100%) bestätigt.

Mit der Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung [HB(hpp)]<sub>2</sub> mit den Bisphosphinen dtbpm (Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan) und dmpm (Bis(dimethylphosphino)methan) in Gegenwart von B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> sollte die Stabilisierung zweier [HB(hpp)<sub>2</sub>B]<sup>+</sup>-Kationen über das verbrückende Bisphosphin, realisiert werden. Entsprechend wurde das jeweilige Bisphosphin mit zwei Äquivalenten [HB(hpp)]<sub>2</sub> und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Toluol zur Reaktion gebracht, wobei im Fall

des dtbpm keine Stabilisierung durch das eingesetzte Bisphosphin beobachtet wurde, was höchstwahrscheinlich auf den großen sterischen Anspruch der *t*Bu-Reste an den beiden Phosphoratomen zurückzuführen ist, wie es bereits im Fall des *Pt*Bu<sub>3</sub> auftrat. Die Umsetzung mit dmpm führte dagegen zu einer Stabilisierung des intermediär gebildeten [HB(hpp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kations durch das eingesetzte Bisphosphin. Allerdings konnte nur die Knüpfung einer B–P-Bindung pro Molekül Bisphosphin beobachtet werden, während es am zweiten Phosphoratom zu einer Adduktbildung mit dem zweiten Äquivalent der Lewis-Säure kam (Schema 2.9).



**Schema 2.9:** Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung [HB(hpp)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit dmpm und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Entgegen der erhofften Stabilisierung zweier intermediär gebildeter [HB(hpp)<sub>2</sub>B]<sup>+</sup>-Kationen über das Bisphosphin kommt es zur Bildung des Produkts [HB(hpp)<sub>2</sub>B–dmpm][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] an dessen unsubstituiertem Phosphoratom die überschüssige Lewis-Säure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bindet.

Dementsprechend wurden im Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>) mit *m/z* = 947.27456 (67 %) und 435.28921 (100 %) die Signale der Kationen [HB(hpp)<sub>2</sub>B–dmpm+B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [HB(hpp)<sub>2</sub>B–dmpm]<sup>+</sup> beobachtet. Die aufgenommenen NMR-Spektren bestätigten zudem die Bildung der entsprechenden Verbindung. Allerdings konnte das entstandene Reaktionsprodukt auch nach mehreren Versuchen nicht isoliert und charakterisiert werden, weshalb weitere Syntheseveruche nicht intensiver verfolgt wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Hydridabspaltung mit der Lewis-Säure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> auch an der Diboran(4)-Verbindung [HB(hpp)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> möglich ist. Das dabei postulierte Kation [HB(hpp)<sub>2</sub>B]<sup>+</sup> konnte durch die Anwesenheit verschiedener Phosphine erfolgreich stabilisiert und in Form der Salze [HB(hpp)<sub>2</sub>B–PR<sub>3</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (PR<sub>3</sub> = PCy<sub>3</sub>, HPCy<sub>2</sub>, *Pi*Pr<sub>3</sub>, P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) isoliert und letztlich vollständig charakterisiert werden. Für die gewünschten Umsetzungen konnten auch sterisch anspruchslose Phosphine eingesetzt werden, die mit der B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> kein FLP bilden, was die Option ermöglicht, auch andere Lewis-Basen einzusetzen. Sterisch anspruchsvolle Phosphine, wie *Pt*Bu<sub>3</sub> führten dagegen nicht zur gewünschten Stabilisierung. Um weitere Erkenntnisse über die Bildung der Kationen und speziell die B–P-Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurden quantenchemische Untersuchungen durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt werden.

### 2.3.4 Quantenchemische Untersuchungen

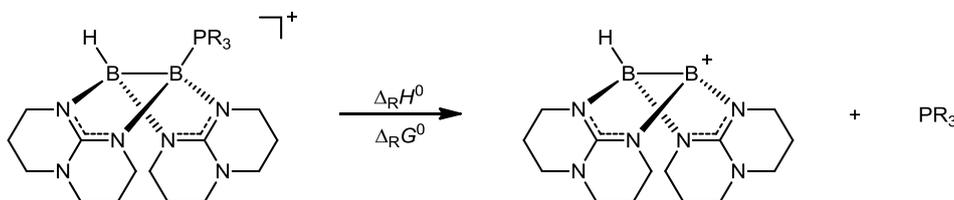
Als Ausgangspunkt für die durchgeführten Untersuchungen diene die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene Kristallstruktur des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  beziehungsweise die auf die entsprechenden Phosphine  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, \text{C}_3\text{H}_5, t\text{Bu}$ ) angepassten Strukturen, die zunächst auf BP86/def2-SV(P)-Niveau voroptimiert und im Anschluss auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau verfeinert wurden. Dabei wurden in allen Fällen im Anschluss Frequenzanalysen durchgeführt, welche zeigen, dass die berechneten Kationen Minima auf der Potentialenergiehyperfläche darstellen. In Tabelle 2.4 sind ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturparameter der Kationen gegenübergestellt.

**Tabelle 2.4:** Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter (B3LYP/def2-TZVP) Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für die Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PR}_3]^+$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, \text{C}_3\text{H}_5, \text{Cy}, t\text{Bu}$ ).

	exp.		ber.				
	R = Cy	R = Me	R = Et	R = C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	R = <i>i</i> Pr	R = Cy	R = <i>t</i> Bu
B1–P1	2.004(3)	1.964	1.991	1.989	2.034	2.058	2.163
B1–B2	1.749(5)	1.747	1.753	1.769	1.752	1.756	1.752
B1–N1	1.529(4)	1.543	1.547	1.547	1.551	1.553	1.559
B1–N4	1.544(4)	1.544	1.550	1.548	1.556	1.566	1.564
B2–N2	1.560(4)	1.567	1.570	1.574	1.567	1.571	1.566
B2–N5	1.566(4)	1.568	1.565	1.564	1.568	1.564	1.565
B2–B1–P1	111.66(19)	109.91	111.44	110.16	112.81	115.57	113.55
N1–B1–N4	115.0(2)	117.01	115.99	116.67	114.11	114.33	112.65
N2–B2–N5	113.0(2)	114.00	113.56	113.78	114.11	113.03	113.05

Die berechneten Daten stimmen gut mit den, aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen, Strukturdaten des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  überein. Mit zunehmendem sterischen Anspruch der gebundenen Phosphine ( $\text{PMe}_3 < \text{PEt}_3 < \text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 < \text{P}i\text{Pr}_3 < \text{PCy}_3 < \text{P}t\text{Bu}_3$ ) steigt wie erwartet der B–P-Bindungabstand von 1.964 Å ( $\text{R} = \text{Me}$ ) auf 2.163 Å ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ) an. Der starke Anstieg in der B–P-Bindungslänge beim Übergang von  $\text{PCy}_3$  nach  $\text{P}t\text{Bu}_3$  von mehr als 0.1 Å zeigt, dass die Abstoßung zwischen den *t*Bu-Resten und den hpp-Substituenten in dem hypothetischen Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-P}t\text{Bu}_3]^+$  so groß ist, dass eine Stabilisierung mit  $\text{P}t\text{Bu}_3$  nicht mehr möglich ist, was mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang ist.

Um weitere Informationen über die Stärke der B–P-Bindung zu erhalten, wurden die Änderungen der Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R H^0$  und die, der freien Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R G^0$  für die Dissoziation der B–P-Bindung in den Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  zu  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und  $\text{PR}_3$  berechnet (Schema 2.10). Die berechneten Daten sind in der Tabelle 2.5 zusammengefasst.



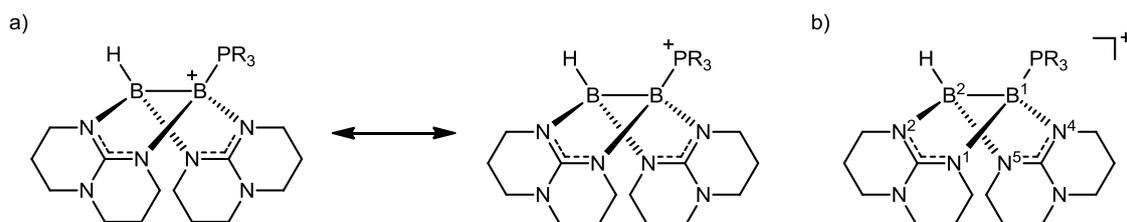
**Schema 2.10:** Dissoziation des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  zu  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und freiem Phosphin  $\text{PR}_3$  durch Spaltung der B–P-Bindung.

**Tabelle 2.5:** Vergleich berechneter Änderungen der Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R H^0$  und freien Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R G^0$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) bei 298 K und 1 bar für die Spaltung der B–P-Bindung in  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  unter Bildung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und  $\text{PR}_3$ .

	BP86/def2-SV(P)		B3LYP/def2-TZVP	
	$\Delta_R H^0$	$\Delta_R G^0$	$\Delta_R H^0$	$\Delta_R G^0$
$\text{PMe}_3$	118	77	92	44
$\text{PEt}_3$	110	59	74	21
$\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	100	49	64	11
$\text{P}i\text{Pr}_3$	93	42	63	7
$\text{PCy}_3$	68	10	41	-18
$\text{P}t\text{Bu}_3$	53	-8	9	-51
$\text{PHMe}_2$	106	58	75	26
$\text{PHEt}_2$	106	54	72	20
$\text{PHCy}_2$	95	38	60	3

Auch in dieser Betrachtung ist der Einfluss des sterischen Anspruchs der gebundenen Phosphine  $\text{PR}_3$  auf die Bindungsenergie der Bor-Phosphor-Bindung deutlich zu erkennen. Im Fall von  $\text{PCy}_3$  und  $\text{P}t\text{Bu}_3$  ist die Abspaltung des Phosphins mit  $\Delta_R H^0 = +41$  beziehungsweise  $+9 \text{ kJ mol}^{-1}$  (B3LYP/def2-TZVP) schwach endotherm und mit  $\Delta_R G^0 = -18$  beziehungsweise  $-51 \text{ kJ mol}^{-1}$  (B3LYP/def2-TZVP) dagegen schwach exergon. Während die Bildung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  experimentell noch beobachtet wird, ist die Bildung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{P}t\text{Bu}_3]^+$  nicht mehr möglich, was in Einklang mit den berechneten Werten steht. Von den synthetisch zugänglichen Verbindungen besitzt das Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  die schwächste B–P-Bindung, was sich für spätere Folgereaktionen als nützlich erweisen könnte. Die berechneten Werte zeigen ebenfalls, dass die B–P-Bindungsstärke durch Wahl des eingesetzten stabilisierenden Phosphins über einen gewissen Bereich variiert werden kann und somit eine Steuerung der Kationenreaktivität ermöglicht werden könnte.

Von besonderem Interesse war auch die Frage nach der Ladungsverteilung im Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$ , welche einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der Verbindung (z.B. gegenüber Nucleophilen) besitzen sollte. Abhängig von der Lage der positiven Ladung, wäre eine Beschreibung als Boronium- (positive Ladung am Boratom) oder Phosphonium-Kation (positive Ladung am Phosphoratom) denkbar (Schema 2.11). Aufschluss sollten hier die durchgeführten NBO-Rechnungen (Natural Bond Orbitals) liefern, deren Ergebnisse in Tabelle 2.6 dargestellt sind.



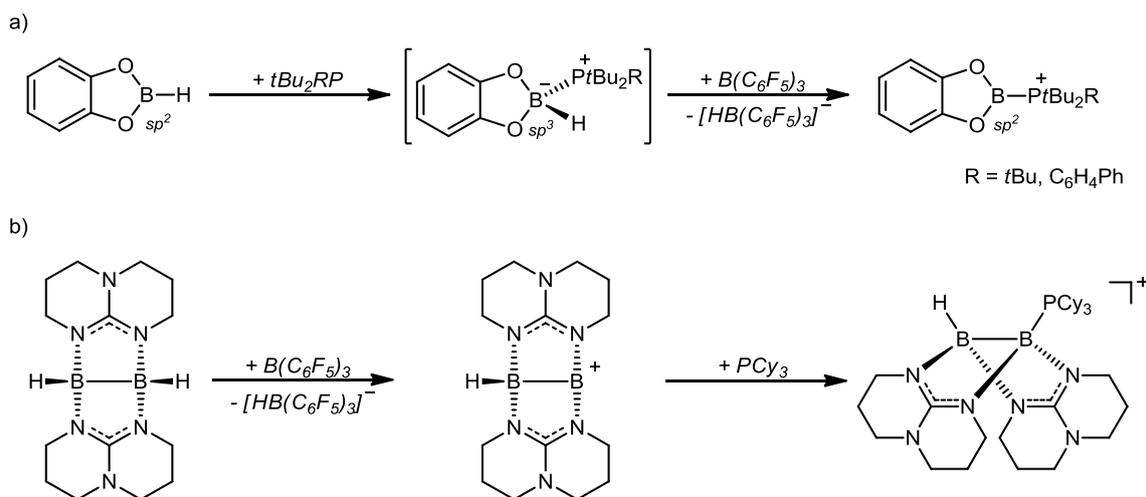
**Schema 2.11:** a) Möglichkeiten der Ladungsverteilung im Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$ . Befindet sich die positive Ladung am Boratom wäre eine Beschreibung als Boronium-Kation möglich. Tritt die positive Ladung dagegen am Phosphoratom auf handelt es sich um ein Phosphonium-Kation. b) Die Darstellung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  dient der Zuordnung, der im Text und in der Tabelle 2.6 angegebenen NBO-Ladungen zu den entsprechenden Atomen.

In der neutralen Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  besitzen die beiden Boratome B1 und B2 symmetriebedingt die gleiche Ladung von 0.16. Nach Abspaltung eines Hydridions steigt die positive Ladung an B1 des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  stark an. Ein Vergleich zwischen dem nicht-stabilisierten Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und den stabilisierten Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  zeigt, dass sich durch die Koordination des jeweiligen Phosphins ein großer Teil der positiven Ladung (0.5-0.6) vom Boratom B1 zum Phosphoratom verschiebt. In Tabelle 2.6 sind zusätzlich die aus den NBO-Rechnungen erhaltenen Ladungen der einfach protonierten Phosphine  $[\text{HPR}_3]^+$  aufgeführt, die jeweils den Extremfall mit einem „reinen“ kationischen Phosphoratom darstellen. In diesen Fällen sind die Phosphoratom der protonierten Phosphine  $[\text{HPR}_3]^+$  nur leicht stärker positiv geladen ( $\sim 0.07$ ), als in den entsprechenden stabilisierten Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$ . Die vorliegenden Daten lassen den Schluss zu, dass die positive Ladung am Phosphoratom lokalisiert ist und der am Phosphoratom gebundene  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]$ -Rest als schwach elektronenschiebender Substituent angesehen werden kann, in dem das Boratom B1 eine dem Proton vergleichbare Lewis-Acidität aufweist. Die Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  können somit als Diboranyl-Phosphonium-Kationen bezeichnet werden und stellen dadurch die ersten Vertreter ihrer Klasse dar.

**Tabelle 2.6:** Vergleich berechneter NBO-Ladungen (B3LYP/def2-TZVP) für P, B, H und N ausgewählter Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  (R = Me, Et,  $\text{C}_3\text{H}_5$ , *i*Pr, Cy),  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PHCy}_2]^+$  und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  beziehungsweise des neutralen Diborans  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ .

	P	B1	B2	H (B1/P)	H(B2)	N1	N4
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PMe}_3]^+$	1.344	0.069	0.205	-/-	-0.058	-0.564	-0.563
$[\text{HPMe}_3]^+$	1.347	-/-	-/-	0.019	-/-	-/-	-/-
$\text{PMe}_3$	0.771	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PEt}_3]^+$	1.323	0.098	0.200	-/-	-0.054	-0.570	-0.566
$[\text{HPEt}_3]^+$	1.343	-/-	-/-	0.007	-/-	-/-	-/-
$\text{PEt}_3$	0.758	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]^+$	1.339	0.098	0.201	-/-	-0.049	-0.564	-0.565
$[\text{HP}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]^+$	1.346	-/-	-/-	0.015	-/-	-/-	-/-
$\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	0.790	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{P}i\text{Pr}_3]^+$	1.304	0.152	0.189	-/-	-0.054	-0.583	-0.583
$[\text{HP}i\text{Pr}_3]^+$	1.314	-/-	-/-	0.005	-/-	-/-	-/-
$\text{P}i\text{Pr}_3$	0.743	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$	1.320	0.176	0.185	-/-	-0.051	-0.588	-0.582
$[\text{HPCy}_3]^+$	1.365	-/-	-/-	0.005	-/-	-/-	-/-
$\text{PCy}_3$	0.787	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PHCy}_2]^+$	1.088	0.113	0.202	-/-	-0.051	-0.571	-0.572
$[\text{H}_2\text{PCy}_2]^+$	1.111	-/-	-/-	0.030	-/-	-/-	-/-
$\text{PHCy}_2$	0.542	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$	-/-	0.765	0.077	-/-	-0.024	-0.616	-0.616
$[\text{HB}(\text{hpp})_2]$	-/-	0.158	0.157	-0.075	-0.070	-/-	-/-

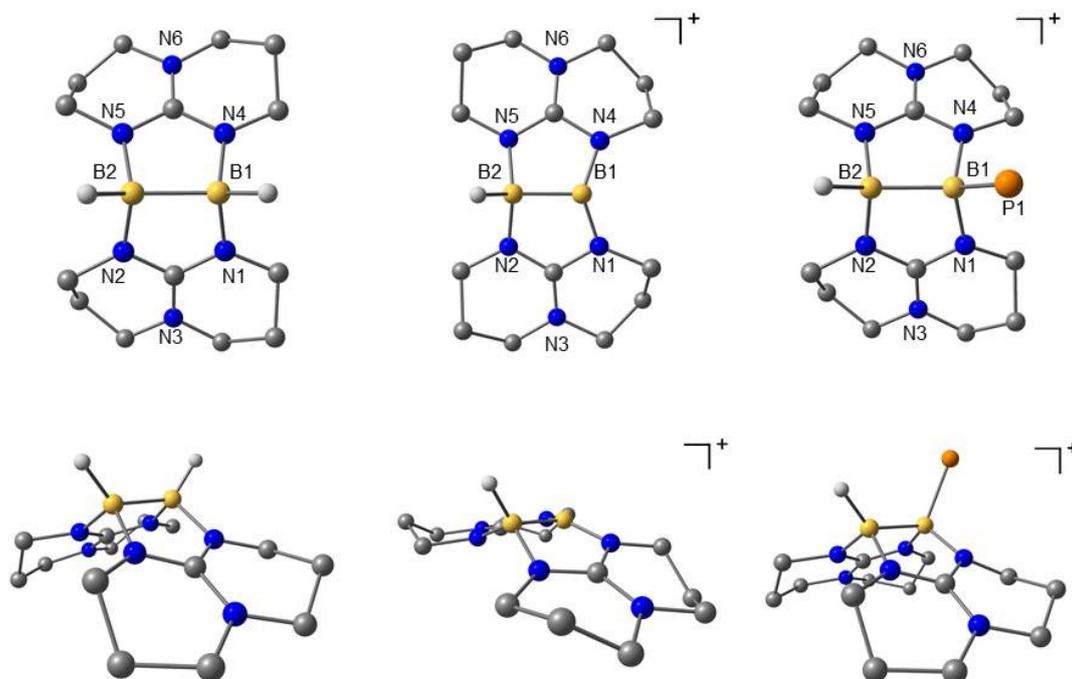
Zuletzt sollte die Frage nach der Bildung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  aus dem nach Hydridabspaltung intermediär gebildeten Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  geklärt werden. Mit der Umsetzung von Catecholboran,  $\text{P}i\text{Bu}_2\text{R}$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  konnten Stephan *et al.*, wie in Kapitel 1.4 gezeigt, die Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{B}-\text{P}i\text{Bu}_2\text{R}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (R = *t*Bu,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$ ) synthetisieren. Die Autoren postulierten dabei einen Mechanismus, in dem zunächst der Angriff des Phosphins an das dreifach-koordinierte Lewis-azide Boratom des Catecholborans stattfindet (Schema 2.12).



**Schema 2.12:** Postulierter Reaktionsmechanismus der Synthese von  $[(C_6H_4O_2)B-PtBu_2R][HB(C_6F_5)_3]$  ( $R = tBu, C_6H_4Ph$ ) ausgehend von Catecholboran,  $PtBu_2R$  und  $B(C_6F_5)_3$  (a) und möglicher Reaktionsverlauf der Bildung von  $[HB(hpp)_2B-PCy_3]^+$  über das postulierte Kation  $[HB(hpp)_2B]^+$  (b).

Durch den Angriff des Phosphins an Catecholboran ändert sich die Hybridisierung am Boratom von  $sp^2$  nach  $sp^3$ . Aus der intermediär gebildeten Spezies  $[(C_6H_4O_2)B(H)-PtBu_2R]$  kann die angreifende Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  einen hydridischen Wasserstoff abspalten, wobei das Kation  $[(C_6H_4O_2)B-PtBu_2R]^+$  gebildet wird und eine Rehybridisierung des Boratoms von  $sp^3$  nach  $sp^2$  stattfindet. Im Fall des Diborans  $[HB(hpp)]_2$  ist dieser Reaktionspfad nicht möglich, da beide Boratome vierfach-koordiniert vorliegen und somit keine freien Bindungsstellen für das Phosphin aufweisen. In Folge dessen muss die Lewis-Säure zunächst einen hydridischen Wasserstoff abspalten, was schließlich zu dem Kation  $[HB(hpp)_2B]^+$  führt. Dabei sollte sich die Hybridisierung am Boratom B1 von  $sp^3$  nach  $sp^2$  ändern. Allerdings scheint auf den ersten Blick eine planare Ausrichtung bedingt durch die relativ starren hpp-Brückensubstituenten sterisch ungünstig zu sein. Um diesen Sachverhalt zu klären wurden die berechneten Strukturen (B3LYP/def2-TZVP) der Verbindungen  $[HB(hpp)]_2$ , sowie der beiden Kationen  $[HB(hpp)_2B]^+$  und  $[HB(hpp)_2B-PCy_3]^+$  miteinander verglichen (Abbildung 2.18). Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 2.7 gegenübergestellt. Der für die literaturbekannte Diboran(4)-Verbindung  $[HB(hpp)]_2$  berechnete B–B-Abstand von 1.744 Å weicht nur geringfügig von dem experimentell bestimmten Wert von 1.772(3) Å ab. Auch die berechneten B–N-Abstände von 1.585 und 1.582 Å, sowie die N–B–N-Bindungswinkel mit 111.52 und 112.06° stimmen mit den, aus den Röntgenstrukturerperimenten bestimmten, Werten gut überein, was für die hohe Qualität der berechneten Struktur spricht. Gleiches gilt für das Kation  $[HB(hpp)_2B-PCy_3]^+$ , dessen Energieminimumstruktur ebenfalls gut mit der, aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Struktur übereinstimmt. Aufgrund dieser Tatsache kann davon ausgegangen werden, dass mit den quantenchemischen Untersuchungen auf B3LYP/def2-

TZVP-Niveau auch im Fall des synthetisch nicht zugänglichen Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ , bei dem aufgrund des Fehlens entsprechender experimenteller Strukturdaten ein direkter Vergleich unmöglich ist, qualitativ richtige Strukturdaten berechnet wurden, die für den folgenden Vergleich herangezogen werden können.



**Abbildung 2.18:** Energieminimumstrukturen (B3LYP/def2-TZVP) der neutralen Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  (links), des postulierten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  (Mitte) und des stabilisierten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  (rechts). Zur Veranschaulichung der N–B–N-Bindungswinkel sind die Verbindungen in zwei verschiedenen Perspektiven gezeigt. Der Übersichtlichkeit wegen sind im Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  die am Phosphor gebundenen Cyclohexylgruppen nicht dargestellt.

**Tabelle 2.7:** Vergleich ausgewählter berechneter (B3LYP/def2-TZVP) Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für die neutrale Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ , sowie die Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$ .

	$[\text{HB}(\text{hpp})_2]$	$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$	$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$
B1–B2	1.744	1.655	1.756
B1–N1	1.585	1.442	1.553
B1–N4	1.585	1.442	1.566
B2–N2	1.582	1.577	1.571
B2–N5	1.582	1.577	1.564
N1–B1–N4	111.52	133.43	114.33
N2–B2–N5	112.06	123.37	113.03
B2–B1–N1	99.47	109.50	100.61
B2–B1–N4	99.46	109.50	99.63

Alle in Abbildung 2.18 abgebildeten Spezies besitzen eine dachförmige Konformation, wobei die N–B–N-Bindungswinkel von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  mit 111.52 und 112.06° und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  mit 114.33 und 113.03° miteinander vergleichbar sind. Das Kation

$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  besitzt dagegen eine deutlich flachere Dachstruktur mit N–B–N-Bindungswinkeln, die sich mit  $133.43$  und  $123.37^\circ$  zudem stark voneinander unterscheiden. Die starke Aufweitung des N1–B1–N4-Bindungswinkels resultiert aus dem Verlangen des Boratoms (B1) eine planare Anordnung mit  $120^\circ$  Bindungswinkel eingehen zu wollen, was durch die starren hpp-Brückensubstituenten bis zu einem gewissen Grad verhindert wird. Die Auswirkungen dieser Konformationsänderung sind zudem an der Aufweitung des N2–B2–N5-Bindungswinkels am benachbarten Boratom (B2) auf  $123.37^\circ$  und der Verdrillung der hpp-Substituenten entlang der B–B-Bindungsachse zu erkennen. So nehmen die hpp-Brückensubstituenten in  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  mit Diederwinkeln von  $0.3$  bis  $2.3^\circ$  eine nahezu ekliptische Anordnung entlang der B–B-Bindungsachse ein. Die sterischen Spannungen in dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  führen dagegen zu einer leicht gestaffelten Konformation mit Diederwinkeln von  $15^\circ$ . Aus dieser sterischen Spannung resultiert die hohe Reaktivität des Kations. Im Folgeschritt treten mit der Stabilisierung durch das Phosphin und der Dimerisierung (vgl. Kapitel 2.6) nun zwei Reaktionen in Konkurrenz zueinander, von denen Erstere scheinbar bevorzugt ist. Arbeitet man mit einem leichten Unterschuss an Phosphin, kann stets in geringem Maße die Bildung des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  beobachtet werden, was diese These zusätzlich stützt. Bei einem Überschuss an Phosphin wird dagegen ausschließlich die Bildung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PR}_3]^+$  beobachtet.

### 2.3.5 Stabilitätsuntersuchungen an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

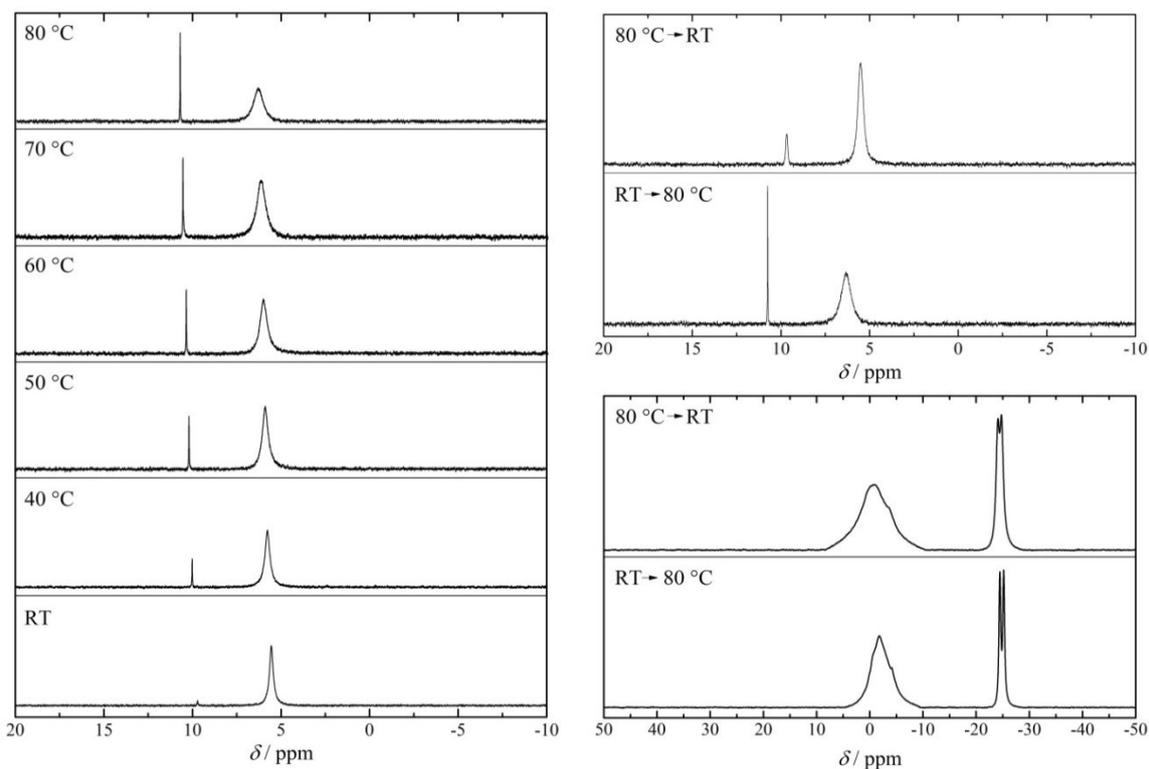
Während die Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  in THF und Brombenzol über mehrere Wochen bei Raumtemperatur ohne Zersetzung gelagert werden kann, tritt in Dichlormethan bereits nach wenigen Tagen der Zerfall der Verbindung ein. Dabei kann mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie die Bildung des freien Phosphins bei  $\delta = 10.56$  ppm nachgewiesen werden.<sup>122</sup> Als weitere Phosphorspezies wird das Kation  $[\text{HPCy}_3]^+$  mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 33.00$  ppm identifiziert. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum tritt als intensivstes Signal ein Dublett bei  $\delta = 1.93$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BH}} = 111$  Hz auf. Das zugehörige ESI<sup>+</sup>-Spektrum zeigt ein Signal bei  $m/z = 438.40$  (100 %). Alle ermittelten Daten deuten auf die Bildung der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  als Zerfallsprodukt hin. Die gezielte Synthese der analogen Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  wurde bereits in Kapitel 2.2.3 mit der Hydridabspaltung an den entsprechenden Diboran(6)-Verbindungen vorgestellt. Auch in Acetonitril konnte nach kurzer

<sup>122</sup> J. Schraml, M. Čapka, V. Blechta, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 544–547.

Zeit der Zerfall der Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  beobachtet werden, was unter anderem anhand der Bildung des freien Phosphins  $\text{PCy}_3$  und dessen Nachweis im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt wurde. Durch das im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum auftretende Dublett bei  $\delta = -1.16$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BH}} = 130$  Hz und der im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachteten Signale bei  $\delta = 154.57$  ( $\text{C}_q$ ), 47.76 ( $\text{CH}_2$ ), 44.20 ( $\text{CH}_2$ ) und 22.03 ppm ( $\text{CH}_2$ ), konnte hier das Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  (vgl. Kapitel 2.2.2) als Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden.

Auffällig war zudem die Tatsache, dass auch nach gründlicher Aufreinigung in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  stets ein geringer Anteil des freien Phosphins  $\text{PCy}_3$  zu beobachten war. Dieses Phänomen ist in allen untersuchten Lösungsmitteln (DCM, THF, Brombenzol) zu beobachten, was die Frage nach einem möglichen Gleichgewicht zwischen dem stabilisierten Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  und dem nichtstabilisierten Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und dem Phosphin  $\text{PCy}_3$  in Lösung aufwarf. Um diese Frage zu klären wurden temperaturabhängige  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen der Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  in  $[\text{D}_5]$ -Brombenzol durchgeführt, wobei die Lösung in einem Temperaturbereich zwischen 22 °C (RT) und 80 °C in Temperaturschritten von 10 °C erwärmt und vermessen wurde. Nach Erreichen der Maximaltemperatur von 80 °C wurde die Lösung wieder auf RT abgekühlt und ein weiteres  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Wie in Abbildung 2.19 zu erkennen ist, nimmt das anfänglich kaum vorhandene Signal des freien Phosphins bei  $\delta = 9.71$  ppm mit steigender Temperatur stetig zu, was auf eine Abspaltung von  $\text{PCy}_3$  schließen lässt. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur konnte wieder die Intensitätsabnahme des entsprechenden Signals beobachtet werden, was ein erstes Indiz für das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen freiem und gebundenem Phosphin gab. Weitere  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen bei Raumtemperatur zeigten auch nach drei beziehungsweise fünf Tagen das gleiche Verhältnis von freiem zu gebundenem Phosphin. In den zugehörigen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren konnten allerdings keine zusätzlichen Signale beobachtet werden, die auf die Bildung des nichtstabilisierten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  schließen lassen, welches laut Rechnung zwei Signale bei  $\delta = 63.00$  und  $-6.10$  ppm (B3LYP/def2-TZVP) zeigen sollte. Eine mögliche Begründung könnte hier die scheinbar zu geringe Konzentration dieser Spezies in Kombination mit der durch die zu große Linienbreite des wasserstofffreien Boratoms B1 bedingten, schlechten Auflösung des Signals sein. Somit kann letztlich ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht zwischen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+/\text{PCy}_3$  nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Ergebnisse geben dennoch Anlass zu der Vermutung, dass bedingt durch die scheinbar leichte Dissoziation der B-P-Bindung ein Austausch

der stabilisierenden Base in dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  grundsätzlich möglich sein sollte. Um weitere Erkenntnisse zu erhalten, wurden Austausch-Experimente durchgeführt.



**Abbildung 2.19:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  in  $[\text{D}_5]$ -Brombenzol bei verschiedenen Temperaturen. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (links) ist mit der Zunahme des Singulett bei  $\delta = 9.71$  ppm mit steigender Temperatur die Freisetzung des Phosphins  $\text{PCy}_3$  zu erkennen. Abkühlen der Lösung auf RT (oben rechts) führt wieder zur Abnahme des entsprechenden Signals. In dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 80 °C werden keine zusätzlichen Signale beobachtet, die auf das freie Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  schließen lassen. In den aufgenommenen Spektren wird mit steigender Temperatur eine Verschiebung der auftretenden Signale zu tieferem Feld beobachtet, was der Grund für die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  und  $\text{PCy}_3$  in den Vergleichsspektren (oben rechts) ist.

## 2.4 Reaktivitätsstudien an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

### 2.4.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung

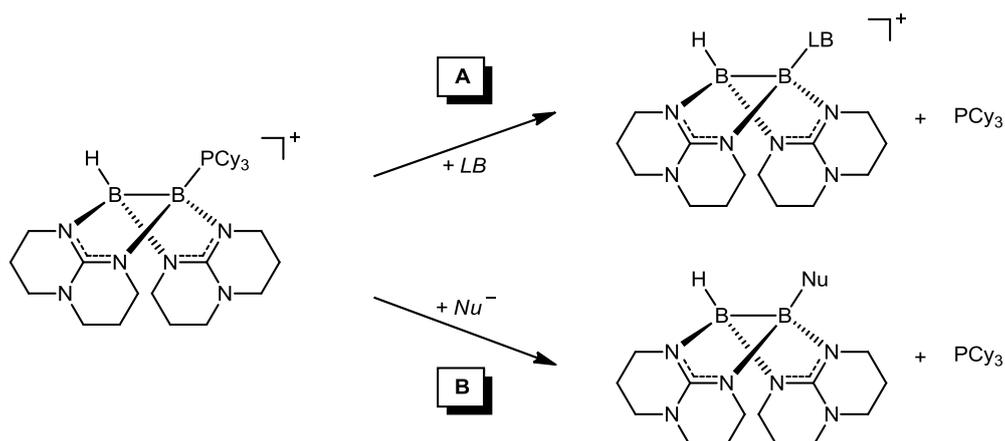
Mit der erfolgreichen Synthese der Diboranyl-Phosphonium-Verbindungen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PCy}_3, \text{PHCy}_2, \text{P}i\text{Pr}_3, \text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ ) konnte die B-H-Aktivierung an der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  durch Hydridabspaltung und die anschließende Stabilisierung des intermediär gebildeten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  gezeigt werden. Die Abspaltung hydridischer Wasserstoffatome mit Hilfe von geeigneten Lewis-Säuren ermöglicht somit einen Zugang zu kationischen Borverbindungen, die aufgrund ihrer hohen Lewis-Azidität und einzigartigen Reaktivität von großem präparativem Interesse sind.<sup>123,124</sup> So zeigen neueste Entwicklungen in dem Gebiet der Homogenkatalyse, dass die Hydrierung von Iminen mit katalytischen Mengen an NHC-stabilisierten Boreniumkationen möglich ist und eine gute Alternative zu übergangsmetallkatalysierten Hydrierungen bietet.<sup>125</sup> Als kationische Synthesebausteine könnten Boreniumkationen mit geeigneten Reaktionspartnern einen Zugang zu oligomeren Borverbindungen mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Bindungen bieten, oder die Knüpfung anderer Element-Element-Bindungen ermöglichen.

Im vorangegangenen Kapitel 2.3 konnte anhand von experimentellen und theoretischen Untersuchungen die mitunter große Labilität der B-P-Bindung in den Diboranyl-Phosphonium-Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  gezeigt werden. Durch Wahl des stabilisierenden Phosphins kann die B-P-Bindungsenergie variiert werden und somit letztlich die Reaktivität der Verbindung gezielt beeinflusst werden. Gerade die Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ , mit ihrer scheinbar leicht zu spaltenden B-P-Bindung zeigt aus diesem Grund ein hohes Potential für die Verwendung als kationischer B<sub>2</sub>-Synthesebaustein. Durch Umsetzung mit geeigneten Reaktionspartnern sollte es daher möglich sein, neue Element-Element-Bindungen zu knüpfen und so weitere Derivate dieser Verbindung zugänglich zu machen. Um diesen Sachverhalt zu klären, sollte die Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  in weiterführenden Versuchen sowohl mit neutralen, als auch mit anionischen Nukleophilen zur Reaktion gebracht werden (Schema 2.13).

<sup>123</sup> W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163.

<sup>124</sup> T. S. DeVries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282.

<sup>125</sup> a) J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731; b) J. M. Farrell, R. T. Posaratnanathan, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2010–2015; c) P. Eisenberger, B. P. Bestvater, E. C. Keske, C. M. Crudden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2467–2471; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2497–2501.



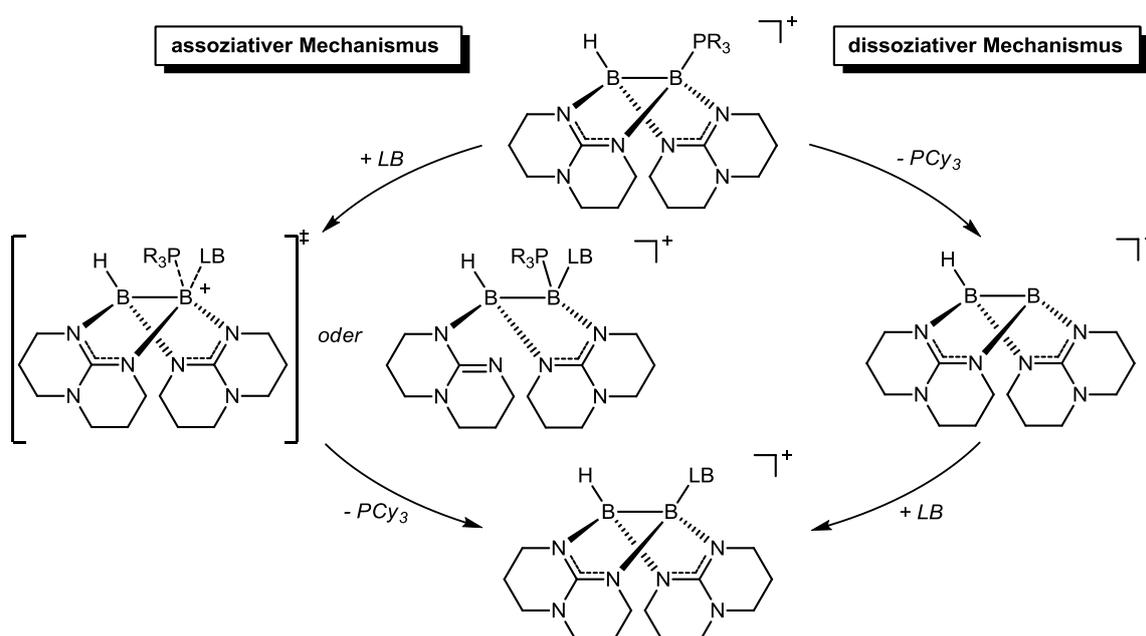
**Schema 2.13:** Austausch des stabilisierenden Phosphins in dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  gegen neutrale (Weg **A**) und anionische Nucleophile (Weg **B**). Die Umsetzung mit neutralen Nucleophilen entspricht einem einfachen Lewis-Basen-Austausch und würde wieder zu einer kationischen Spezies führen. Bei der Umsetzung mit anionischen Nucleophilen wird dagegen die Bildung einer neutralen Verbindung erwartet.

Die Umsetzung mit einem neutralen Nucleophil (Weg **A**) sollte dabei erneut eine kationische Spezies hervorbringen, wohingegen die Reaktion mit einem anionischen Nucleophil (Weg **B**) zu einer neutralen Verbindung führen sollte. Als neutrale Nucleophile wurden die Verbindungen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{hppH}$ ,  $\text{Htbo}$  und das N-heterozyklische Carben IDip (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) gewählt. Mit Lithium-Phenylacetylid, Methylolithium und *n*-Butyllithium wurden drei anionische Nucleophile für die Umsetzungen gewählt.

Da die folgenden Untersuchungen lediglich die Machbarkeit eines Basenaustauschs zeigen und für spätere Arbeiten auf diesem Themengebiet richtungsweisend sein sollen, wurden die Versuche überwiegend im NMR-Maßstab durchgeführt, weshalb auf die Aufarbeitung und Isolierung der erhaltenen Reaktionsprodukte verzichtet wurde. Lediglich in besonders aussichtsreichen Fällen wurde die entsprechende Reaktion zudem im präparativen Maßstab durchgeführt und versucht, das Reaktionsprodukt analysenrein zu erhalten.

### 2.4.2 Lewis-Basen-Austausch an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

Für den angestrebten Austausch der Lewis-Base sind, wie in Schema 2.14 gezeigt, mit der assoziativen beziehungsweise dissoziativen Substitution grundsätzlich zwei Reaktionswege denkbar, wobei der assoziative Mechanismus die Bildung eines  $\text{S}_{\text{N}}^2$ -artigen Übergangszustands (fünffach-koordiniertes Boratom), oder die vorübergehende Spaltung einer B–N-Bindung (vierfach-koordiniertes Boratom) erfordern würde. Dies erscheint allerdings zum einen aus sterischen Gründen und zum anderen wegen der starken B–N-Bindung unmöglich zu sein.



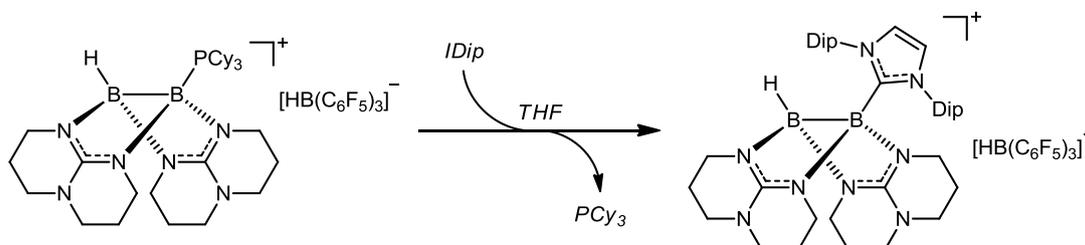
**Schema 2.14:** Der assoziative und dissoziative Mechanismus stellen zwei mögliche Reaktionswege des Basenaustauschs an dem Diboranyl-Phosphonium-Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  dar.

Deutlich realistischer scheint hier der dissoziative Mechanismus, indem zunächst die Bindung zum Phosphin gespalten wird und in diesem Zuge das Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  entsteht. In Folge dessen ändert sich die Koordinationszahl am Boratom B1 von vier auf drei. Dieses besitzt jetzt neben der freien Bindungsstelle auch eine Elektronenlücke, welche durch die eintretende Lewis-Base stabilisiert werden kann. Im Hinblick auf den großen sterischen Anspruch der beteiligten Lewis-Basen und der oben gezeigten potentiell einfachen Möglichkeit der Spaltung der Bor-Phosphor-Bindung scheint der dissoziative Mechanismus aus diesen Überlegungen heraus deutlich bevorzugt zu sein. Voraussetzung für diesen ist somit ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  und dem freien Phosphin beziehungsweise dem unstabilisierten Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ .

Im Fokus der Untersuchungen stand zunächst der einfache Lewis-Basen-Austausch (Weg A in Schema 2.13) an dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$ . Um einen Überblick über die Machbarkeit dieser Substitutionsreaktionen mit den ausgewählten Lewis-Basen zu bekommen, wurden im Vorfeld die Änderungen der Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R H^0$  und die, der freien Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R G^0$  für die Substitution von  $\text{PCy}_3$  in  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  gegen die oben genannten Lewis-Basen in der Gasphase berechnet (BP86/def2-SV(P)). Neben dem NHC IDip wurden auch die thermodynamischen Parameter für die Umsetzungen mit den NHCs *ItBu* (*ItBu* = 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden) und *IMe* (*IMe* = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) berechnet. Dies gestattete zudem einen Vergleich des sterischen Einflusses der NHC-gebundenen Substituenten. Für die Substitution durch  $\text{NEt}_3$  wurden mit  $\Delta_R H^0 = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta_R G^0 = 18 \text{ kJ mol}^{-1}$  schwach endotherme beziehungsweise endergone Werte erhalten. Die Substitution mit den deutlich stärkeren Basen *hppH* und *Htbo* führt dagegen mit  $\Delta_R H^0 = -124$  beziehungsweise  $-128 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta_R G^0 = -128$  beziehungsweise  $-134 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu stark exothermen beziehungsweise exergonen Werten, was einen potentiellen Basenaustausch ermöglichen sollte. Der Basenaustausch mit den NHCs *ItBu*, IDip und *IMe* ist mit  $\Delta_R H^0 = -24, -103$  und  $-135 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta_R G^0 = -19, -88$  und  $-140 \text{ kJ mol}^{-1}$  ebenso thermodynamisch begünstigt, wobei der sterische Einfluss der NHC-gebundenen Alkyl- und Arylreste einen großen Einfluss auf die Reaktion besitzt. Die aus den Gasphasenrechnungen gewonnenen Erkenntnisse wurden schließlich durch die Umsetzungen im NMR-Maßstab bestätigt. Während der Basenaustausch mit  $\text{NEt}_3$  nicht möglich war, konnten die Verbindungen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-hppH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-IDip}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  auch im präparativen Maßstab synthetisiert werden. Auf die Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen soll im Folgenden näher eingegangen werden.

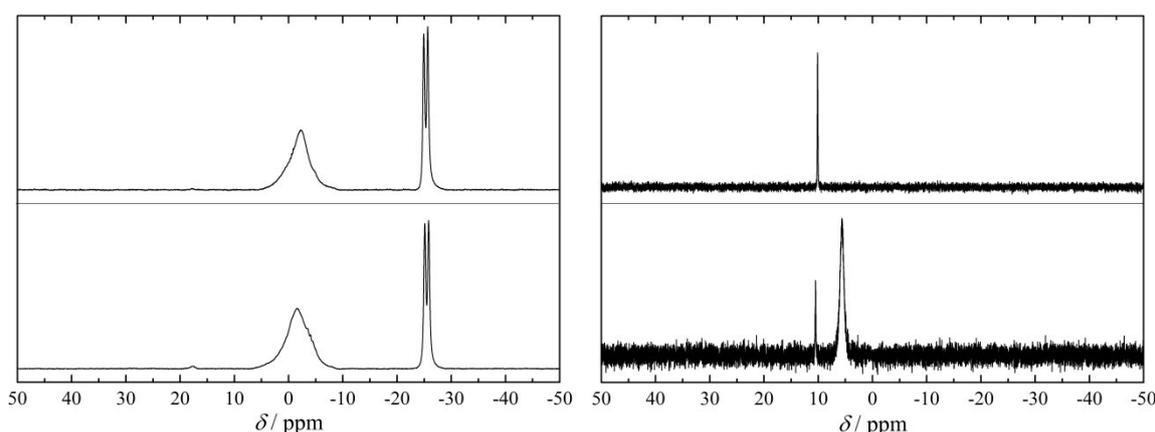
### Lewis-Basen-Austausch mit 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IDip)

Der Basenaustausch wurde zunächst im NMR-Maßstab durchgeführt, wobei äquimolare Mengen an  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit IDip in  $[\text{D}_8]$ -THF zur Reaktion gebracht wurden (Schema 2.15).



**Schema 2.15:** Umsetzung der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit dem NHC IDip in  $[\text{D}_8]$ -THF.

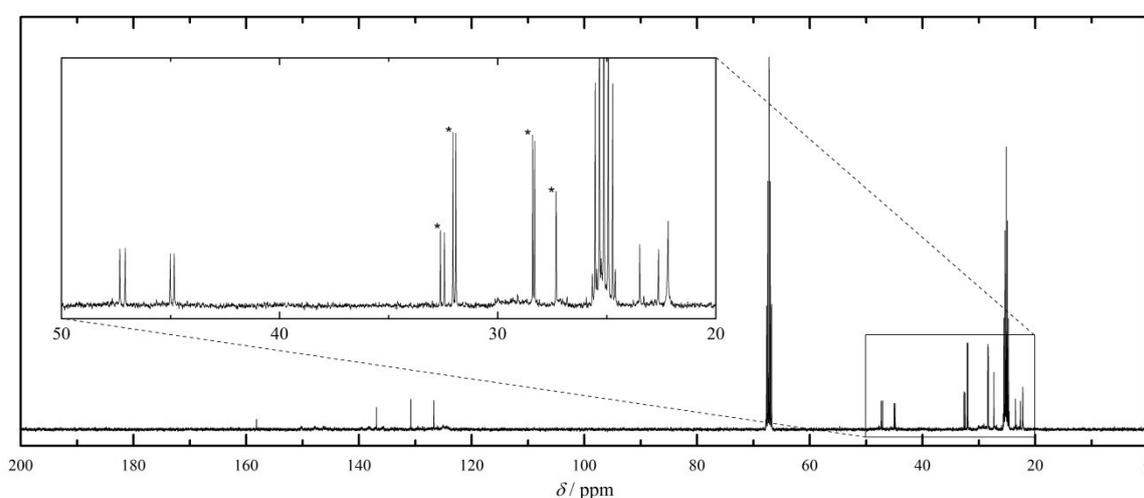
Nach einer Reaktionszeit von 3 h konnte eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Reaktionsprodukt beobachtet werden. Vergleicht man die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von Produkt und Edukt, so stellt man keine signifikanten Veränderungen bezüglich der Signallage und -form fest. Im Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IDip}]^+$  besitzen die beiden Boratome B1 und B2, analog zu  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  ähnliche chemische Verschiebungen. Es tritt ein breites Signal bei  $\delta = -2.37$  ppm auf, das zu dem Dublett-Signal des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bei  $\delta = -25.48$  ppm ( $^1J_{\text{BH}} = 93$  Hz) ein Integralverhältnis von 2:1 aufweist (Abbildung 2.20).



**Abbildung 2.20:** Vergleich der  $^{11}\text{B}$ - (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (rechts) für die Umsetzung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und IDip in  $[\text{D}_8]$ -THF. Die oberen Spektren entsprechen der Reaktionslösung, die unteren Spektren zeigen das Edukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .

Auch die berechneten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen (BP86/def2-SV(P)) zeigen mit  $\delta = -3.58$  (B1) und  $-2.76$  ppm (B2) für das Modellkation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IMe}]^+$ , eine nur geringe Differenz in ihren chemischen Verschiebungen. Für eine erfolgreiche Umsetzung spricht zudem das Verschwinden des breiten Eduktsignals bei  $\delta = 5.80$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Dage-

gen tritt nur noch das charakteristische Singulett des freien Phosphins  $\text{PCy}_3$  bei  $\delta = 10.05$  ppm auf, welches zusätzlich durch die im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auftretenden Signale bei  $\delta = 32.54, 31.99, 28.36$  und  $27.32$  ppm eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die Signale der beiden hpp-Substituenten erfahren mit  $\delta = 47.32$  (N-CH<sub>2</sub>),  $47.08$  (N-CH<sub>2</sub>),  $45.01$  (N-CH<sub>2</sub>),  $44.83$  (N-CH<sub>2</sub>),  $22.63$  (CH<sub>2</sub>),  $22.18$  ppm (CH<sub>2</sub>) im Vergleich zum Edukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  eine leichte Verschiebung ins Tieffeld. Das quartäre C-Atom der hpp-Substituenten weist dagegen mit  $\delta = 158.15$  ppm eine dem Edukt vergleichbare chemische Verschiebung auf. Die weiteren sechs Signale (Abbildung 2.21), die im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auftreten, können dem gebundenen NHC-Substituenten zugeordnet werden.

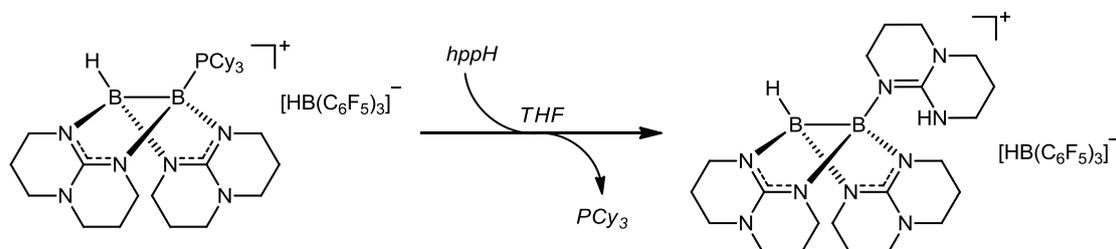


**Abbildung 2.21:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung für die Umsetzung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und IDip in  $[\text{D}_8]$ -THF. Die gekennzeichneten Signale (\*) entsprechen den Kohlenstoffsignalen des freien Phosphins  $\text{PCy}_3$ . Alle anderen auftretenden Signale können der Zielverbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-IDip}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  zugeordnet werden.

Im  $\text{ESI}^+$ -Massenspektrum tritt das Signal des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-IDip}]^+$  bei  $m/z = 687.4$  (100 %) auf, das zusätzlich über dessen charakteristisches Isotopenmuster bestätigt wird. Daneben ist ein weiteres Signale bei  $m/z = 299.6$  (32 %) zu beobachten, das dem Fragment  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  entspricht. Dieses Signal tritt ebenfalls in den Massenspektren der Diboranyl-Phosphonium-Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PR}_3]^+$  auf, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Bildung des Ions im Massenspektrometer zurückzuführen ist, da das Signal des freien Kations in den NMR-Spektren nie beobachtet wurde. Im  $\text{ESI}^-$ -Massenspektrum wird lediglich das Signal des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bei  $m/z = 513.0$  (100 %) beobachtet, was dessen Stabilität gegenüber dem eingesetzten NHC zeigt.

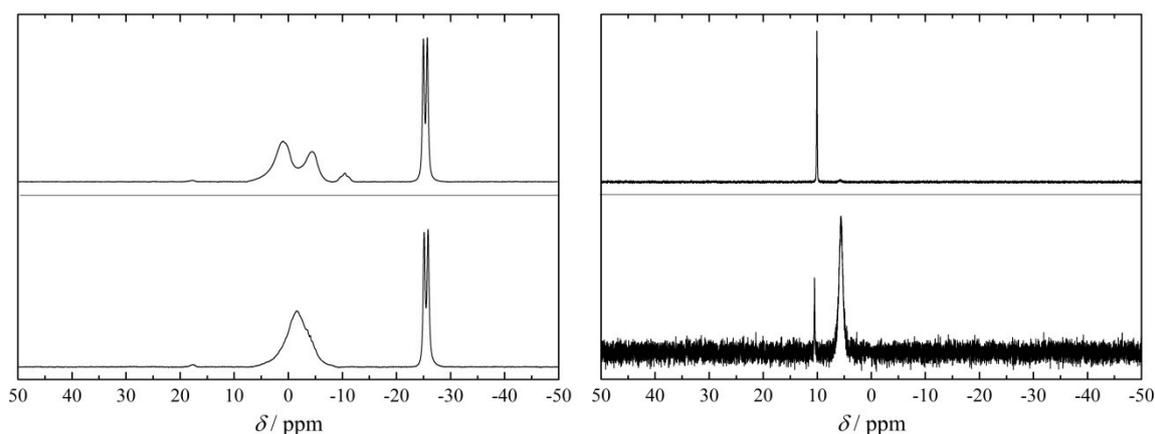
**Lewis-Basen-Austausch mit 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinat (hppH)**

Analog der Reaktion mit IDip wurde der Basenaustausch zunächst im NMR-Maßstab mit  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und äquimolaren Mengen hppH in  $[\text{D}_8]$ -THF durchgeführt (Schema 2.16).



**Schema 2.16:** Umsetzung der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit dem Guanidin hppH.

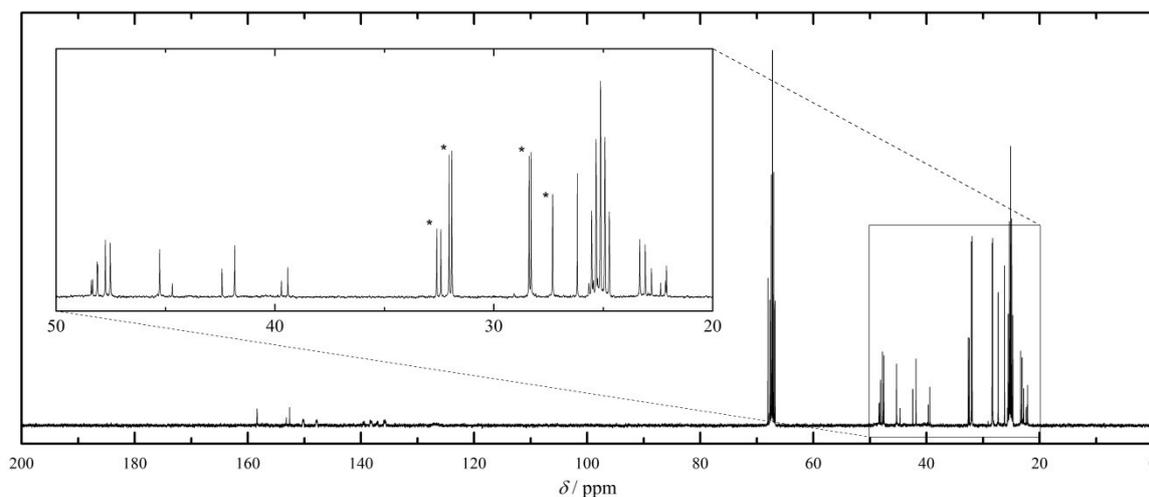
Nach einer Reaktionszeit von einem Tag konnte eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Reaktionsprodukt beobachtet werden. Ein Vergleich der in Abbildung 2.22 abgebildeten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigt deutlich die Umsetzung zum gewünschten Reaktionsprodukt.



**Abbildung 2.22:** Vergleich der  $^{11}\text{B}$ - (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (rechts) für die Umsetzung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und hppH in  $[\text{D}_8]$ -THF. Die oberen Spektren entsprechen der Reaktionslösung, die unteren Spektren zeigen das Edukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .

Die beiden Singulett-Signale bei  $\delta = 0.91$  und  $-4.54$  ppm können den beiden Boratomen B1 und B2 des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{hppH}]^+$  zugeordnet werden und stimmen weitestgehend mit den berechneten chemischen Verschiebungen (BP86/def2-SV(P)) von  $\delta = -0.44$  (B1) und  $-7.13$  ppm (B2) überein. Die beiden Boratome B1 und B2 unterscheiden sich deutlicher in ihren chemischen Verschiebungen als im Edukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$ . Sowohl das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , als auch freies  $\text{PCy}_3$  können anhand der NMR-Spektren nachgewiesen werden (Abbildung 2.23). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten zwei Signalsätze von je sieben Signalen

auf, die den zwei verbrückenden hpp-Substituenten B2-(**hpp**)<sub>2</sub>-B1 und dem einfach gebundenen hppH-Substituenten B1-**hppH** zugeordnet werden können.



**Abbildung 2.23:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung für die Umsetzung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und hppH in  $[\text{D}_8]$ -THF. Die gekennzeichneten Signale (\*) entsprechen den Kohlenstoffsignalen des freien Phosphins  $\text{PCy}_3$ . Alle anderen auftretenden Signale können der Zielverbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-hppH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  zugeordnet werden.

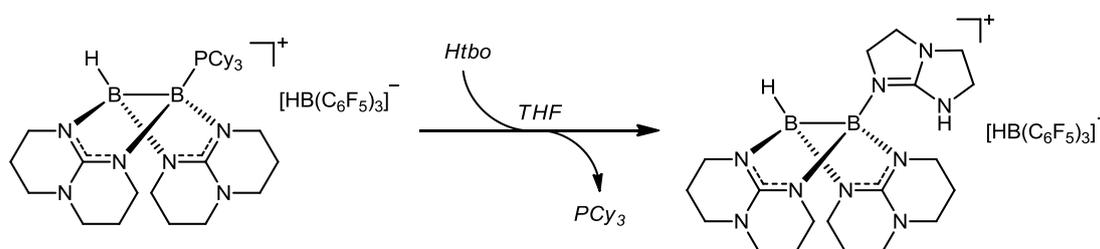
Im  $\text{ESI}^+$ -Massenspektrum tritt das Signal des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-hppH}]^+$  bei  $m/z = 438.2$  (100 %) auf, das zusätzlich über das charakteristische Isotopenmuster zugeordnet werden konnte. Daneben sind zwei weitere Signale bei  $m/z = 291.1$  (73 %) und 299.4 (25 %) zu beobachten, die den Fragmenten  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$  und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  entsprechen, die mit großer Wahrscheinlichkeit im Massenspektrometer gebildet werden, da Signale dieser Kationen in den NMR-Spektren nicht beobachtet werden. Im  $\text{ESI}^-$ -Massenspektrum tritt wieder das Signal des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bei  $m/z = 513.1$  (100 %) auf.

Zusätzliche Signale in den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren deuten auf ein mögliches Nebenprodukt beziehungsweise Zerfallsprodukt des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-hppH}]^+$  hin. So tritt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neben den Signalen der gewünschten Zielverbindung ein Triplett bei  $\delta = -10.99$  ppm auf (vgl. Abbildung 2.22), dessen Kopplungskonstante aufgrund der niedrigen Auflösung des Signals auf  $^1J_{\text{BH}} = 100$  Hz abgeschätzt wird. Im zugehörigen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt an gleicher Stelle ein scharfes Singulett auf, das eindeutig auf die Anwesenheit eines  $\text{BH}_2$ -Fragments schließen lässt. Die chemische Verschiebung liegt dabei im typischen Bereich vergleichbarer vierfach-kordinierter Borane, wie  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})_2]$  ( $\delta = -10.82$  ppm)<sup>102</sup> und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})_2]$  ( $\delta = -2.40$  ppm).<sup>41</sup> Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein weiterer, für hppH-Systeme charakteristischer Satz von sieben Signalen beobachtet. In Verbindung mit dem im Massenspektrum beobachteten Signal bei  $m/z = 291.1$  wird das Kati-

on  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$  als Neben- beziehungsweise Zerfallsprodukt postuliert (Abbildung 2.24). Diese Zwischenstufe konnte bereits in geringen Mengen beim Zerfall der Verbindung  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]\text{Cl}$  in Toluol erhalten und mittels Kristallstrukturanalyse identifiziert werden.<sup>107</sup> Der Initialschritt der Zersetzung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{hppH}]^+$  ist wahrscheinlich die Übertragung eines Protons vom hppH-Substituenten, infolge derer die Verbindung unter Bildung von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$  zerfällt.

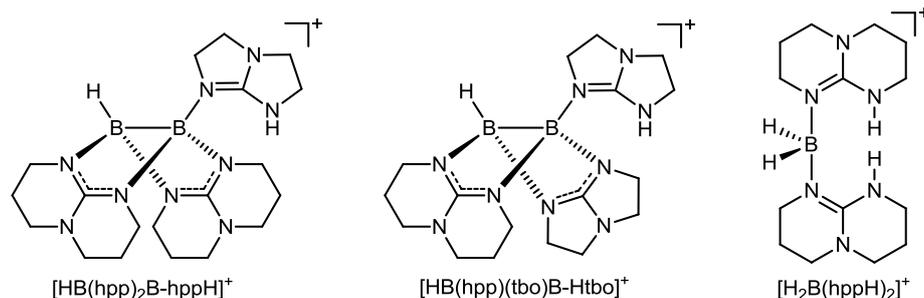
### Lewis-Basen-Austausch mit 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en (Htbo)

Der Basenaustausch mit Htbo wurde analog der oben beschriebenen Vorgehensweise ebenfalls im NMR-Maßstab durchgeführt und liefert vergleichbare Ergebnisse (Schema 2.17).



**Schema 2.17:** Umsetzung der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit dem Guanidin Htbo.

Der Nachweis des freien Phosphins  $\text{PCy}_3$ , anhand dessen charakteristischer Signale in den  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, sowie die beiden im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum auftretenden Signale bei  $\delta = -0.85$  und  $-4.93$  ppm deuten ebenfalls auf einen erfolgreichen Basenaustausch und die Bildung des gewünschten Reaktionsprodukts hin. Das im Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ) auftretende Signal bei  $m/z = 410.3$  entspricht dem erwarteten Reaktionsprodukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{Htbo}]^+$  und bestätigt dessen Bildung. Allerdings scheint auch diese Verbindung nicht stabil zu sein, was nach längerer Standzeit der Reaktionslösung ebenfalls mit der Bildung des Kations  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$  einhergeht (Abbildung 2.24), das sich anhand des Triplets bei  $\delta = -10.96$  ppm ( $^1J_{\text{BH}} = 95$  Hz) im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum, sowie im Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ) mit  $m/z = 291.1$  nachweisen lässt. Entgegen der vorangegangenen Umsetzung mit hppH wird neben diesem Zerfallsprodukt die Bildung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})(\text{tbo})\text{B}-\text{Htbo}]^+$  als weiteres Reaktionsprodukt beobachtet (Abbildung 2.24). Das entsprechende Signal dieser Verbindung tritt im Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ) bei  $m/z = 382.4$  auf und stellt das Signal mit der höchsten Intensität dar.



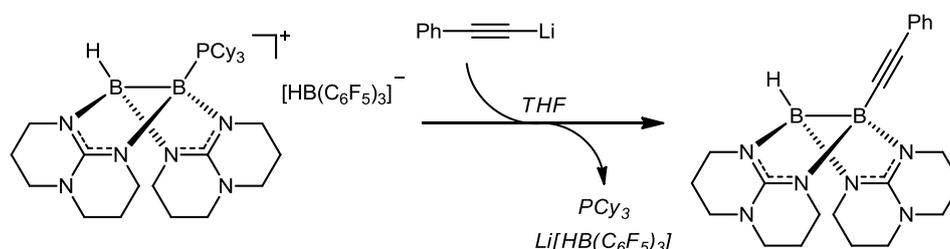
**Abbildung 2.24:** Kationische Reaktions- und Zersetzungsprodukte die im Rahmen der Umsetzung der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit Htbo gebildet und anhand der spektroskopischen Daten nachgewiesen wurden. Das Kation  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$  konnte bereits bei der Umsetzung mit hppH als Neben- beziehungsweise Zerfallsprodukt identifiziert werden.

Die Bildung dieses Kations ist eine direkte Folge der höheren Basizität von Htbo gegenüber hppH, was scheinbar zur Verdrängung einer der beiden hpp-Brückensubstituenten in dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-Htbo}]^+$  durch die in Lösung vorliegende Base Htbo führt. Die gezielte Synthese dieses Kations ermöglicht einen Zugang zu Diboran-Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Brückensubstituenten, die in zukünftigen Arbeiten verfolgt werden sollte.

Neben den erfolgreichen Umsetzungen der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit den neutralen Lewis-Basen (Weg **A** in Schema 2.13), die in allen untersuchten Fällen zum Auftreten der gewünschten Zielverbindungen führten, konnten die erhofften Zielprodukte bei den Umsetzungen der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung mit den anionischen Nucleophilen (Weg **B** in Schema 2.13) Li-Phenylacetylid, Li-Me und Li-*n*Bu nicht eindeutig bestätigt werden. In allen Fällen konnte zwar nach längeren Reaktionszeiten die Freisetzung der Lewis-Base  $\text{PCy}_3$  anhand der charakteristischen Signale in den  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren festgestellt werden, das Auftreten zahlreicher Signale in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren spricht allerdings für die Bildung weiterer Reaktions- oder Zersetzungsprodukte. Einzig die Umsetzung mit Li-Phenylacetylid gab in den NMR-Vorversuchen erste Anzeichen auf die Bildung der gewünschten Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-C}\equiv\text{CPh}]$  und wird deshalb im Folgenden vorgestellt.

**Basenaustausch mit Lithium-Phenylacetylid**

Nach dem vielversprechenden NMR-Vorversuch wurde die Umsetzung der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit äquimolaren Mengen Lithium-Phenylacetylid in größerem Maßstab untersucht (Schema 2.18).



**Schema 2.18:** Umsetzung der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit Lithium-Phenylacetylid.

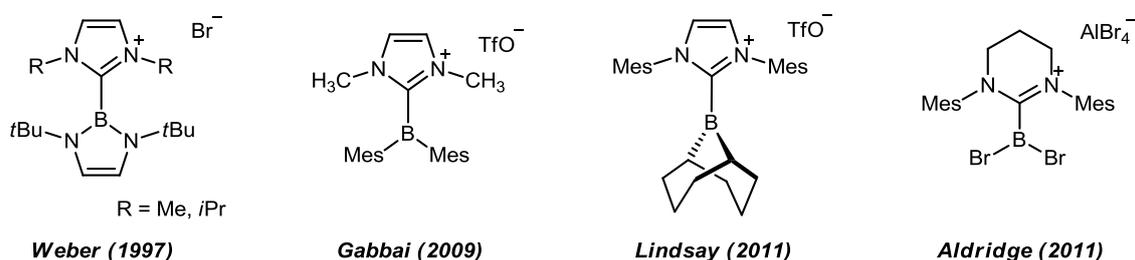
Die Reaktion wurde wieder in THF durchgeführt wobei das Edukt vorgelegt und langsam eine Lösung der Base zutropft wurde. Mit dem vollständigen Verschwinden des Eduktsignals bei  $\delta = 5.89$  ppm und der Bildung des, für die Lewis-Base PCy<sub>3</sub> charakteristischen Signals bei  $\delta = 10.09$  ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum konnte nach 12 h das Ende der Reaktion festgestellt werden. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben dem Dublett bei  $\delta = -0.06$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BH}} = 87$  Hz, ein Singulett bei  $\delta = -1.75$  ppm. Das Signal des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  tritt dagegen unverändert bei  $\delta = -25.49$  ppm auf und deutet auf eine gewisse Stabilität gegenüber der eingesetzten Base hin. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum tritt ein Satz von sieben Signalen auf, die sich mit  $\delta = 156.56$  (C<sub>q</sub>), 48.83 (N-CH<sub>2</sub>), 48.73 (N-CH<sub>2</sub>), 48.72 (N-CH<sub>2</sub>), 48.38 (N-CH<sub>2</sub>), 24.87 (CH<sub>2</sub>) und 24.66 ppm (CH<sub>2</sub>) deutlich von den Eduktsignalen unterscheiden, aber ebenfalls auf das Vorliegen einer Verbindung mit unsymmetrisch substituierten hpp-Brückensubstituenten, wie sie in der Zielverbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{CPh}]$  vorliegen sollte, schließen lassen. Im Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>) tritt das Signal der protonierten Zielverbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{CPh}+\text{H}]^+$  bei  $m/z = 401.4$  (60 %) auf und bestätigt somit die aus den NMR-Spektren erhaltenen Ergebnisse.

Mehrere Versuche, die Zielverbindung durch Kristallisation oder Waschen in reiner Form zu erhalten scheiterten allerdings, was stets mit der Bildung von Zersetzungsprodukten einherging. So konnte in der Regel das Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  als eines der auftretenden Zersetzungsprodukte identifiziert werden.

## 2.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{NHC}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

### 2.5.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung

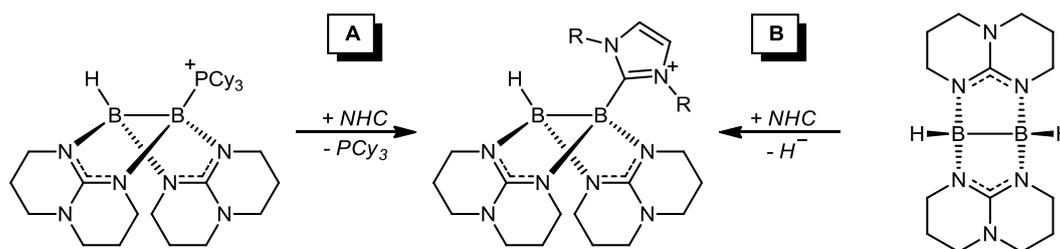
Mit der Hydridabspaltung an der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  und der Stabilisierung des intermediär erzeugten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  durch ein Reihe verschiedener Phosphine konnten die in Kapitel 2.3 gezeigten Diboranyl-Phosphonium-Salze in guten Ausbeuten erhalten werden. Bedingt durch die schwache Bor-Phosphor-Bindung, die zudem durch die Wahl des eingesetzten Phosphins entscheidend beeinflusst werden kann, konnte des Weiteren der einfache Lewis-Basen-Austausch gegen stärkere Basen wie dem bicyklischen Guanidin  $\text{hppH}$  oder dem N-heterozyklischen Carben  $\text{IDip}$  gezeigt werden. Vor allem die stark stabilisierenden N-heterozyklischen Carbene (NHCs), sowie die verwandten zyklischen Alkyl(amino)carbene (CAACs), die durch ihren beträchtlichen sterischen Anspruch Boratome gegenüber nukleophilen Angriffen schützen, stellen gerade in neueren Arbeiten das Mittel der Wahl dar, um elektrophile Borzentren zu stabilisieren (Abbildung 2.25).<sup>126</sup>



**Abbildung 2.25:** Überblick über ausgewählte NHC-stabilisierte Boreniumsalze. Die stark nukleophilen NHC-Substituenten ermöglichen die Stabilisierung elektrophiler Boratome.

Die durch den Lewis-Basen-Austausch (Weg **A**) erhaltene Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IDip}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  warf die Frage auf, ob die entsprechende Verbindung analog der Diboranyl-Phosphonium-Salze auch direkt aus der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  hergestellt werden könnte (Weg **B** in Schema 2.19). Daneben sollte der sterische Einfluss des N-heterocyclischen Carbens auf die Produktbildung näher untersucht werden.

<sup>126</sup> a) L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 705–710; b) T. Matsumoto, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253; c) D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6650–6652; d) H. B. Mansaray, A. D. L. Rowe, N. Phillips, J. Niemeyer, M. Kelly, D. A. Addy, J. I. Bates, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12295–12297.



**Schema 2.19:** Zwei Synthesewege zur Erzeugung des NHC-stabilisierten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{NHC}]^+$ . Der einfache Lewis-Basen-Austausch (Weg A) konnte bereits im vorangegangenen Kapitel 2.4.2 gezeigt werden. Von großem Interesse war die Frage nach der direkten Synthese des NHC-stabilisierten Kations aus der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  (Weg B). In diesem Zuge sollte auch die Stabilisierung mit alternativen NHCs untersucht werden.

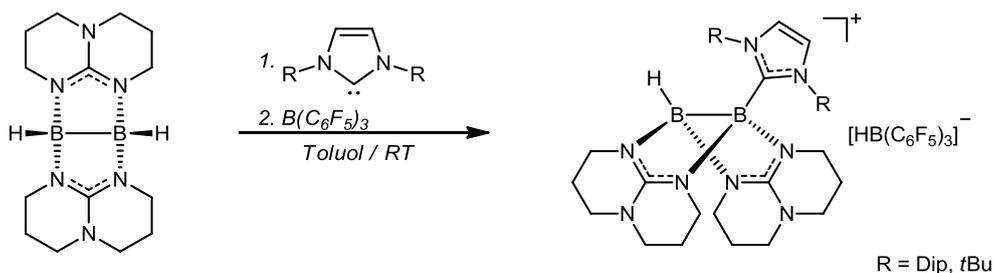
Um diese Fragen zu klären, sollte die Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  mit den NHCs IDip beziehungsweise *ItBu* und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  umgesetzt werden. Um die Addukt-Bildung zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base möglichst gering zu halten oder gar zu unterdrücken sollte die Umsetzung analog der etablierten Synthese der Diboranyl-Phosphonium-Salze durchgeführt werden und somit auch den Einsatz von nicht-frustrierten Systemen ermöglichen. Mit *ItBu* wurde dazu ein NHC gewählt, das mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ein FLP bildet. Die Arbeitsgruppen Stephan und Tamm konnten im Jahr 2008 unabhängig voneinander mit diesem System  $\text{H}_2$  aktivieren.<sup>127,128</sup> Die Verwendung des NHCs IDip in Kombination mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  führt dagegen zu einem klassischen Lewis-Addukt, in Folge dessen eine  $\text{H}_2$ -Aktivierung nicht möglich ist. Mit den beiden Systemen standen also sowohl ein klassisches Lewis-Paar, sowie ein frustriertes Lewis-Paar zu Verfügung. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden Abschnitt vorgestellt.

## 2.5.2 Syntheseversuch von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{NHC}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (NHC = IDip, *ItBu*)

Die Umsetzungen der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  mit den beiden N-heterozyklischen Carbenen IDip und *ItBu* wurden analog der Synthese der Diboranyl-Phosphonium-Salze durchgeführt (Schema 2.20). Dazu wurde  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  zusammen mit dem jeweiligen NHC in Toluol vorgelegt und langsam eine Lösung der Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (ebenfalls in Toluol) zugetropft.

<sup>127</sup> P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547.

<sup>128</sup> D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542.



**Schema 2.20:** Synthese von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{NHC}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (NHC = IDip, *ItBu*) durch Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$  mit dem entsprechenden NHC und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Toluol bei Raumtemperatur.

Direkt nach Zugabe der Lewis-Säure konnte in beiden Fällen die Bildung geringer Mengen eines in Toluol schwerlöslichen Öls beobachtet werden, das nach Abnehmen der überstehenden Toluollösung verworfen wurde. Die Toluolphase wurde mit *n*-Pentan bis zur vollständigen Abscheidung eines gelben Öls versetzt, das nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Pentan und Trocknen im Vakuum zu der Bildung eines stark aufschäumenden Feststoffs führte. Die Entstehung des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  kann in beiden Fällen anhand der, in den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren auftretenden, charakteristischen Signale bestätigt werden und deutete auf eine erfolgreiche Hydridabspaltung an  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$  hin.

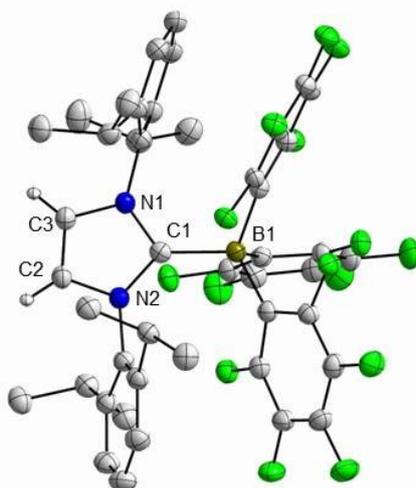
Die Umsetzung mit *ItBu* führt allerdings nicht zu der Bildung des gewünschten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{ItBu}]^+$ . Im Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ) kann der zugehörige  $m/z$ -Wert des Kations nicht beobachtet werden. Stattdessen werden die Spezies  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$ ,  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und  $[\text{ItBu}+\text{H}]^+$  mit ihrem charakteristischen Masse zu Ladungsverhältnis von  $m/z = 301.46$  (63 %), 299.59 (63 %) und 181.28 (100 %) identifiziert.

Die Umsetzung mit IDip führt dagegen zur Bildung des gewünschten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IDip}]^+$ , das neben den bereits in Kapitel 2.4.2 aufgezeigten NMR-spektroskopischen Daten auch durch das im Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ) auftretende Signal bei  $m/z = 687.44$  (100 %) eindeutig identifiziert wird.

Das IR-Spektrum zeigt drei Banden bei  $\tilde{\nu} = 2967$ , 2937 und  $2868\text{ cm}^{-1}$ , die den C–H-Valenzschwingungen der hpp-Substituenten zugeordnet werden. Im Bereich der B–H-Streckschwingungen treten mit  $\tilde{\nu} = 2367$  und  $2347\text{ cm}^{-1}$  zwei Banden auf, die in ihrer Lage mit den B–H-Streckschwingungsbanden der vorgestellten Diboranyl-Phosphonium-Kationen von  $\tilde{\nu} = 2347\text{--}2374\text{ cm}^{-1}$  übereinstimmen.

Neben der gewünschten Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IDip}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  konnte bei allen Umsetzungen stets zu geringen Anteilen die Bildung des Lewis-Addukts  $(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\leftarrow\text{IDip}$  beo-

bachtet werden. Diese Adduktbildung konnte auch bei einem leichten Unterschuss der Lewis-Säure nicht unterdrückt werden, was die Isolierung des gewünschten Hauptprodukts nicht ermöglichte. Das entstandene Nebenprodukt konnte auch nach mehreren Reinigungsschritten nicht von dem Hauptprodukt abgetrennt werden, weshalb die Ausbeute der Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-IDip}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  auf Basis der NMR-Daten lediglich auf einen Wert von etwa 66% geschätzt wird. Zudem scheiterten mehrere Versuche, die Zielverbindung zu kristallisieren und somit analysenrein zu erhalten. Stattdessen konnten Kristalle von dem Nebenprodukt erhalten werden und dessen Struktur durch Röntgenkristallographie bestimmt werden (Abbildung 2.26).

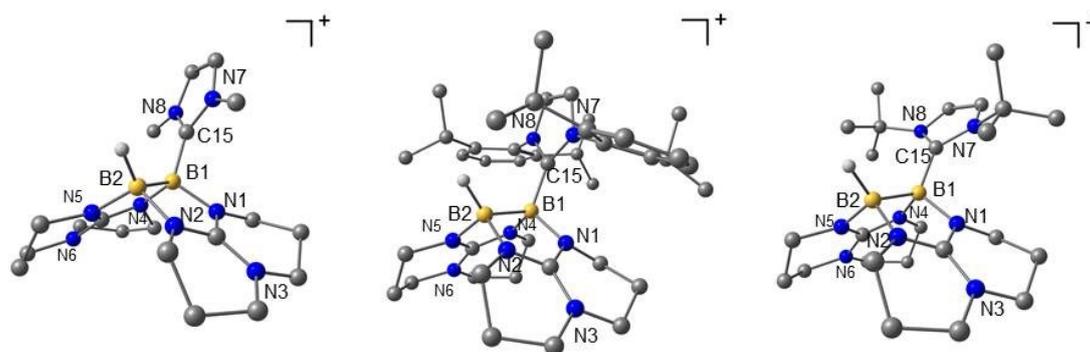


**Abbildung 2.26:** Kristallstruktur der Verbindung  $(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B-IDip}$ . Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kristallisierte Lösungsmittel sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–C1 1.689(2), C1–N1 1.3750(19), C1–N2 1.3807(19), N1–C3 1.385(2), N2–C2 1.382(2), C2–C3 1.335(2), B1–C1–N1 132.41(13), B1–C1–N2 123.69(12), N1–C1–N2 103.36(12), C1–N1–C3 110.77(13), C1–N2–C2 110.01(12).

Trotz des hohen sterischen Anspruchs von Lewis-Säure, sowie Lewis-Base kommt es zur Ausbildung eines starken Lewis-Paars, wie es bereits von Stephan *et al.* gezeigt werden konnte. Die B–C-Bindungslänge ist mit 1.689(2) Å allerdings etwas länger, als der literaturbekannte Wert von 1.663(5) Å.<sup>127</sup> Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum tritt ein scharfes Singulett bei  $\delta = -15.51$  ppm auf, das im typischen Bereich vierfach-koordinierter Boratome liegt und mit dem literaturbekannten Wert von  $\delta = -15.6$  ppm übereinstimmt.<sup>127</sup>

### 2.5.3 Quantenchemische Untersuchungen

Um die Frage des sterischen Einflusses des NHCs und somit die Möglichkeit der Stabilisierung des intermediär erzeugten Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  zu klären, wurden quantenchemische Untersuchungen durchgeführt. Neben den beiden experimentell eingesetzten NHCs IDip und *ItBu* wurde die Stabilisierung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  zusätzlich mit dem NHC IMe untersucht. Die entsprechenden Strukturen wurden auf BP86/def2-SV(P)-Niveau voroptimiert und im Anschluss Frequenzanalysen durchgeführt. Um den Rechenumfang für diese theoretische Behandlung gering zu halten, wurde auf die weitere Optimierung der Strukturen mit der Funktional/Basissatz-Kombination B3LYP/def2-TZVP verzichtet. Alle berechneten Kationen stellen Minima auf der Potentialenergiehyperfläche dar, die in Abbildung 2.27 abgebildet sind. In Tabelle 2.8 sind ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturparameter der Kationen gegenübergestellt.

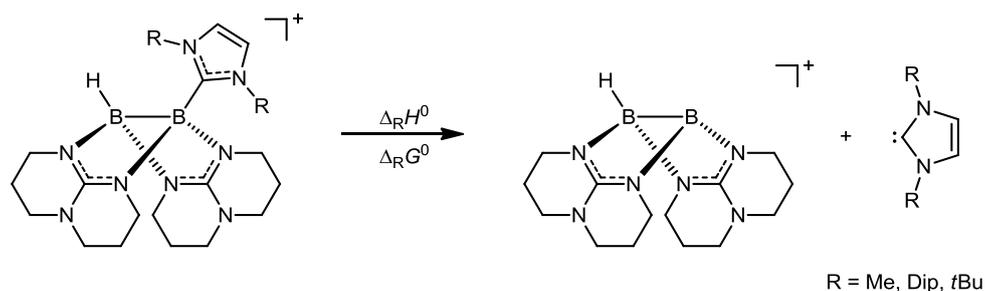


**Abbildung 2.27:** Energieminimumstrukturen (BP86/def2-SV(P)) der NHC-stabilisierten Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-IMe}]^+$  (links),  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-IDip}]^+$  (Mitte) und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-ItBu}]^+$  (rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 2.8:** Vergleich ausgewählter berechneter (BP86/def2-SV(P)) Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für die Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IMe}]^+$ ,  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IDip}]^+$  und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{ItBu}]^+$ .

	$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IMe}]^+$	$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IDip}]^+$	$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{ItBu}]^+$
B1–B2	1.788	1.795	1.783
B1–N1	1.565	1.571	1.585
B1–N4	1.575	1.572	1.585
B2–N2	1.574	1.573	1.568
B2–N5	1.570	1.574	1.577
B1–C15	1.620	1.627	1.644
C15–N7	1.374	1.390	1.395
C15–N8	1.375	1.388	1.399
N1–B1–N4	113.44	110.50	107.40
N2–B2–N5	112.56	110.50	110.68
B2–B1–N1	99.71	99.37	99.27
B2–B1–N4	99.66	99.39	99.44
B2–B1–C15	117.29	113.73	124.27

Die B–B-Bindungslängen der berechneten Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{NHC}]^+$  sind mit 1.788 (IMe), 1.795 (IDip) und 1.783 Å (ItBu) etwas länger als die der Diboranyl-Phosphonium-Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$ , die in einem Bereich zwischen 1.747 (R = Me) und 1.769 Å (R = Allyl) liegen. Alle drei Kationen weisen eine dachförmige Konformation mit N–B–N-Bindungswinkeln zwischen 110.50 und 113.44° auf, wie sie bereits für die Diboranyl-Phosphonium-Kationen, sowie für die Diborano(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  beobachtet wurden. Der zunehmende sterische Anspruch des gebundenen NHC-Substituenten führt zu einer Verkleinerung des Winkels zwischen N1–B1–N4 (113.44 (IMe), 110.50 (IDip) 107.40° (ItBu)) und zugleich zu einer drastischen Aufweitung des B2–B1–C15-Bindungswinkels von 117.29 (IMe) auf 124.27° (ItBu). Der Einfluss des sterischen Raumanspruchs der gebundenen NHC-Substituenten spiegelt sich zudem in der Bor-Kohlenstoff-Bindungslänge wieder, die von 1.620 (IMe) auf 1.644 Å (ItBu) ansteigt, was eine zunehmende Bindungsschwächung zur Folge hat. Um weitere Informationen über die B–C-Bindung zu erhalten, wurden die Änderungen der Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R H^0$  und die der freien Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R G^0$  für die Dissoziation der Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{NHC}]^+$  zu  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und NHC berechnet (Schema 2.21).



**Schema 2.21:** Dissoziation der NHC-stabilisierten Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{NHC}]^+$  (NHC = IDip, ItBu, IMe) zu dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und dem freien NHC durch Spaltung der B–C-Bindung.

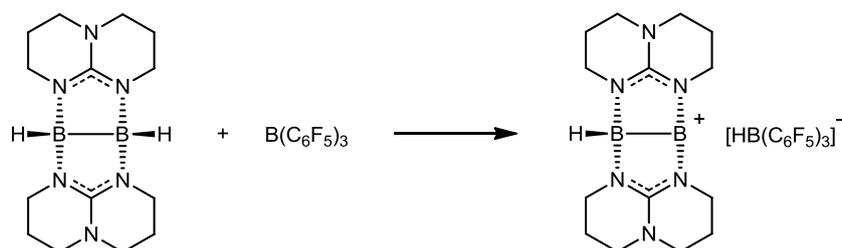
Alle drei Kationen stellen mit positiven Enthalpie-Werten von  $\Delta_{\text{R}}H^0 = 203$  (IMe), 171 (IDip) und  $92 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ItBu) exotherme Verbindungen dar, was bereits im Rahmen der Rechnungen zum Basenaustausch an dem Diboranyl-Phosphonium-Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  gezeigt wurde. Mit steigendem sterischen Anspruch des gebundenen NHC-Substituenten wird das Kation allerdings zunehmend instabiler und die Spaltung der B–C-Bindung begünstigt. Der Trend in den Bindungsenergien steht auch hier wieder in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen. Während die Bildung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{IDip}]^+$  experimentell beobachtet wurde, konnte das Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{ItBu}]^+$  nicht synthetisiert werden, was offensichtlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Die höhere Elektrophilie der N-heterozyklischen Carbene führt im Vergleich zu den Phosphinen generell zu höheren Bindungsenergien, was sich in der Stabilität der entsprechenden Verbindungen bemerkbar macht.

## 2.6 Synthese und Charakterisierung von $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$

### 2.6.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung

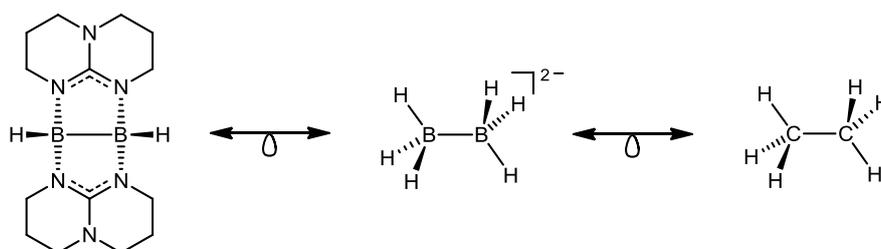
Dass die Hydridabspaltung an der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  problemlos möglich ist, konnte bereits in Kapitel 2.3 gezeigt werden. Unter Anwesenheit geeigneter Lewis-Basen, wie Phosphinen und NHCs, konnte das in-situ gebildete Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  in Form seiner Lewis-Base-Addukte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Durch die Wahl des stabilisierenden Phosphins ist zudem eine Steuerung der Reaktivität dieser Verbindungen möglich, was die Diboranyl-Phosphonium-Kationen zu potentiellen  $\text{B}_2$ -Synthesebausteinen macht.

Die neuen Erkenntnisse gaben Anlass zu weiteren Untersuchungen und warfen die Frage auf, ob die Hydridabspaltung an der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  in Abwesenheit stabilisierender Lewis-Basen auch direkt zu dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  führen würde (Schema 2.22).



**Schema 2.22:** Hydridabspaltung an der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Als Reaktionsprodukt wird die Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  postuliert.

Da die Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  isolobal zu  $[\text{B}_2\text{H}_6]^{2-}$  und somit auch isolobal zu Ethan ist, würde das erzeugte Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  ein Ethylkation-Analogon darstellen (Abbildung 2.28).

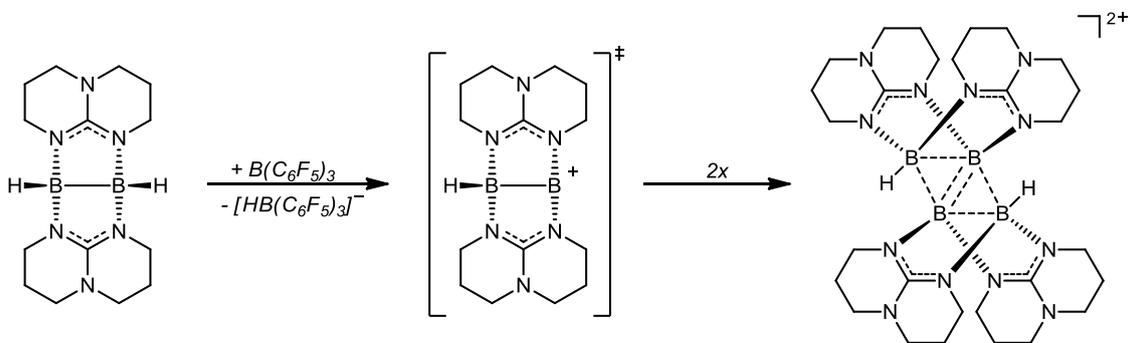


**Abbildung 2.28:** Isolobalanalogie zwischen der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ , dem Dianion  $[\text{B}_2\text{H}_6]^{2-}$  und Ethan.

Im Gegensatz zu der von Stephan *et al.* gezeigten B–H-Aktivierung an Catecholboran durch das frustrierte Lewis-Paar  $\text{R}t\text{Bu}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{R} = t\text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$ ),<sup>86</sup> bei der die Steigerung des hydridischen Charakters des borgebundenen Wasserstoffatoms durch die koordinierende Lewis-Base als eine Notwendigkeit für die sich anschließende Hydridabspaltung postuliert wurde, sollte zum einen wegen des bereits ausgeprägten hydridischen Charakters der borgebundenen Wasserstoffatome und zum anderen wegen der fehlenden Koordinationsstelle der vierfachsubstituierten Boratome in  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  eine entsprechende Hydridabspaltung auch ohne Lewis-Base möglich sein. Das Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  stellt, wie in Kapitel 2.3.4 gezeigt wurde, laut quantenchemischer Untersuchungen eine Energieminimumstruktur auf der Potentialenergiehyperfläche dar. Das koordinativ ungesättigte und stark elektrophile Boratom (B1) sollte allerdings zu einer deutlich höheren Reaktivität, als im Falle der entsprechenden Diboranyl-Phosponium-Kationen führen.

## 2.6.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$

Für die Umsetzung wurde die Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  in Toluol gelöst und langsam eine Toluol-Lösung der Lewis-Säure zugetropft. Sofort nach Zugabe der Lewis-Säure konnte die Bildung eines unlöslichen Öls beobachtet werden, das nach Entfernen der Toluolphase und mehrmaligem Waschen mit Toluol und *n*-Pentan unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Erstaunlicherweise entstand bei der Reaktion allerdings nicht das eigentlich erwartete Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ , sondern wie die im Folgenden dargestellten analytischen Daten zeigen werden, dessen Dimer  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , das in Form der außergewöhnlich stabilen Tetraboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  mit einer Ausbeute von 78 % erhalten wurde (Schema 2.23).



**Schema 2.23:** Hydridabspaltung an  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Das zunächst erwartete Reaktionsprodukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  tritt wahrscheinlich nur als Intermediat auf und dimerisiert in einem weiteren Reaktionsschritt zu dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ .

Das Reaktionsprodukt ist sowohl luft- als auch wasserstabil und zeigt auch nach längerem Erhitzen in THF keinerlei Zersetzung. Verglichen mit dem analogen *n*-Butan-Dikation, das lediglich über einen kurzen Zeitraum in der Gasphase stabil ist,<sup>129</sup> weist das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  eine außergewöhnlich hohe Stabilität auf.

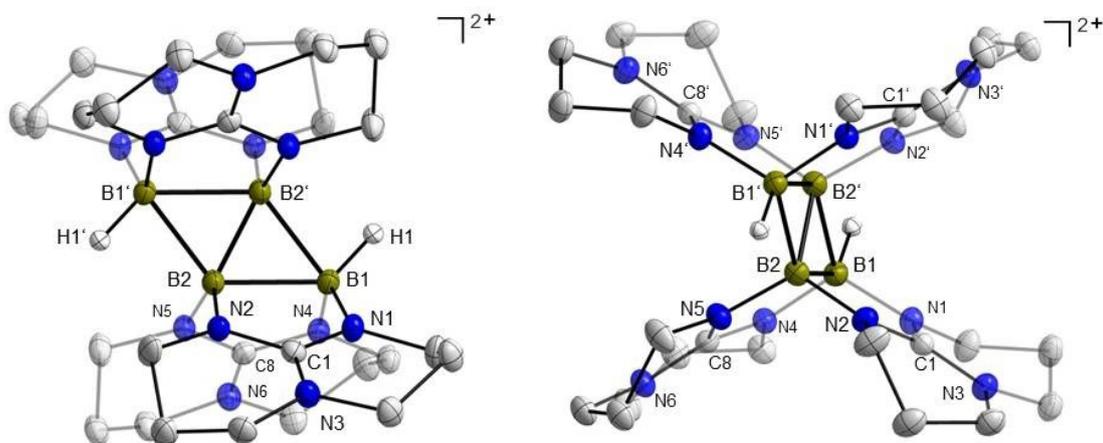
Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum treten drei Signale mit gleichem Verhältnis auf, von denen das Dublett bei  $\delta = -25.43$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BH}} = 90$  Hz dem Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  entspricht. Die beiden anderen Signale bei  $\delta = -8.51$  ppm (Dublett mit  $^1J_{\text{BH}} = 84$  Hz) und  $\delta = 17.56$  ppm (Singulett) entsprechen den wasserstofftragenden beziehungsweise wasserstofffreien Boratomen des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , die im typischen Bereich vierfachkoordinierter Boratome liegen. Die chemischen Verschiebungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ändern sich beim Wechsel des Lösungsmittels von  $[\text{D}_2]$ -DCM auf  $[\text{D}_8]$ -THF und  $[\text{D}_6]$ -DMSO nur unwesentlich. So treten die Signale der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  in  $[\text{D}_8]$ -THF bei  $\delta = 17.60$ ,  $-8.54$  und  $-25.46$  ppm und in  $[\text{D}_6]$ -DMSO bei  $\delta = 17.37$ ,  $-8.46$  und  $-25.41$  ppm auf. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt wie zu erwarten ein für unsymmetrisch substituierte hpp-Brückenliganden typischer Satz von sieben Signalen mit chemischen Verschiebungen von  $\delta = 155.53$  ( $\text{C}_q$ ),  $47.08$  ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ),  $46.20$  ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ),  $44.44$  ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ),  $42.56$  ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ),  $21.75$  ( $\text{CH}_2$ ) und  $21.18$  ppm ( $\text{CH}_2$ ) auf. Die beiden borgebundenen Wasserstoffatome werden im  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3.59$  ppm beobachtet und deuten anhand der starken Verschiebung ins Tieffeld auf einen hohen protischen Charakter hin (vgl. Kapitel 2.1).

Im IR-Spektrum tritt die B–H-Streckschwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 2396$   $\text{cm}^{-1}$  auf und liegt somit im typischen Bereich terminaler B–H-Schwingungen. Im Vergleich zur B–H-Streckschwingung in  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  ( $\tilde{\nu} = 2398$  und  $2230$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>41</sup> ist diese deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben, was durch die positive Ladung im Molekül und der daraus resultierenden Stärkung der B–H-Bindung erklärt werden kann. B–H-Streckschwingungsbanden in diesem Bereich werden auch in anderen kationischen Verbindungen, wie  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  ( $\tilde{\nu} = 2358$   $\text{cm}^{-1}$ , vgl. Kapitel 2.3.3) gefunden. Das Raman-Spektrum zeigt im Bereich um  $\tilde{\nu} = 2400$   $\text{cm}^{-1}$  ebenfalls ein breites Signal. Eine Zuordnung der In-Phase- und Außer-Phase-Kombination der beiden B–H-Oszillatoren war allerdings aufgrund der geringen Auflösung der Signale nicht möglich.

<sup>129</sup> P. Wang, C. R. Vidal, *Chem. Phys.* **2002**, *280*, 309–329.

Im Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>) treten zwei Signale bei  $m/z = 299.2$  (26 %) und 1111.5 (100 %) auf, die dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  beziehungsweise dem Monokation  $\{[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\}^+$  aufgrund der charakteristischen Isotopenmuster eindeutig zugeordnet werden können. Das Signal des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  wird entsprechend im Massenspektrum (ESI<sup>-</sup>) bei  $m/z = 513.0$  (100 %) beobachtet.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die Molekülstruktur des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  ist in Abbildung 2.29 dargestellt.



**Abbildung 2.29:** Molekülstruktur des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  in der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (zwei Perspektiven). Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, kristallisierte Lösungsmittel, sowie das Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in  $^\circ$ ): B1–B2 1.949(3), B1'–B2' 1.949(3), B2–B2' 1.703(4), B1–B2' 1.896(3), B1'–B2 1.896(3), B1–H1 1.10(2), B1–N1 1.529(3), B1–N4 1.529(3), B2–N2 1.518(3), B2–N5 1.519(3), N1–C1 1.341(3), N2–C1 1.353(3), N4–C8 1.341(3), N5–C8 1.348(3), C1–N3 1.340(3), C8–N6 1.340(3), B1–B2'–B2 65.31(15), B1'–B2–B2' 65.31(15), N1–B1–N4 116.80(17), N2–B2–N5 117.49(17).

Alle vier Boratome des  $\text{B}_4$ -Grundgerüsts liegen in einer Ebene und bilden eine rautenförmige Struktur. Der Bor-Bor-Abstand zwischen B1 und B2 beziehungsweise B1' und B2' beträgt 1.949(3) Å und ist somit deutlich größer als im Edukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  mit 1.772 Å,<sup>41</sup> was ein erstes Indiz dafür liefert, dass keine B–B-Einfachbindungen zwischen den beiden Boratomen B1 und B2 beziehungsweise B1' und B2' vorliegen. Auch der Abstand zwischen B1 und B2', sowie B1' und B2 liegt mit 1.896(3) Å außerhalb der Bindungslänge einer klassischen B–B-Einfachbindung, wie sie beispielsweise in den Diboran(4)-Verbindungen  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  (1.762(1) Å) und  $\text{B}_2(\text{OMe})_4$  (1.720(6) Å) gefunden werden.<sup>130</sup> Der kürzeste B–B-Abstand im  $\text{B}_4$ -Ring tritt zwischen den Boratomen B2 und B2' mit 1.703(4) Å auf. Der Winkel zwischen B1–B2'–B2 ist mit 65.31(15) $^\circ$  außergewöhnlich klein, was auf das Vorliegen nicht-

<sup>130</sup> P. T. Brain, A. J. Downs, P. Maccallum, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. A. Forsyth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1195–1200.

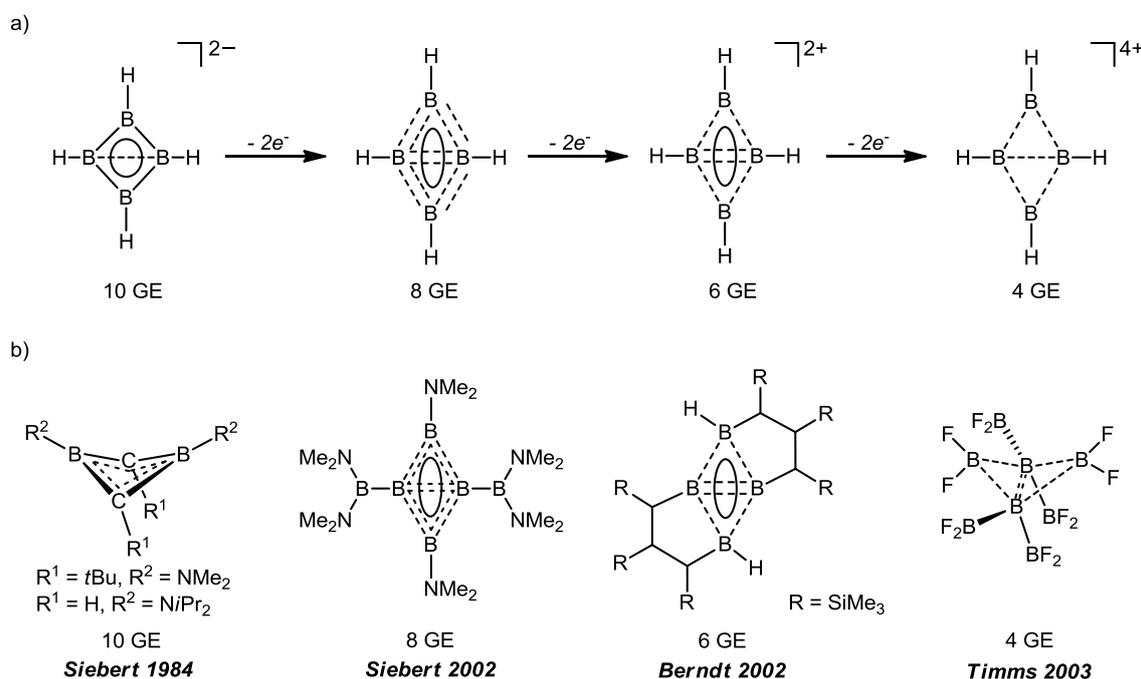
klassischer Mehrzentrenbindungen hindeutet. Mit jeweils zwei Bindungselektronen, die jedes Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  formal zur Gerüststruktur des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  beisteuert, besitzt die zentrale  $\text{B}_4$ -Einheit vier Gerüstelektronen (GE). Diese verteilen sich auf zwei 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (3c,2e-Bindungen), in die jeweils die beiden mittleren Boratome  $\text{B}2$  und  $\text{B}2'$  involviert sind, was sich in dem außergewöhnlich kurzen B–B-Abstand von 1.703(4) Å widerspiegelt. Mit  $116.80(17)^\circ$  ( $\text{N}1\text{--}\text{B}1\text{--}\text{N}4$ ) und  $117.49(17)^\circ$  ( $\text{N}2\text{--}\text{B}2\text{--}\text{N}5$ ) sind die N–B–N-Winkel größer als in  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit  $111.0(2)^\circ$  und  $110.8(2)^\circ$  aber vergleichbar mit denen im Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  von  $116.6(2)^\circ$  und  $117.4(2)^\circ$ .<sup>107</sup>

In weiterführenden Versuchen, wurde die Synthese des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  durch Hydridabspaltung an der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit anderen Lewis-Säuren untersucht. Während die Umsetzung mit dem Tritylsalz  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ebenfalls zur Bildung des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  führt, verläuft die Reaktion mit  $[\text{CPh}_3][\text{BF}_4]$  nicht zur gewünschten Zielverbindung.<sup>131</sup> Mit den Lewis-Säuren  $[\text{CatB}\text{--}\text{PCy}_3][\text{AlBr}_4]$  und  $[2,6\text{-Lutidin}\text{--}\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  konnte ebenfalls keine Reaktion zum Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  beobachtet werden. Im Vorgriff auf die, in Kapitel 2.8 vorgestellten Ergebnisse, führt die Umsetzung mit der starken Lewis-Säure  $[\text{Acridin}\text{--}\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  dagegen zur Bildung des radikaltrikationischen Tetraborans(4)  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$ .

Verbindungen mit rhombischem  $\text{B}_4$ - beziehungsweise  $\text{C}_2\text{B}_2$ -Gerüst sind rar. Dennoch weisen die wenigen bekannten Verbindungen, die sich zusätzlich noch in der Zahl ihrer Gerüstelektronen unterscheiden, in der Regel eine herausragend hohe Stabilität auf, die durch das Zusammenspiel zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Delokalisierung zustande kommt. Mit dem dikationischen Tetraboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  gelang es nun einen weiteren außergewöhnlichen Vertreter dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren. Die Abbildung 2.30 zeigt die Lewis-Strukturen der Tetraborane  $[\text{B}_4\text{H}_4]^z$  ( $z = -2, 0, +2$  und  $+4$ ) mit unterschiedlicher Anzahl an Gerüstelektronen zusammen mit den jeweiligen literaturbekannten Verbindungen, die bereits in Kapitel 1.5 vorgestellt wurden. Das dianionische Tetraboran(4)  $[\text{B}_4\text{H}_4]^{2-}$  mit 10 GE, sowie entsprechende Derivate mit  $\text{B}_4$ -Gerüst sind nicht bekannt. Derivate des isoelektronischen 1,3-Dihydro-1,3-diborets  $\text{B}_2\text{C}_2\text{H}_4$  wie  $[\{\text{C}(\text{tBu})\}_2\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$  und  $[(\text{CH})_2\{\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2\}_2]$  konnten dagegen von Siebert *et al.* synthetisiert werden.<sup>89,90</sup> Die Verbindungen besitzen allerdings eine gefaltete Struktur, infolge dessen sich der Abstand der transannularen Kohlenstoffatome auf 1.81 Å reduziert. Die Entfernung von zwei Elektronen aus  $[\text{B}_4\text{H}_4]^{2-}$  führt zu dem neutralen Tetraboran(4)  $\text{B}_4\text{H}_4$  mit 8 GE. Mit dem bicyclo-Tetraboran(4)  $[\text{B}(\text{NMe}_2)]_2[\text{B}\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}]_2$  konnten

<sup>131</sup> J. Horn, unveröffentlichte Ergebnisse 2013, Arbeitskreis Himmel, Universität Heidelberg.

Siebert *et al.* ein entsprechendes Derivat herstellen.<sup>91</sup> Die Verbindung besitzt eine planare rhombische B<sub>4</sub>-Einheit (*D*<sub>2h</sub>) mit einem transannularen B–B-Abstand von 1.633(2) Å.



**Abbildung 2.30:** a) Lewis-Strukturen der Tetraborane [B<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]<sup>z</sup> (z = -2, 0, +2, +4) zur Verdeutlichung der außergewöhnlichen elektronischen Strukturvielfalt rhombischer B<sub>4</sub>-Gerüste. Die Zahl der jeweiligen Gerüstelektronen (GE) ist unter den Strukturen aufgeführt. b) Lewis-Strukturen ausgewählter literaturbekannter Tetraborane mit unterschiedlicher Anzahl an Gerüstelektronen.

Die formale Zwei-Elektronen-Oxidation der Verbindung B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> führt zu dem dikationischen Tetraboran(4) [B<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> mit 6 GE. Diese Spezies, sowie entsprechende Derivate konnten bislang nicht dargestellt werden. Dagegen konnten Berndt *et al.* mit dem Tetraboran(6) [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] eine neutrale Verbindung mit gleicher Gerüstelektronenanzahl und ebenfalls planarem B<sub>4</sub>-Gerüst synthetisieren.<sup>92,93</sup> Der transannuläre B–B-Abstand stellt mit 1.511(3) Å die bislang kürzeste experimentell gefundene transannuläre B–B-Bindungslänge dar. Mit vier Gerüstelektronen bildet das Tetrakation [B<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> das Schlusslicht in der Reihe der Tetraboran(4)-Verbindungen. Während diese Verbindung schon auf Grundlage quantenchemischer Untersuchungen (im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Rechnungen auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau führten zu keiner Energieminimumstruktur) nicht stabil zu sein scheint, konnten Timms *et al.* mit dem Tetraboran(8) B<sub>4</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>F<sub>4</sub> eine Verbindung mit ebenfalls vier Gerüstelektronen und gefalteter B<sub>4</sub>-Einheit synthetisieren.<sup>94</sup> Die Verbindung ist allerdings sehr instabil und es tritt bei 273 K eine schnelle Zersetzung ein. Im Vergleich dazu besitzt das Tetraboran(6) [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> eine planare B<sub>4</sub>-Einheit mit ebenfalls vier Gerüstelektronen und ist zudem äußerst robust und zeigt auch bei höheren Temperaturen keine Zersetzung.

Anhand der, aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstruktur konnte zwar das Vorliegen des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  im Feststoff eindeutig geklärt werden, die restlichen experimentellen Daten liefern aber noch keinen konkreten Hinweis, ob das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  auch in Lösung stabil ist, oder im Gleichgewicht mit dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  vorliegt. Um diese Frage zu klären, wurden, wie im Folgenden gezeigt, diverse analytische und präparative Untersuchungen an der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  durchgeführt.

Erste Indizien für das Vorliegen eines Gleichgewichts sollten die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen der beiden in Lösung postulierten Spezies liefern. Hierzu wurden die mittels quantenchemischer Untersuchungen (BP86/def2-SV(P)) bestimmten chemischen Verschiebungen der Boratome des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  und des Monokations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  verglichen. Die berechneten chemischen Verschiebungen des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  von  $\delta = -8.18$  und  $16.54$  ppm stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten von  $\delta = -8.51$  und  $17.56$  ppm ( $[\text{D}_2]$ -DCM) überein. Für das Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  ergeben sich, wie bereits im Rahmen der Diskussion in Kapitel 2.3.3 gezeigt, chemische Verschiebungen von  $\delta = -5.94$  und  $59.18$  ppm. Die höhere positive Ladungsdichte, sowie der geringere Substitutionsgrad des wasserstofffreien Boratoms (B1) führen zu einer Abschirmung und somit zu einer starken Tieffeldverschiebung des zugehörigen NMR-Signals, das sich aufgrund seiner Lage deutlich von den anderen Signalen unterscheiden sollte. Ein entsprechendes Signal konnte in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren allerdings nicht beobachtet werden, was ein erstes Indiz für die Abwesenheit des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  in Lösung war. Des Weiteren zeigen, wie bereits erwähnt, die Boratome auch in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ähnliche chemische Verschiebungen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren, wodurch auch ein möglicher Lösungsmiteinfluss auf die Lage des potentiellen Gleichgewichts ausgeschlossen werden kann.

Mit der Zugabe von Lewis-Basen (Amine oder Phosphine), die, wie in Kapitel 2.3 gezeigt wurde, zur Stabilisierung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  beitragen, sollte ein potentielles Gleichgewicht zwischen Dikation und Monokation zu Gunsten des Monokations verschoben werden. Die Zugabe von Pyridin beziehungsweise Tricyclohexylphosphin zu einer Lösung der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  führte allerdings zu keiner Änderung in den entsprechenden NMR-Spektren, weshalb auch hier das Vorliegen des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  in Lösung ausgeschlossen wurde.

Eine weitere zuverlässige und zugleich experimentell elegante Möglichkeit mehrere in Lösung vorliegende Spezies zu identifizieren, bietet die DOSY-NMR-Spektroskopie (Diffusion

ordered spectroscopy),<sup>132,133</sup> weshalb auch diese Analysenmethode zur Klärung der oben gestellten Frage herangezogen wurde. Die Experimente wurden zunächst in [D<sub>8</sub>]-THF durchgeführt, wobei Lösungen unterschiedlicher Konzentration (2, 4, 7 und 10 mmol l<sup>-1</sup>) hergestellt und untersucht wurden. Die <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Experimente liefern für alle Lösungen den gleichen und von der Konzentration unabhängigen Diffusionskoeffizienten von  $D = 5.91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , was unter Zuhilfenahme der Stokes-Einstein-Beziehung<sup>134</sup> (unter der Annahme des Modells einer harten Kugel mit dem Radius  $r$ ) einem Radius von  $r = 7.78 \text{ \AA}$  entspricht. Zum Vergleich wurde der Diffusionskoeffizient von [HB(hpp)]<sub>2</sub>, welches mit dem Kation [HB(hpp)<sub>2</sub>B]<sup>+</sup> in Größe und Form nahezu übereinstimmt, zu  $D = 1.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Der über den Diffusionskoeffizient ermittelte Radius von  $r = 4.18 \text{ \AA}$ , entspricht etwa der Hälfte des berechneten Radius des Dikations [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Auch diese Ergebnisse geben somit eindeutige Hinweise darauf, dass in Lösung ausschließlich das Dikation [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> vorliegt. Um den Einfluss des Lösungsmittels näher zu untersuchen, wurden in einer weiteren Versuchsreihe die Diffusionskoeffizienten der Verbindung [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität mittels <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-DOSY-NMR-Experimenten bestimmt (Tabelle 2.9). Zum Vergleich der experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten wurden diese zusätzlich über die von Morris *et al.* aufgestellte empirische Gleichung berechnet, die im Wesentlichen auf dem Verhältnis zwischen dem Molekulargewicht des gelösten Stoffs und dem des Lösungsmittels beruht.<sup>135</sup>

**Tabelle 2.9:** Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten Diffusionskoeffizienten  $D$  für das Dikation [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (<sup>1</sup>H-DOSY-NMR) und das Anion [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (<sup>19</sup>F-DOSY-NMR) der Verbindung [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Diffusionskoeffizienten  $D$  in 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, Radien  $r$  in Å.

	[H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> (hpp) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>			[HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>		
	$D_{\text{ber.}}$	$D_{\text{exp.}}$	$r_{\text{exp.}}$	$D_{\text{ber.}}$	$D_{\text{exp.}}$	$r_{\text{exp.}}$
[D <sub>2</sub> ]-DCM	9.99 <sup>a)</sup>	6.90	7.28 <sup>b)</sup>	10.73 <sup>a)</sup>	7.57	6.63 <sup>b)</sup>
[D <sub>8</sub> ]-THF	9.04 <sup>a)</sup>	5.91	7.78 <sup>b)</sup>	9.71 <sup>a)</sup>	5.79	7.93 <sup>b)</sup>
[D <sub>6</sub> ]-DMSO	2.00 <sup>a)</sup>	1.77	5.70 <sup>b)</sup>	2.15 <sup>a)</sup>	2.51	4.02 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Die Diffusionskoeffizienten  $D$  wurden mittels der empirischen Gleichung von Morris und Mitarbeitern berechnet.<sup>135</sup>

<sup>b)</sup> Die Radien  $r$  wurden über die Stokes-Einstein-Gleichung berechnet. Zur Vereinfachung wurden das Dikation beziehungsweise das Anion als kugelförmig angenommen.<sup>134</sup>

<sup>132</sup> C. S. Johnson, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256.

<sup>133</sup> Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520–554; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560.

<sup>134</sup> A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549–560.

<sup>135</sup> R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. D. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3199–3202; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3281–3284.

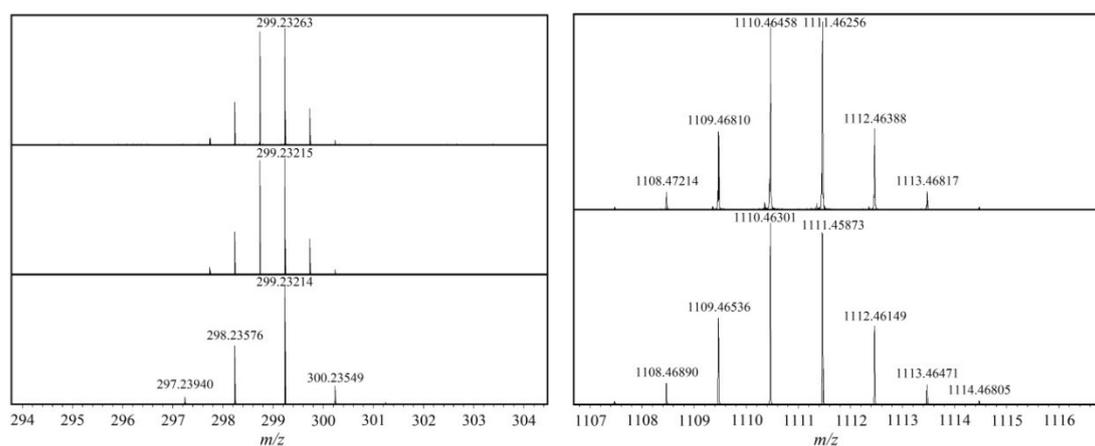
Sowohl die im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{19}\text{F}$ -DOSY-NMR bestimmten Diffusionskoeffizienten nehmen mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels zu. Aus dem in DMSO bestimmten Diffusionskoeffizienten ergibt sich ein Radius der diffundierenden Spezies von  $r = 5.70 \text{ \AA}$ , was dem aus der Kristallstruktur des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  abgeschätzten Radius entspricht. Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten der in Lösung postulierten Spezies  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ ,  $\{[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\}^+$  und  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  zeigt, dass Dikation und Anion in Lösungsmitteln hoher Polarität getrennt voneinander vorliegen, während die Bildung von Kontaktionenpaaren in Lösungsmitteln niedriger Polarität bevorzugt ist (Tabelle 2.10).

**Tabelle 2.10:** Vergleich der experimentell bestimmten ( $^1\text{H}$ -DOSY-NMR) und berechneten Diffusionskoeffizienten  $D$  (in  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) für das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , das Monokation  $\{[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\}^+$  und die neutrale Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

	$[\text{D}_2]$ -DCM	$[\text{D}_8]$ -THF	$[\text{D}_6]$ -DMSO
$D_{\text{exp.}}$	6.90	5.91	1.77
$[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$	9.99 <sup>a)</sup>	9.04 <sup>a)</sup>	2.00 <sup>a)</sup>
$\{[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\}^+$	7.55 <sup>a)</sup>	6.85 <sup>a)</sup>	1.51 <sup>a)</sup>
$[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$	6.40 <sup>a)</sup>	5.81 <sup>a)</sup>	1.28 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Die Diffusionskoeffizienten  $D$  wurden mittels der empirischen Gleichung von Morris und Mitarbeitern berechnet.<sup>135</sup>

Als weiterer Hinweis für das Vorliegen eines möglichen Gleichgewichts zwischen dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  und dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  sollten die im Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>) gefundenen Signale mit ihren für die jeweilige Spezies charakteristischen Isotopenmustern dienen (Abbildung 2.31).



**Abbildung 2.31:** Vergleich experimenteller (HR-ESI<sup>+</sup>) und berechneter Massenspektren für die Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  (links) und  $\{[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\}^+$  (rechts) der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ . Die Spektren zeigen die Abwesenheit des Monokations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ . Links: Vergleich der experimentell (oben) und simulierten Isotopenmuster für das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  (Mitte) und das Monokation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  (unten). Die Spektren deuten auf die Anwesenheit von  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ . Rechts: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Isotopenmusters für das Kation  $\{[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\}^+$ .

Sowohl das Signal bei  $m/z = 299.2$ , als auch das Signal bei  $m/z = 1111.5$  zeigen die für das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  und das Kation  $\{[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\}^+$  charakteristischen Isotopenmuster. Ersteres deutet auf die Anwesenheit eines  $\text{B}_4$ -Kerns hin. Die Bildung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ , welches das gleiche  $m/z$ -Verhältnis zeigt, aber ein anderes Isotopenmuster aufweisen würde, kann somit ausgeschlossen werden (Abbildung 2.31).

Die durchgeführten Untersuchungen widerlegen somit eindeutig die Anwesenheit eines Gleichgewichts zwischen dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  und dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  in Lösung und bestätigen das Vorliegen des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung.

### 2.6.3 Quantenchemische Untersuchungen

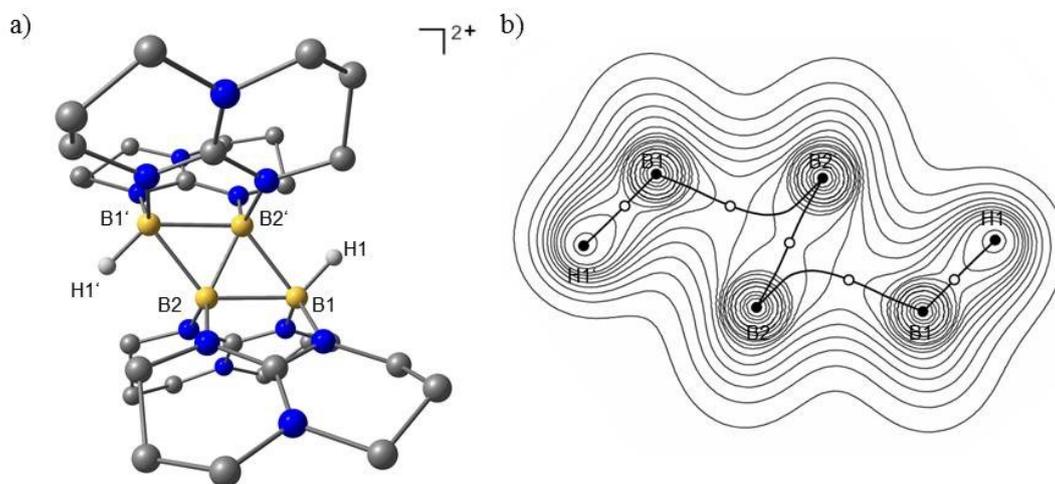
Um weitere Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse im  $\text{B}_4$ -Ring des dikationischen Tetraborans(6)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  zu erhalten, wurden DFT-Untersuchungen durchgeführt. Die aus dem Röntgenbeugungsexperiment erhaltene Molekülstruktur des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  diente als Ausgangsstruktur und wurde zunächst auf BP86/def2-SV(P)-Niveau voroptimiert und im Anschluss auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau verfeinert. Dabei wurden in beiden Fällen im Anschluss Frequenzanalysen durchgeführt. In Tabelle 2.11 sind ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturparameter gegenübergestellt.

**Tabelle 2.11:** Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ .

	X-Ray	BP86/def2-SV(P)	B3LYP/def2-TZVP
B1-B2 / B1 <sup>c</sup> -B2 <sup>c</sup>	1.949(3)	1.937	1.943
B2-B2 <sup>c</sup>	1.703(4)	1.729	1.703
B1-B2 <sup>c</sup> / B1 <sup>c</sup> -B2	1.896(3)	1.909	1.941
B1-H1B1	1.10(2)	1.233	1.203
B1-N1 / B1 <sup>c</sup> -N1 <sup>c</sup>	1.529(4)	1.540	1.535
B1-N4 / B1 <sup>c</sup> -N4 <sup>c</sup>	1.529(3)	1.540	1.535
B2-N2 / B2 <sup>c</sup> -N2 <sup>c</sup>	1.518(3)	1.540	1.531
B2-N5 / B2 <sup>c</sup> -N5 <sup>c</sup>	1.519(3)	1.540	1.531
B1-B2 <sup>c</sup> -B2	65.31(15)	64.11	64.07
N1-B1-N4	116.80(17)	116.95	116.66
N2-B2-N5	117.49(17)	117.05	116.70

Die erhaltenen Strukturen stellen Minima auf der Potentialenergiehyperfläche dar und die berechneten Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit den aus dem Röntgenbeugungsexperiment erhaltenen Daten überein. Die transannulare B–B-Bindung zwischen B2–B2<sup>c</sup> ent-

spricht mit 1.703 Å dem experimentell bestimmten Abstand. In Abbildung 2.32 ist die Energieminimumstruktur (B3LYP/def2-TZVP) des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , sowie die Topologie der berechneten Elektronendichteverteilung dargestellt.



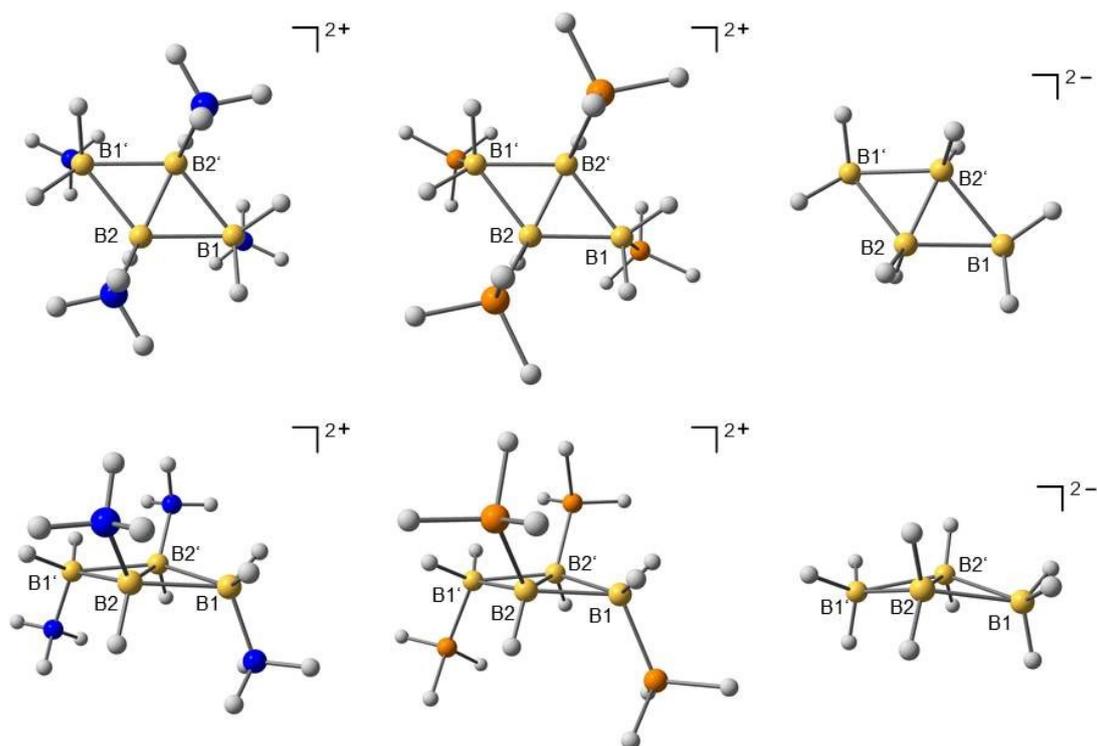
**Abbildung 2.32:** a) Energieminimumstruktur (B3LYP/def2-TZVP) des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ . Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die dargestellten Verbindungslinien innerhalb des  $\text{B}_4$ -Gerüsts zeigen die Konnektivität zwischen den Boratomen und entsprechen nicht elektronenpräzisen Bindungen. b) Topologie der Elektronendichteverteilung des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  (B3LYP/def2-TZVP).  $\circ$  = bindungskritische Punkte,  $\bullet$  = atomkritische Punkte. Durchgezogene Linien entsprechen den berechneten Bindungspfaden zwischen zwei Atomen. Eingezeichnete Höhenlinien entsprechen Elektronendichten von 0.108, 0.216, 0.324, 0.432, 0.540, 0.648, 0.756, 0.864, 1.080, 1.296, 2.024, 3.037, 3.239, 6.411, 6.748, 16.871 und  $33.742 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Beide B–H-Bindungen stellen klassische  $2c,2e$ -Elektronen-Bindungen dar, was in Einklang mit den geraden Bindungspfaden steht. Das  $\text{B}_4$ -Gerüst weist drei bindungskritische Punkte auf, von denen zwei zwischen B1 und B2 beziehungsweise B1' und B2' liegen, während der Dritte in der Mitte zwischen B2 und B2' auftritt. Die stark gekrümmten Bindungspfade zwischen den Boratomen B1 und B2 beziehungsweise B1' und B2' sind ein klares Indiz für die Anwesenheit von  $3c,2e$ -Bindungen und weisen eine Bindungssituation auf, die nahe einer T-förmigen Bindung liegt.<sup>136</sup> Die gezeigte Elektronendichteverteilung untermauert somit die zuvor aufgestellte These, nach der sich die vier zu Verfügung stehenden Elektronen des  $\text{B}_4$ -Gerüsts auf zwei  $3c,2e$ -Bindungen verteilen, in die jeweils die beiden mittleren Boratome B2 und B2' involviert sind.

<sup>136</sup> W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, A. Sawaryn, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5732–5737.

Die B–H-Streckschwingungsbanden treten laut Rechnung (B3LYP/def2-TZVP) bei  $\tilde{\nu} = 2525$  (in-Phase, Raman-aktiv) und  $2524 \text{ cm}^{-1}$  (außer-Phase, IR-aktiv) auf. Beide Schwingungsbanden unterscheiden sich energetisch nur geringfügig voneinander, was in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen steht.

Um den Einfluss der verbrückenden hpp-Substituenten auf die Planarität des  $B_4$ -Gerüsts in dem Dikation  $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$  zu untersuchen, wurden die Strukturen der isoelektronischen Verbindungen  $[B_4H_6(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[B_4H_6(PH_3)_4]^{2+}$  und  $[B_4H_{10}]^{2-}$  (jede hpp-Gruppe ist gegen  $(H,NH_3/PH_3)$  beziehungsweise  $(H,H^-)$  ausgetauscht) durch quantenchemische Methoden (B3LYP/def2-TZVP) berechnet. Alle drei Moleküle stellen dabei Verbindungen dar, die bislang nicht synthetisiert werden konnten. Die erhaltenen Energieminimumstrukturen sind in Abbildung 2.33 dargestellt. Charakteristische Bindungsparameter sind in Tabelle 2.12 gegenübergestellt.



**Abbildung 2.33:** Vergleich der Energieminimumstrukturen (B3LYP/def2-TZVP) der zu dem Dikation  $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$  isoelektronischen Dikationen  $[B_4H_6(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[B_4H_6(PH_3)_4]^{2+}$  und dem ebenfalls isoelektronischen Dianion  $[B_4H_{10}]^{2-}$  (jeweils zwei Perspektiven zur Verdeutlichung des räumlichen Aufbaus). Die dargestellten Verbindungslinien innerhalb des jeweiligen  $B_4$ -Gerüsts zeigen die Konnektivität zwischen den Boratomen und entsprechen nicht elektronenpräzisen Bindungen.

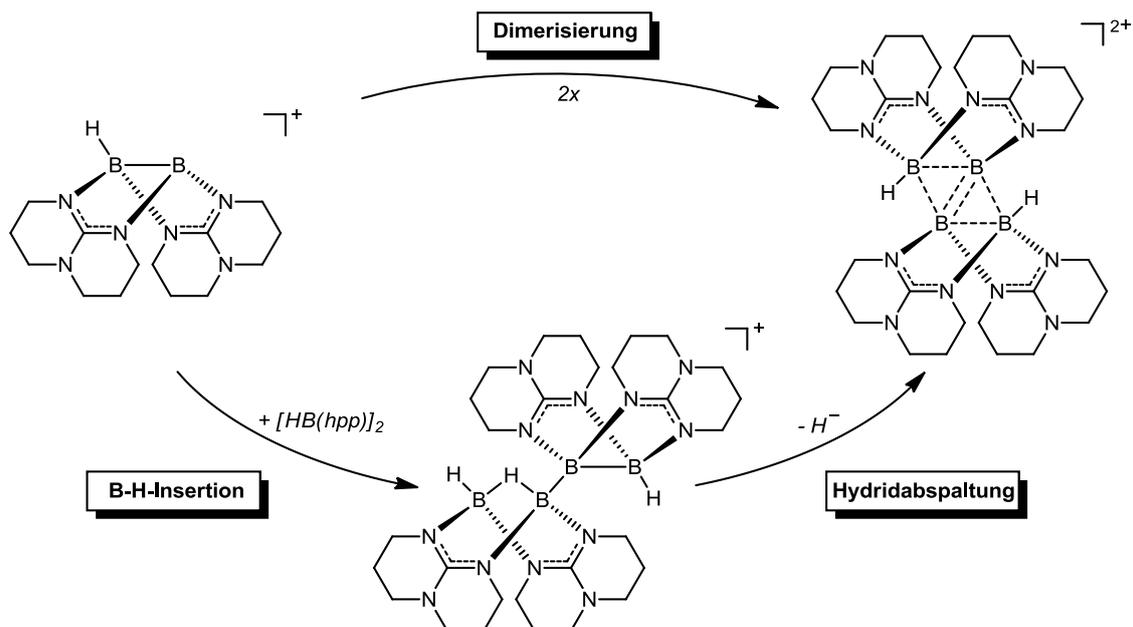
**Tabelle 2.12:** Vergleich ausgewählter berechneter Strukturparameter für die Dikationen  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ ,  $[\text{B}_4\text{H}_6(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{B}_4\text{H}_6(\text{PH}_3)_4]^{2+}$  und das Dianion  $[\text{B}_4\text{H}_{10}]^{2-}$  (B3LYP/def2-TZVP). Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).

	$[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$	$[\text{B}_4\text{H}_6(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{B}_4\text{H}_6(\text{PH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{B}_4\text{H}_{10}]^{2-}$
B1–B2	1.943	1.929	1.918	1.993
B1'–B2'	1.943	1.928	1.921	1.994
B1–B2'	1.941	1.927	1.922	1.994
B1'–B2	1.941	1.927	1.918	1.993
B2–B2'	1.703	1.660	1.672	1.668
B1–B2'–B2	64.07	64.55	64.08	65.27
B1'–B2–B2'	64.07	64.55	64.28	65.28

Alle vier Verbindungen besitzen ein rhombisches  $\text{B}_4$ -Gerüst mit vergleichbaren Bindungslängen und -winkeln. Die kurze Diagonale zwischen B2 und B2' ist in dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  um 0.3 bis 0.4 Å länger, als in den anderen drei Verbindungen. Wie bereits erwähnt, besitzt das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  ein ideal planares  $\text{B}_4$ -Gerüst. Mit einem Winkel von 171.38 und 171.19° zwischen den Dreiecksflächen B1–B2–B2' und B1'–B2'–B2 weisen die beiden Dikationen  $[\text{B}_4\text{H}_6(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{B}_4\text{H}_6(\text{PH}_3)_4]^{2+}$  eine leichte Abweichung von dieser ideal planaren Struktur auf, die allerdings im Dianion  $[\text{B}_4\text{H}_{10}]^{2-}$  mit einem Winkel von 159.19° deutlich ausgeprägter ist. Dennoch offenbart sich, dass die hpp-Brückensubstituenten keinen großen Einfluss auf die Planarität des  $\text{B}_4$ -Gerüsts haben. Entsprechend wäre es denkbar, dass auch die Hydridabspaltung aus anderen Diboran(4)-Verbindungen, wie zum Beispiel den Phosphin-stabilisierten Diboranen  $\text{B}_2\text{H}_4\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$  oder  $\text{L}_2 = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ )<sup>137</sup> zu ähnlichen Reaktionsprodukten führen könnte.

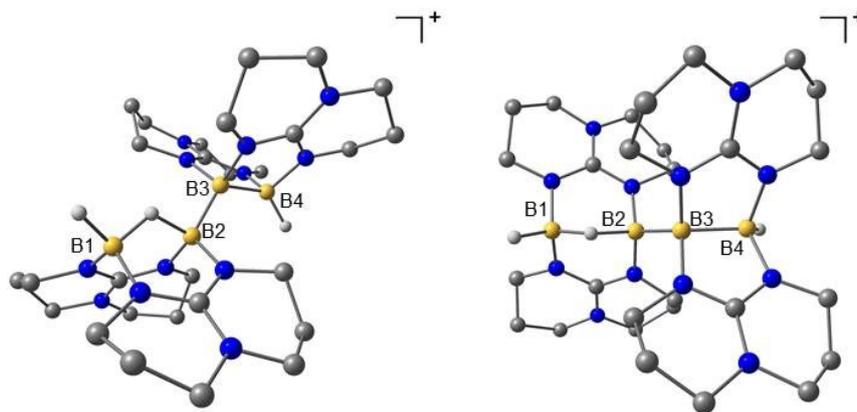
Von großem Interesse war die Frage nach der Entstehung des Tetraborans(6)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , für das mit der direkten Dimerisierung zweier in-situ gebildeter Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  oder der Insertion eines Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  in die B–H-Bindung eines weiteren Moleküls  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ , zwei denkbare Mechanismen postuliert werden (Schema 2.24). Mit der erfolgreichen Stabilisierung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  durch  $\text{PCy}_3$  war bereits der erste indirekte Nachweis für dessen Auftreten als reaktive Zwischenstufe erbracht.

<sup>137</sup> M. Kameda, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2288–2292.



**Schema 2.24:** Darstellung der beiden postulierten Bildungswege des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  aus dem in-situ gebildeten Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ . Der obere Reaktionsweg zeigt die Dimerisierung zweier Kationen, die direkt zur Bildung des Tetraborans(6) führt. Der untere Reaktionsweg beschreibt die Insertion eines Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  in die B–H-Bindung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ . Durch Hydridabspaltung wird schließlich die Zielverbindung erhalten.

Gasphasenrechnungen ergaben für die Dimerisierung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  einen leicht exothermen Wert von  $\Delta_R H^0 = -2 \text{ kJ mol}^{-1}$  für BP86/def2-SV(P), aber einen endothermen Wert von  $\Delta_R H^0 = +46 \text{ kJ mol}^{-1}$  für B3LYP/def2-TZVP. Zudem sollten sowohl die Lösungsmittelleffekte, als auch die Ionenpaarbildung die Dimerisierung zum Dikation begünstigen. Die Insertion des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  in die B–H-Bindung eines weiteren  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ -Moleküls sollte zu dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2(\mu\text{-H})\text{B}-\text{B}(\text{hpp})_2\text{BH}]^+$  mit verbrückendem Wasserstoffatom führen. Quantenchemische Untersuchungen (BP86/def2-SV(P)) sagen für dieses Kation eine entsprechende Energieminimumstruktur voraus, die in Abbildung 2.34 dargestellt ist. Die Insertion des Kations in die B–H-Bindung von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ist mit einem Wert von  $\Delta_R H^0 = -108 \text{ kJ mol}^{-1}$  stark exotherm. Unter Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten und Ionenpaarbildung, die in den Gasphasenrechnungen nicht berücksichtigt wurden sollte die Dimerisierung zweier  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ -Kationen grundsätzlich möglich sein. Die Insertion eines  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$ -Kations in die B–H-Bindung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ist dagegen thermodynamisch deutlich bevorzugt, wodurch dieser Reaktionspfad letztlich nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Entsprechende NMR-Versuche sollten schließlich zur Klärung des Bildungswegs des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  beitragen.



**Abbildung 2.34:** Energieminimumstruktur (BP86/def2-SV(P), zwei Perspektiven) des Produkts der Insertion von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{BH}]^+$  in die B–H-Bindung von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ . Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in einem Verhältnis von 2:1 sollte im Fall des Insertionsmechanismus zur Bildung des Insertionsprodukts führen, sofern der anschließende Hydridabspaltungsschritt zum Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  deutlich langsamer verläuft. Tieftemperatur-NMR-Experimente zeigen allerdings keine Signale, die auf die Bildung dieser Spezies (berechnete  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen:  $\delta = -0.01$  (B1), 11.94 (B2),  $-6.04$  (B3) und  $0.50$  ppm (B4)) hindeuten. Stattdessen werden nur die Signale des Reaktionsprodukts  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ , sowie die Signale des nicht umgesetzten Edukts  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  zu gleichen Teilen beobachtet.

Die in Kapitel 2.3.5 diskutierten temperaturabhängigen NMR-Studien an  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  zeigten zwar, dass bei erhöhten Temperaturen eine scheinbare Abspaltung des Phosphins ( $\text{PCy}_3$ ) in Lösung stattfindet, die Bildung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  und dessen postulierte Dimerisierung zum stabilen Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  konnte allerdings nicht beobachtet werden. Die Bildung des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  hätte zwangsläufig zu einer vollständigen Verschiebung des Gleichgewichts geführt, da die Rückreaktion aufgrund der hohen Stabilität des Dikations bislang nie beobachtet wurde. Versuche das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  mit Hilfe der Lewis-Basen Pyridin und  $\text{PCy}_3$  in das Monokation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  zu überführen, führten, wie bereits erwähnt, nicht zum Erfolg und zeigen die hohe Stabilität der Verbindung auf.

Mit der Umsetzung der leicht zugänglichen Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit stöchiometrischen Mengen der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  sollte noch eine weitere Möglichkeit untersucht werden, das Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2(\mu\text{-H})\text{B-B}(\text{hpp})_2\text{BH}]^+$  nachzuweisen. Allerdings führten auch diese NMR-Versuche trotz Ver-

wendung unterschiedlicher Lösungsmittel ( $[D_2]$ -DCM und  $[D_5]$ -Brombenzol), sowie erhöhten Temperaturen und langen Reaktionszeiten nicht zum gewünschten Produkt. In Brombenzol konnte selbst nach mehreren Tagen keine Umsetzung beobachtet werden, während in Dichlormethan die Zersetzung der Edukte eintrat. Neben dem bereits bekannten Kation  $[H_3B_2(hpp)_2]^+$  deuten die NMR-Spektren auf eine weitere, unsymmetrisch substituierte Diboran-Spezies hin.

Die Untersuchungen liefern somit keine Hinweise, nach denen einer der beiden postulierten Bildungswege eindeutig identifiziert werden kann. Die Bildung des Insertionsprodukts scheint laut Gasphasenrechnungen thermodynamisch zwar begünstigt zu sein, allerdings gibt es keinerlei Anzeichen für das Auftreten der entsprechenden Zwischenstufe. Ein Grund könnte die, durch die hohe Reaktivität bedingte, Kurzlebigkeit dieser Spezies sein. Auch die Dimerisierung zweier  $[HB(hpp)_2B]^+$ -Kationen kann nicht vollständig bestätigt werden. Ein mögliches Gleichgewicht zwischen dem Dikation  $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$  und dem Kation  $[HB(hpp)_2B]^+$  kann zudem auf Grundlage experimenteller und berechneter Daten ausgeschlossen werden. Die in Kapitel 2.3 gezeigte Möglichkeit der Stabilisierung des Kations  $[HB(hpp)_2B]^+$  mit Lewis-Basen spricht zumindest für das Auftreten dieser Spezies als reaktive Zwischenstufe einer Hydridabspaltung an der Diboran(4)-Verbindung  $[HB(hpp)]_2$ . Wenn auch der Mechanismus anhand der vorliegenden Daten nicht vollständig geklärt werden konnte, so ist die Bildung des Dikations  $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$  dennoch einzigartig. Die Knüpfung neuer Element-Element-Bindungen zum Aufbau komplexer Verbindungen ist eine der wichtigsten Gebiete der Synthesechemie. Gerade in der organischen Chemie ist die Vielfalt der heute bekannten und etablierten Kupplungsreaktionen enorm und hebt sich deutlich von der Anzahl der, in der Borchemie bekannten Kupplungsreaktionen ab. Mit der Hydridabspaltung an Boranen, die zur Bildung kationischer Borverbindungen führt, konnte nun ein potentieller Initialschritt für anschließende Bor-Bor-Kupplungsreaktionen gefunden werden, der in Zukunft an weiteren Systemen untersucht werden sollte.

## 2.7 Reaktivitätsstudien an $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$

### 2.7.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung

Mit dem dikationischen Tetraboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  konnte die bisher erste bekannte  $\text{B}^{\text{II}}$ -Spezies mit planarem  $\text{B}_4$ -Gerüst erhalten werden. Die hohe Temperatur- und Luftstabilität, sowie die stark gebundenen hpp-Brückensubstituenten, die wirkungsvoll eine Clusterbildung verhindern, machen diese Verbindung als Ausgangspunkt für weitere Derivatisierungen attraktiv. Entsprechend sollte die Reaktivität der neuen Komponente untersucht werden. Die Verknüpfung von Borverbindungen zu oligomeren und polymeren Produkten mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Bindungen ist ein lang gehegtes Ziel vieler Synthesechemiker, die im Verlauf der letzten Jahre immer wieder zu neuen Ansätzen führte. So konnten Braunschweig *et al.* durch Borylenkupplung eine an ein Übergangsmetall gebundene  $\text{B}_4$ -Kette synthetisieren.<sup>51</sup> Durch Elektronenstrahlverdampfung von elementarem Bor im Ultrahochvakuum konnten Guisinger, Hersam, Oganov und Mitarbeiter im Jahr 2015 erstmals eine zweidimensionale Atomschicht aus Boratomen (Borophen) auf einer Ag(111)-Oberfläche erzeugen, die im Unterschied zu dem Kohlenstoffanalogon Graphen eine gewellte Struktur aufweist.<sup>138,139</sup> Ob die Erzeugung von freiem Borophen ebenfalls möglich ist und welche Struktur dieses dann letztlich besitzt bleibt abzuwarten.<sup>140</sup> Durch die terminal gebundenen Wasserstoffatome des dikationischen Tetraborans(6)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , die einen idealen Angriffspunkt für die Funktionalisierung dieser Verbindung bieten, besteht die Möglichkeit die  $\text{B}_4$ -Einheiten miteinander zu verknüpfen und so ein kettenförmiges Polymer aufzubauen. Eine äquivalente, auf  $\text{Si}_4$ -Einheiten basierende, Polymerstruktur besitzt das halbleitende  $\beta$ - $\text{SiB}_3$ , in dem die rhombischen  $\text{Si}_4$ -Einheiten über  $\text{B}_{12}$ -Ikosaeder gebunden vorliegen (Abbildung 2.35).<sup>141</sup> Quantenchemische Untersuchungen von Balakrishnarajan und Hoffmann zeigten, dass  $[\text{Si}_4\text{B}_8\text{F}_2]^{2+}$  als molekulares Äquivalent zu  $\beta$ - $\text{SiB}_3$  ebenfalls eine rhombische  $\text{Si}_4$ -Einheit besitzt.<sup>142</sup> Das Dikation  $[\text{Si}_4\text{B}_8\text{F}_2]^{2+}$  ist isolobal zu  $[\text{B}_4\text{H}_{10}]^{2-}$  und ebenfalls isolobal zu dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , das somit einen potentiellen Grundbaustein auf dem Weg zu dem neutralen Polymer  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]_\infty$  mit einer dem  $\beta$ - $\text{SiB}_3$  vergleichbaren Struktur darstellt.

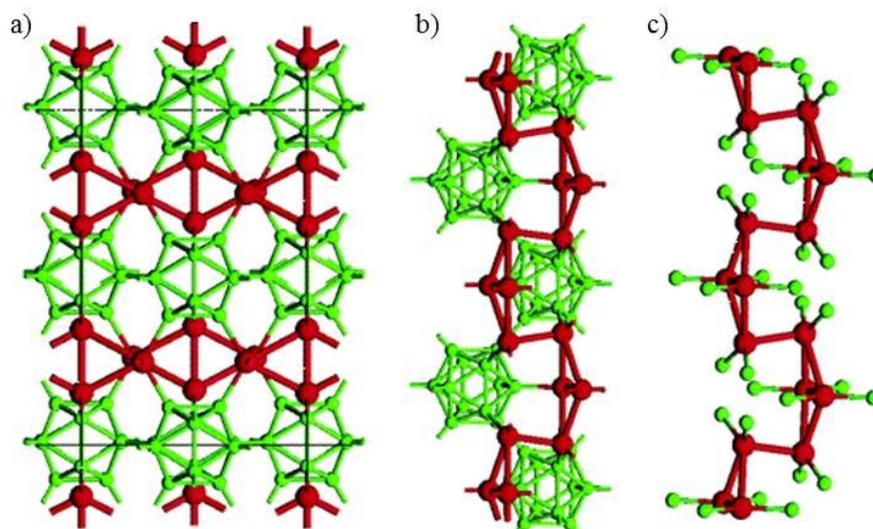
<sup>138</sup> A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, *Science* **2015**, *350*, 1513–1516.

<sup>139</sup> H. Sachdev, *Science*, **2015**, *350*, 1468–1469.

<sup>140</sup> R. D. Dewhurst, R. Claessen, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4866–4868; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4948–4950.

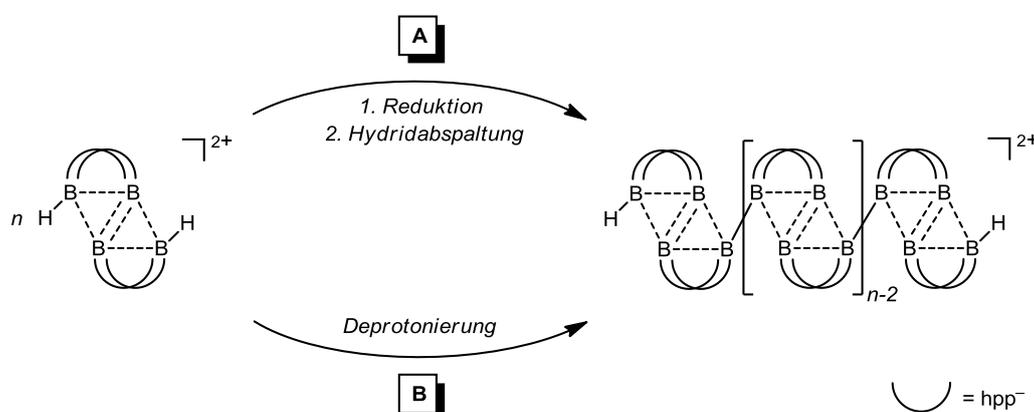
<sup>141</sup> J. R. Salvador, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1929–1932.

<sup>142</sup> M. M. Balakrishnarajan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13119–13131.



**Abbildung 2.35:** a) Ausschnitt einer Kette in der Struktur von  $\beta$ -SiB<sub>3</sub>. Die rhombischen Si<sub>4</sub>-Einheiten sind über ihre Eckpunkte miteinander verknüpft. b) Koordinationsumgebung der Siliziumatome in  $\beta$ -SiB<sub>3</sub>. c) Zur Verdeutlichung der Konnektivitäten sind nur die Silizium-gebundenen Boratome der B<sub>12</sub>-Ikosaeder gezeigt. Die Abbildung ist der Referenz [142] entnommen.

Mit der sukzessiven Zwei-Elektronen-Reduktion in Kombination mit anschließender Hydridabspaltung (Weg A) oder der direkten Deprotonierung (Weg B) des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  ergeben sich zwei Möglichkeiten zur Bildung des neutralen Polymers  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]_\infty$  (Schema 2.25).



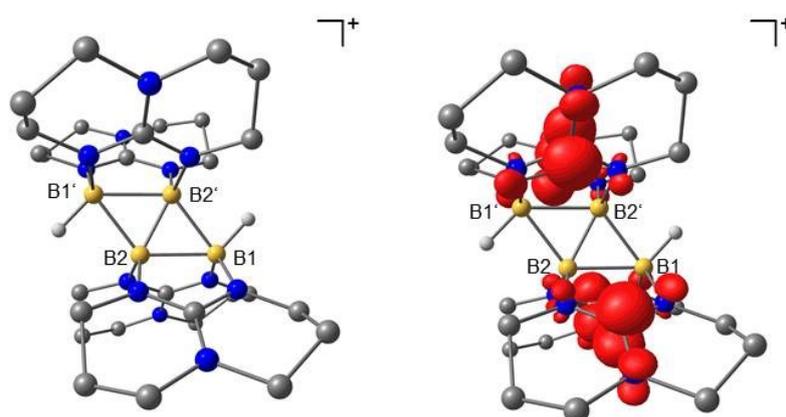
**Schema 2.25:** Zwei mögliche Reaktionswege zur Synthese oligomerer  $\{[\text{B}_4(\text{hpp})_4]_n\text{H}_2\}$ -Ketten auf dem Weg zu dem neutralen Polymer  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]_\infty$ . Reaktionsweg A beschreibt die sukzessive Zwei-Elektronen-Reduktion in Kombination mit anschließender Hydridabspaltung. Reaktionsweg B beschreibt den direkten Weg der Deprotonierung.

Die folgenden Untersuchungen sollten dabei zunächst die grundlegende Realisierbarkeit der Reduktion, sowie der Deprotonierung der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  zeigen. Bei einem entsprechenden Erfolg der jeweiligen Methode sollte das Ziel der Verknüpfung der einzelnen B<sub>4</sub>-Einheiten dann näher verfolgt werden.

### 2.7.2 Reduktionsversuche an $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$

Die stufenweise Ein-Elektronen-Reduktion des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  führt zunächst zu dem Kation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^+$  und im weiteren Verlauf zu der neutralen Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]$ , die nach Reaktionsweg A in Schema 2.25 eine wichtige Zwischenstufe auf dem Weg zu dem Polymer  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]_\infty$  darstellt. Quantenchemische Untersuchungen sollten einen grundlegenden Überblick bezüglich der Stabilität, der Struktur, sowie der Elektronenaffinität dieser beiden Spezies im Vorfeld der Reduktionsversuche an  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  liefern und somit grundsätzlich die Realisierbarkeit der Reduktion voraussagen.

Als Ausgangspunkt für die durchgeführten DFT-Untersuchungen diene die Kristallstruktur des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , dessen Ladung entsprechend der beiden zu bestimmenden Spezies angepasst wurde. Um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, wurden die Strukturen zunächst auf BP86/def2-SV(P)-Niveau bestimmt. Dabei wurde in beiden Fällen eine Geometrieoptimierung mit anschließender Frequenzanalyse durchgeführt. Anhand der erhaltenen Daten konnte die Elektronenaffinität des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  zu  $E_A = -4.4$  eV berechnet werden. Zwar zeigen die Gasphasenrechnungen für das Radikalkation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^+$  ein lokales Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche, entgegen den Erwartungen ist das ungepaarte Elektron allerdings nicht innerhalb des  $\text{B}_4$ -Gerüsts lokalisiert, sondern ausschließlich in den vier hpp-Brückensubstituenten, wobei die höchsten Spindichten an den quartären Kohlenstoffatomen der Guanidineinheiten lokalisiert sind (Abbildung 2.36).



**Abbildung 2.36:** Energieminimumstruktur (links) und Spindichteverteilung (rechts) des Radikalkations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^+$  (BP86/def2-SV(P)). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die dargestellten Verbindungslinien innerhalb des  $\text{B}_4$ -Gerüsts zeigen die Konnektivität zwischen den Boratomen und entsprechen nicht elektronenpräzisen Bindungen.

Entsprechend ist die Beschreibung des Radikalkations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^+$  analog dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  als Tetraboran mit vier Gerüstelektronen zulässig. Dennoch führt das zusätzliche Elektron zu einer leichten Aufweitung der B–B-Abstände innerhalb des nach wie vor

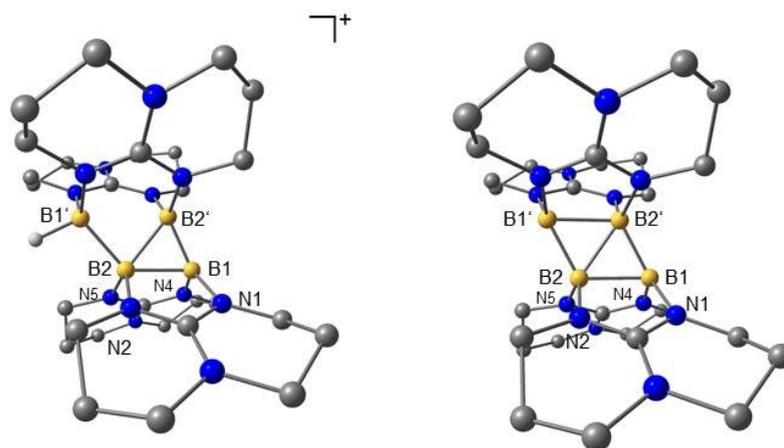
symmetrischen und planaren B<sub>4</sub>-Gerüsts des Radikalkations [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>•+</sup>. Die transannulare Bindung ist mit 1.736 Å gegenüber dem Dikation mit 1.703 Å leicht aufgeweitet.

Dagegen konnte für die neutrale Verbindung [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>] keine Minimumstruktur auf der Potentialenergiehyperfläche mit den genannten quantenchemischen Methoden gefunden werden. Dennoch sollte die Möglichkeit zur Reduktion der Verbindung [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> untersucht werden. Mit Cobaltocen und elementarem Natrium wurden zwei gängige Reduktionsmittel für die Umsetzungen gewählt. Die Reduktionsversuche wurden im NMR-Maßstab in [D<sub>2</sub>]-DCM (Cobaltocen) beziehungsweise [D<sub>8</sub>]-THF (Natrium) durchgeführt. Allerdings konnte in beiden Fällen nicht die gewünschte Umsetzung zu einem der beiden möglichen Zielprodukte beobachtet werden. Die Umsetzung mit Cobaltocen führte auch nach mehreren Tagen zu keiner signifikanten Veränderung in den NMR-Spektren, mit elementarem Natrium trat dagegen bereits nach kurzer Zeit die Zersetzung der Ausgangsverbindung ein. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum konnte mit fortschreitender Reaktionszeit die Bildung eines Triplets bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -11.13$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{BH}} = 97$  Hz beobachtet werden. In Verbindung mit dem im Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>) auftretenden Signal bei  $m/z = 291.1$  konnte das bereits aus anderen Zersetzungsreaktionen bekannte Kation [H<sub>2</sub>B(hppH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> identifiziert werden.

Die beiden Experimente liefern somit keine Anhaltspunkte für die Entstehung einer der beiden möglichen Reaktionsprodukte. Demnach scheidet mit der Reduktion des Dikations [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> bereits der erste Schritt auf dem Weg einer stufenweisen Verknüpfung der B<sub>4</sub>-Einheiten. Die Deprotonierungsversuche sollten schließlich Aufschluss über die Machbarkeit des zweiten Reaktionswegs (Weg **B** in Schema 2.25) geben.

### 2.7.3 Deprotonierungsversuche an [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Um einen ersten Eindruck über die Realisierbarkeit der Deprotonierung des Dikations [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> zu erhalten, wurde sowohl die Struktur des Kations [HB<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, als auch die Struktur der neutralen Verbindung [B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>] inklusive der jeweiligen Gasphasen-Protonenaffinität quantenchemisch (BP86/def2-SV(P)) bestimmt. Beide Spezies stellen lokale Minima auf der Potentialenergiehyperfläche dar. Die erhaltenen Energieminimumstrukturen sind in Abbildung 2.37 dargestellt und in Tabelle 2.13 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zum Vergleich mit dem Dikation [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> gegenübergestellt.



**Abbildung 2.37:** Energieminimumstrukturen (BP86/def2-SV(P)) des Monokations  $[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^+$  (links) und der neutralen Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]$  (rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die dargestellten Verbindungslinien innerhalb des jeweiligen Gerüsts zeigen die Konnektivität zwischen den Boratomen und entsprechen nicht elektronenpräzisen Bindungen.

**Tabelle 2.13:** Vergleich ausgewählter berechneter Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , das Monokation  $[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^+$  und die neutrale Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]$  (BP86/def2-SV(P)).

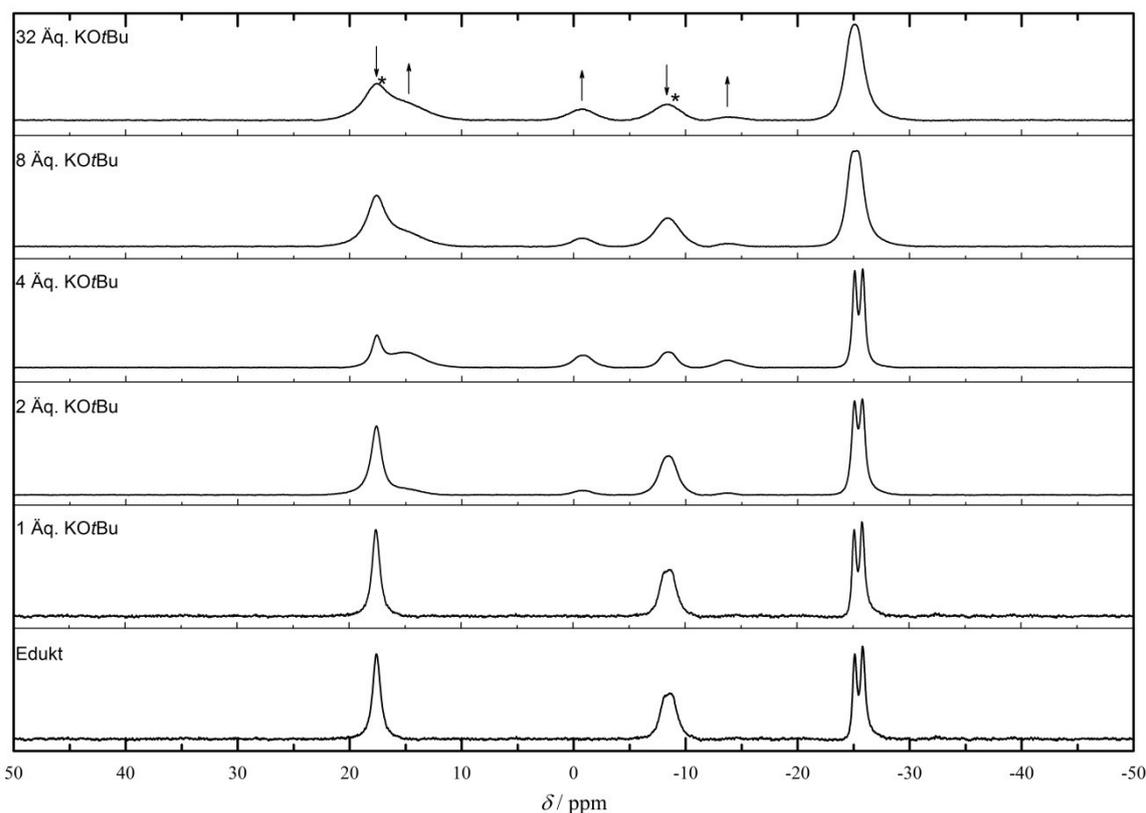
	$[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$	$[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^+$	$[\text{B}_4(\text{hpp})_4]$
B1–B2 / B1'–B2'	1.937	1.860 / 2.373	1.896
B2–B2'	1.729	1.871	1.867
B1–B2' / B1'–B2	1.909	1.628 / 1.807	1.730
B1–N1 / B1'–N1'	1.540	1.543	1.553
B1–N4 / B1'–N4'	1.540	1.543	1.553
B2–N2 / B2'–N2'	1.540	1.571	1.580
B2–N5 / B2'–N5'	1.540	1.571	1.580
B1–B2'–B2	64.11	63.78	63.50
B1'–B2–B2'	64.11	80.32	63.50
N1–B1–N4 / N1'–B1'–N4'	116.95	114.95 / 111.35	113.24
N2–B2–N5 / N2'–B2'–N5'	117.05	113.87 / 115.57	116.37

Die DFT-Untersuchungen zeigen, dass die neutrale Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]$  ebenfalls eine Struktur mit rhombischem  $\text{B}_4$ -Gerüst aufweist. In Folge der größeren Zahl der Gerüstelektroden in  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]$  mit 8 GE gegenüber  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  mit 4 GE kommt es zu einer Verkürzung der B–B-Abstände entlang der äußeren Kanten der  $\text{B}_4$ -Raute von 1.937 auf 1.896 Å (B1–B2 beziehungsweise B1'–B2') und 1.909 auf 1.730 Å (B1–B2' beziehungsweise B1'–B2). Der transannulare B–B-Abstand (B2–B2') vergrößert sich dabei von 1.729 auf 1.867 Å. Wie erwartet unterscheiden sich die Gasphasen-Protonenaffinitäten von  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]$  und  $[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^+$  sehr stark voneinander. So ist die Abspaltung des ersten Protons in  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  mit  $939 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich günstiger, als die Abspaltung des zweiten Protons aus  $[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^+$  mit  $1456 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Auch wenn es sich um Rechnungen in der Gasphase handelt und somit Lösungsmittelleffekte nicht berücksichtigt wurden, zeigt der Vergleich mit

der berechneten Protonenaffinität von Pyridin von  $928 \text{ kJ mol}^{-1}$  dennoch, dass eine Deprotonierung mit starken Basen grundsätzlich möglich sein sollte.

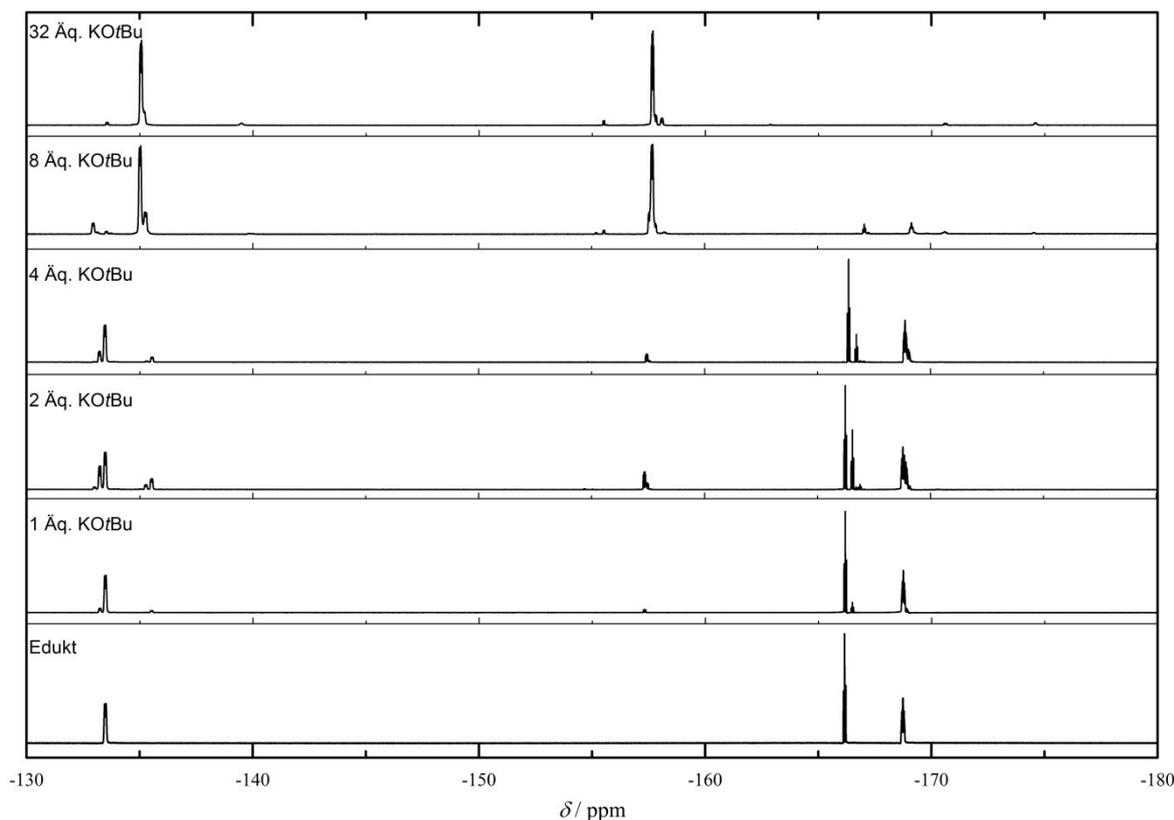
Mit Pyridin, *n*-BuLi, MeLi, KHMDS, KO*t*Bu, NaOMe, NaH und NaBH<sub>4</sub> wurden eine Reihe unterschiedlicher Basen für die Deprotonierungsversuche des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  eingesetzt. Um ein schnelles Screening durchführen zu können, fanden die Versuche zunächst im NMR-Maßstab statt. Alle Umsetzungen wurden dazu in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt, womit auch bei längeren Reaktionszeiten ein Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gewährleistet werden konnte. Besonders aussichtsreiche Umsetzungen sollten anschließend im präparativen Maßstab durchgeführt werden. Mit allen aufgeführten Basen konnten nach entweder längeren Reaktionszeiten oder erhöhten Reaktionstemperaturen Umsetzungen beobachtet werden, die allerdings in den meisten Fällen nicht zu einem der beiden Deprotonierungsprodukte führten. Stattdessen traten mit den Kationen  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$ ,  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$  häufig bereits bekannte Zersetzungsprodukte auf. Hinzu kam es in besonderen Fällen zu nukleophilen Substitutionsreaktionen an den Arylgruppen des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , die zum einen die gewünschte Deprotonierungsreaktion durch die Abreaktion der eingesetzten Base sowie der Freisetzung von Fluorid-Ionen störten, und zum anderen die Identifizierung der entstandenen Reaktionsprodukte erschwerten. An den Deprotonierungsversuchen mit Kalium-*tert*-butanolat (KO*t*Bu), die zunächst erfolgversprechend aussahen, sollen die im Verlauf dieser Reaktionen auftretenden Probleme exemplarisch verdeutlicht werden.

So konnten bereits bei der Umsetzung mit einem Äquivalent KO*t*Bu neue Signale in den entsprechenden NMR-Spektren der Reaktionslösung beobachtet werden. Allerdings zeigten die NMR-Spektren auch nach mehreren Tagen noch einen deutlichen Anteil des Edukts  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ , weshalb in weiteren Umsetzungen der Anteil der zugesetzten Base erhöht wurde. Dies hatte zur Folge, dass in den entsprechenden NMR-Spektren der Rückgang der Eduktsignale und der gleichzeitige Anstieg neuer Produktsignale nun deutlicher beobachtet wurden. In Abbildung 2.38 sind die, für verschiedene Konzentrationen an KO*t*Bu aufgenommenen <sup>11</sup>B-NMR-Spektren gegenübergestellt.



**Abbildung 2.38:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (128 MHz) der Umsetzung von  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  mit  $\text{KOtBu}$  in  $[\text{D}_8]$ -THF für verschiedene Konzentrationen der zugesetzten Base. Zum Vergleich ist das Eduktspektrum (unten) gegeben. Die Signale des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  sind mit \* gekennzeichnet. Die Pfeile deuten die Änderungen in den gezeigten Spektren an.

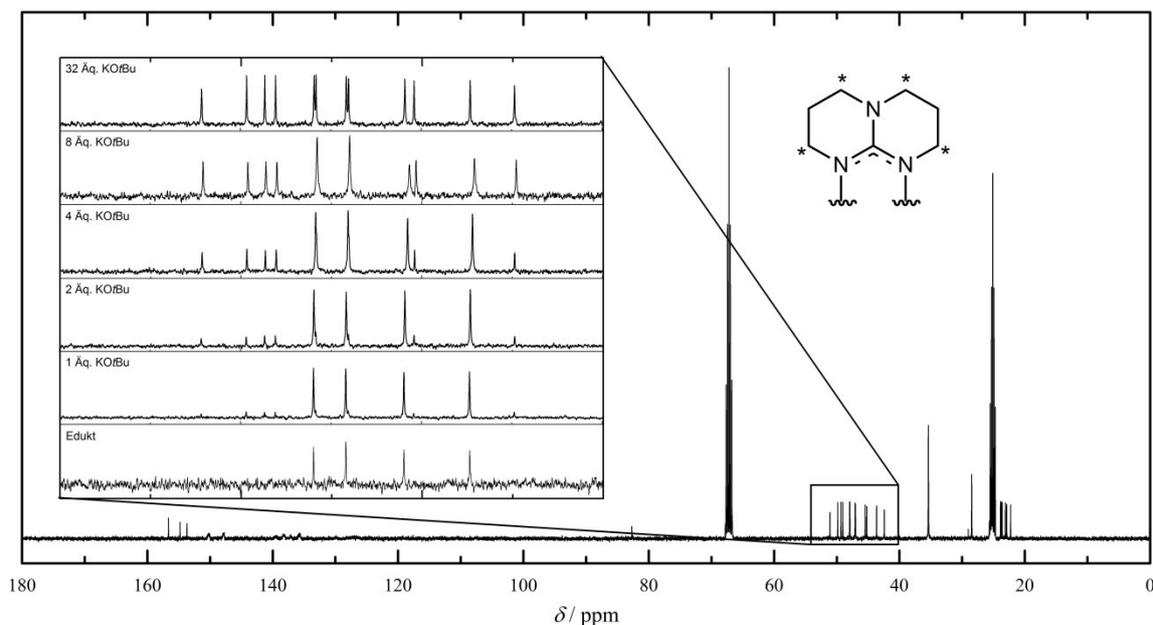
Neben der Intensitätsabnahme der dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  zugehörigen Signale bei  $\delta = 17.60$  und  $-8.54$  ppm, kommt es zu einer deutlichen Zunahme der neuen Signale bei  $\delta = 14.98$ ,  $-0.73$  und  $-13.90$  ppm mit steigender Konzentration der eingesetzten Base. Desweiteren ist eine zunehmend schlechte Auflösung des Dublettsignals des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  zu beobachten, was ebenso auf eine Reaktion am Anion schließen lässt. Diese These wird durch den Vergleich der zugehörigen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren, die in Abbildung 2.39 dargestellt sind, bestätigt.



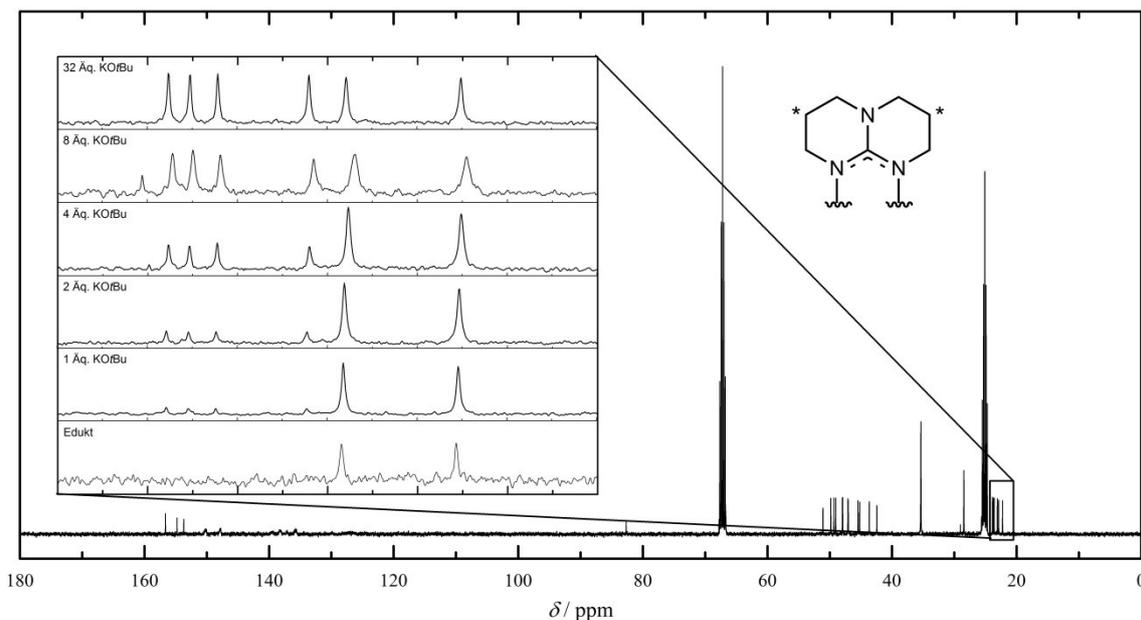
**Abbildung 2.39:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (376 MHz) der Umsetzung von  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  mit  $\text{KOtBu}$  in  $[\text{D}_8]$ -THF für verschiedene Konzentrationen der zugesetzten Base. Zum Vergleich ist das Eduktspektrum (unten) gegeben.

Neben den charakteristischen Verschiebungen der *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluoratome des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bei  $\delta = -133.49$ ,  $-166.17$  und  $-168.75$  ppm ist zunächst die Bildung einer Reihe weiterer Signale zu beobachten, die mit Erhöhung des Anteils der zugesetzten Base bis auf zwei Signale bei  $\delta = -135.01$  und  $-157.68$  ppm wieder verschwinden. Diese Beobachtungen sprechen für eine nukleophile Substitution an den Aryl-Gruppen des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , bei dem die in *para*-Stellung gebundenen Fluoratome gegen Alkoxygruppen ausgetauscht werden. Eine hohe Konzentration der zugesetzten Base führt dabei zu der Bildung des dreifach substituierten Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_4\text{OtBu})_3]^-$ , das massenspektrometrisch (ESI $^-$ ) anhand des Signals bei  $m/z = 675.1$  nachgewiesen werden konnte. Bei einer geringeren Konzentration der Base verläuft diese Substitution unvollständig, weshalb neben dem dreifach substituierten Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_4\text{OtBu})_3]^-$  auch das zweifach substituierte Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{F}_4\text{OtBu})_2]^-$  ( $m/z = 621.1$ ), sowie das einfach substituierte Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{OtBu})]^-$  ( $m/z = 567.0$ ) identifiziert werden konnten.

Die chemischen Verschiebungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen der beteiligten hpp-Brückensubstituenten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum stellen, wie bereits in Kapitel 2.1 erläutert, generell einen außerordentlich hilfreichen Indikator dar, anhand dessen eine direkte Aussage über die Umsetzung der jeweiligen Komponente möglich ist. Zudem lässt die Zahl der auftretenden CH<sub>2</sub>-Signale einen Schluss zu, ob der jeweilige hpp-Brückensubstituent an zwei gleichartige, oder zwei unterschiedliche Boratome gebunden ist. So zeigt das Dikation [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> aufgrund der vier äquivalenten, aber unsymmetrisch substituierten hpp-Brückensubstituenten insgesamt sieben Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum. Neben diesen sieben Signalen treten mit steigender Konzentration der zugesetzten Base KO<sup>t</sup>Bu zwei neue Signalsätze von jeweils sieben Signalen auf, die entweder auf die Bildung zweier Reaktionsprodukte, oder eines Reaktionsprodukts mit insgesamt vier hpp-Substituenten, die paarweise Äquivalenz zeigen, schließen lassen (Abbildung 2.40 und 2.41).



**Abbildung 2.40:** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (100 MHz) der Umsetzung von [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit KO<sup>t</sup>Bu in [D<sub>8</sub>]-THF für verschiedene Konzentrationen der zugesetzten Base. Der Ausschnitt zwischen  $\delta = 55.0$  und  $40.0$  ppm zeigt die zum Stickstoff benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen der hpp-Substituenten. Zum Vergleich ist das Eduktspektrum (unten) gegeben.

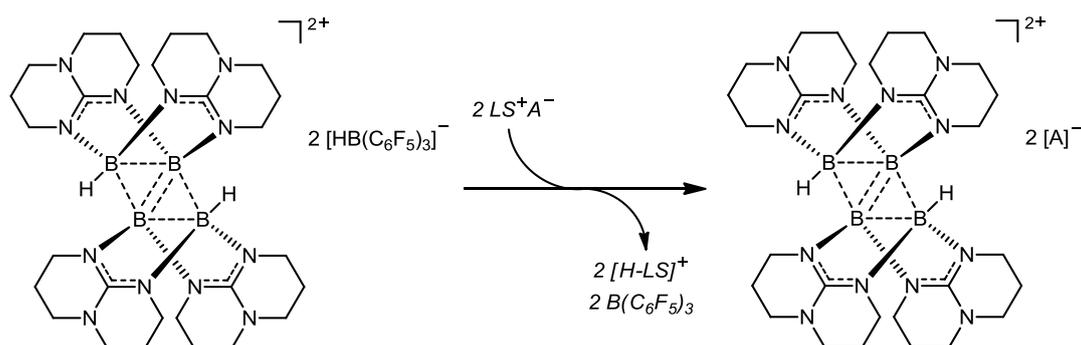


**Abbildung 2.41:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (100 MHz) der Umsetzung von  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  mit KOtBu in  $[\text{D}_8]$ -THF für verschiedene Konzentrationen der zugesetzten Base. Der Ausschnitt zwischen  $\delta = 24.5$  und  $21.5$  ppm zeigt die mittleren  $\text{CH}_2$ -Gruppen der hpp-Substituenten. Zum Vergleich ist das Eduktspektrum (unten) gegeben.

In den zugehörigen Massenspektren ( $\text{ESI}^+$ ) konnte mit  $m/z = 597.6$  und dem für vier Boratome zugehörigen Isotopenmuster zwar stets das Signal des Kations  $[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^+$  beobachtet werden und somit ein weiterer Hinweis auf eine mögliche Deprotonierung der Ausgangsverbindung gefunden werden. Allerdings deuten die geringe Signalintensität von 10 % sowie weitere Signale mit deutlich höherer Intensität auf einen lediglich geringen Anteil dieser Spezies hin. Mit  $m/z = 613.5$  tritt ein weiteres Signal auf, dessen charakteristisches Isotopenmuster auf ein Tetraboran der Zusammensetzung  $[\text{HOB}_4(\text{hpp})_4]^+$  schließen lässt. Ob diese Verbindung ein mögliches Reaktionsprodukt darstellt, oder erst im Verlauf der massenspektrometrischen Untersuchung entsteht, bleibt jedoch unklar. Auch das Kation  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$ , das in den Massenspektren mit  $m/z = 291.2$  stets das intensivste Signal darstellt, allerdings in den zugehörigen NMR-Spektren nicht beobachtet wird, stellt wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt dar, das erst im Massenspektrometer gebildet wird. Ob letztlich eine der beiden Zielverbindungen tatsächlich gebildet wird, bleibt anhand der unzureichenden Daten allerdings offen. Die Bildung des oligomeren Produkts  $\{[\text{B}_4(\text{hpp})_4]_n\text{H}_2\}^{2+}$  beziehungsweise des neutralen Polymers  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]_\infty$  kann dagegen ausgeschlossen werden.

### 2.7.4 Anionenaustausch an $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, stehen dem Versuch der weiteren Funktionalisierung der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  häufig unerwünschte Nebenreaktionen des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  gegenüber, weshalb nach einer Möglichkeit gesucht wurde, dieses gegen ein weniger reaktives Anion auszutauschen. Da zum einen Syntheserouten mit den Lewis-Säuren  $[\text{CatB-PCy}_3][\text{AlBr}_4]$ ,  $[\text{2,6-Lutidin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  und  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  nicht das gewünschte Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  hervorbrachten, und zum anderen der einfache Austausch des Anions durch Fällungsreaktionen unmöglich war, wurde mit der gezielten Umsetzung des Anions eine deutlich drastischere Methode gewählt, die, wie sich schließlich herausstellen sollte, zum Erfolg führte. Durch den Einsatz einer Lewis-Säure mit höherer Hydridionenaffinität (HIA) als die von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , sollte das borgebundene, hydridische Wasserstoffatom in  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  auf die entsprechende Lewis-Säure übertragen werden und die freie Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zurückgebildet werden (Schema 2.26).

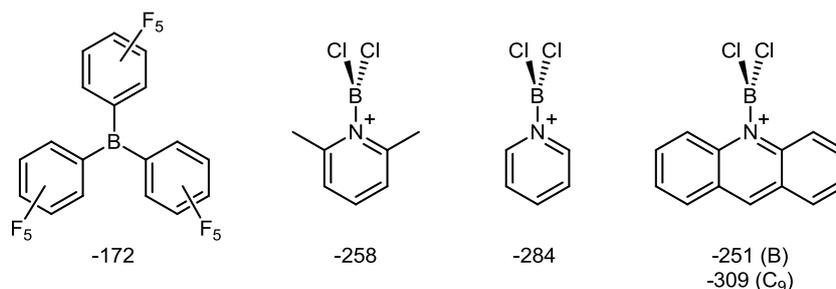


**Schema 2.26:** Prinzip des Anionenaustauschs in  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ . Lewis-Säuren des Typs  $\text{LS}^+\text{A}^-$  mit höherer Hydridionenaffinität (HIA) als  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  sollten zu einer Abspaltung des hydridischen Wasserstoffatoms im Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  unter Freisetzung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und Bildung von  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{A}]_2$  führen.

Der Einsatz von Lewis-Säuren des Typs  $\text{LS}^+\text{A}^-$  sollte somit zum Austausch des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  gegen das Anion  $\text{A}^-$  führen. Quantenchemische Untersuchungen von Ingleson *et al.* sagen für die kationischen Lewis-Säuren  $[\text{2,6-Lutidin-BCl}_2]^+$ ,  $[\text{Pyridin-BCl}_2]^+$  und  $[\text{Acridin-BCl}_2]^+$  eine deutlich höhere HIA gegenüber der neutralen Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  voraus (Abbildung 2.42).<sup>143,144</sup> Die Umsetzung der Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  mit der Lewis-Säure  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  sollte also zu dem gewünschten Reaktionsprodukt  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_2$  führen.

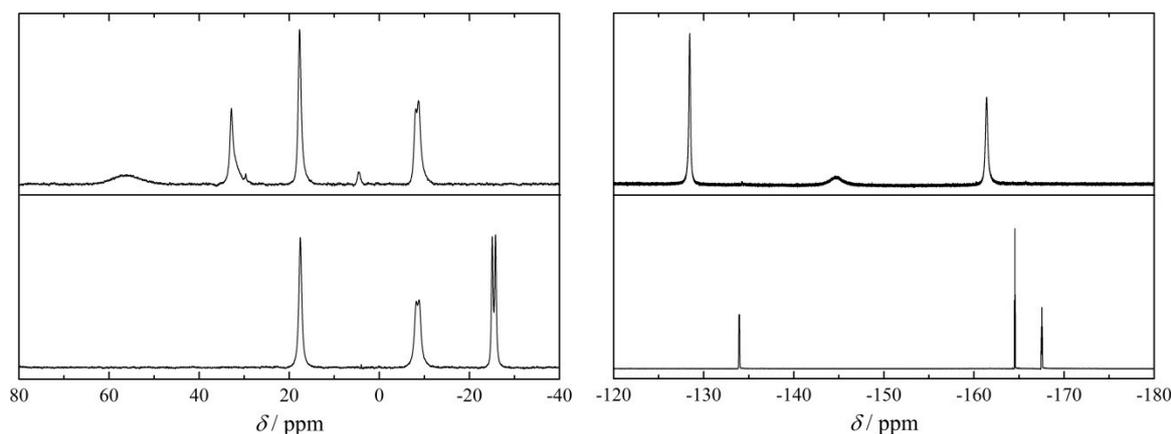
<sup>143</sup> E. R. Clark, A. Del Grosso, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2462–2466.

<sup>144</sup> E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6712–6717.



**Abbildung 2.42:** Vergleich quantenchemisch berechneter Hydridionenaffinitäten (HIA in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) der neutralen Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und der kationischen Lewis-Säuren  $[\text{2,6-Lutidin-BCl}_2]^+$ ,  $[\text{Pyridin-BCl}_2]^+$  und  $[\text{Acridin-BCl}_2]^+$ . Die berechneten HIA sind auf die Lewis-Säure  $\text{BET}_3$  ( $\text{HIA} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) referenziert (M06-2X/6-311G(d,p)/PCM<sub>DCM</sub>).

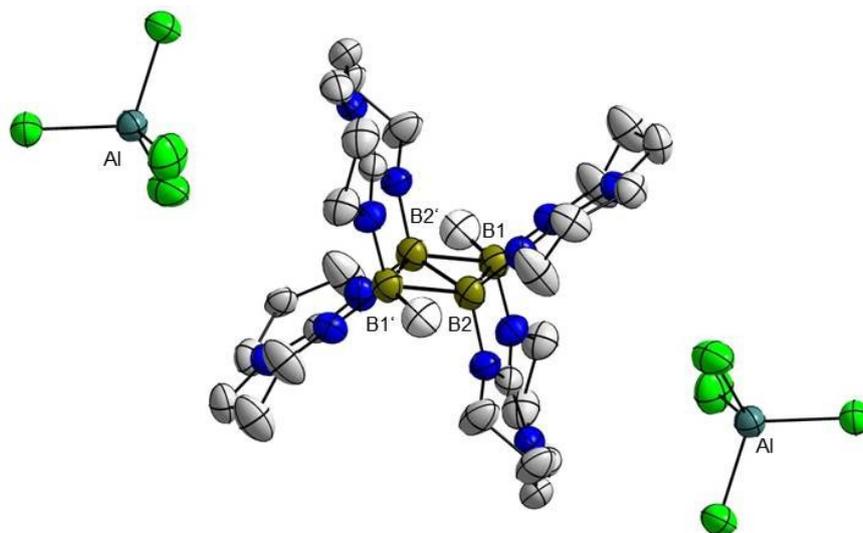
Die Verbindung  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  wurde nach bekannter Vorschrift<sup>144</sup> aus Acridin,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  erfolgreich synthetisiert und anschließend mit  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  in Dichlormethan in einem Verhältnis von 2:1 zur Reaktion gebracht. Ein Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  und der Reaktionslösung zeigt deutlich die gewünschte Hydridübertragung auf das Kation  $[\text{Acridin-BCl}_2]^+$  und die daraus resultierende Bildung der freien Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (Abbildung 2.43). Das charakteristische Dublett des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bei  $\delta = -25.42 \text{ ppm}$  ist vollständig verschwunden. Stattdessen tritt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei  $\delta = 55.81 \text{ ppm}$  auf, das der Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zugeordnet werden kann, welche zusätzlich durch die entsprechenden Signale bei  $\delta = -128.43 \text{ (s)}$ ,  $-144.72 \text{ (bs)}$  und  $-161.38 \text{ ppm (s)}$  im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum identifiziert werden kann.



**Abbildung 2.43:** Vergleich gemessener  $^{11}\text{B}$ - (links) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (rechts) für die Umsetzung von  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  und  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  in  $[\text{D}_2]-\text{DCM}$ . Die oberen Spektren entsprechen der Reaktionslösung, die unteren Spektren zeigen das Edukt  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ .

Das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  liegt nach der Reaktion unverändert vor, wie es anhand der beiden Signale bei  $\delta = 17.63 \text{ (s)}$  und  $-8.48 \text{ ppm (d)}$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zu beobachten ist. Die Aufnahme eines hydridischen Wasserstoffatoms in C9-Position der Lewis-Säure

[Acridin- $\text{BCl}_2$ ] $^+$  führt zum Verlust der Aromatizität im mittleren Ring des Acridin-Systems. Das entsprechende Reaktionsprodukt kann ebenfalls im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 32.75$  ppm beobachtet werden.<sup>145</sup> Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, mehrmaligem Waschen des Rückstands mit Toluol und anschließender Aufnahme des Feststoffs in Dichlormethan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in Form von farblosen Plättchen bei  $-20$  °C erhalten werden, welche der gewünschten Zielverbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_2$  entsprachen (Abbildung 2.44).



**Abbildung 2.44:** Molekülstruktur von  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_2$ . Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.947(6), B1'–B2' 1.947(6), B2–B2' 1.681(9), B1–B2' 1.882(6), B1'–B2 1.882(6), B1–N1 1.530(5), B1–N4 1.533(6), B2–N2 1.534(6), B2–N5 1.523(5), N1–C1 1.333(5), N2–C1 1.344(5), N4–C8 1.335(5), N5–C8 1.336(5), C1–N3 1.340(4), C8–N6 1.339(5), B1–B2'–B2 66.0(3), B1'–B2–B2' 66.0(3), N1–B1–N4 117.1(3), N2–B2–N5 116.5(3).

Eine genauere Analyse ergab hierbei, dass neben der gewünschten Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_2$ , auch die Verbindung  $[\text{Acridin-H}][\text{AlCl}_4]$  in Form von gelben Nadeln erhalten wurde. Weitere Aufreinigungsversuche, sowie die fraktionierte Kristallisation der beiden Verbindungen schlugen fehl, wodurch das Zielprodukt nicht in reiner Form erhalten werden konnte. Dennoch konnte eine Möglichkeit des Austauschs des Anions in  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  durch die Umsetzung mit der Lewis-Säure  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  gezeigt werden. Die gezielte Isolierung des Reaktionsprodukts, sowie Folgereaktionen an dieser Verbindung sollten Bestandteil zukünftiger Arbeiten sein.

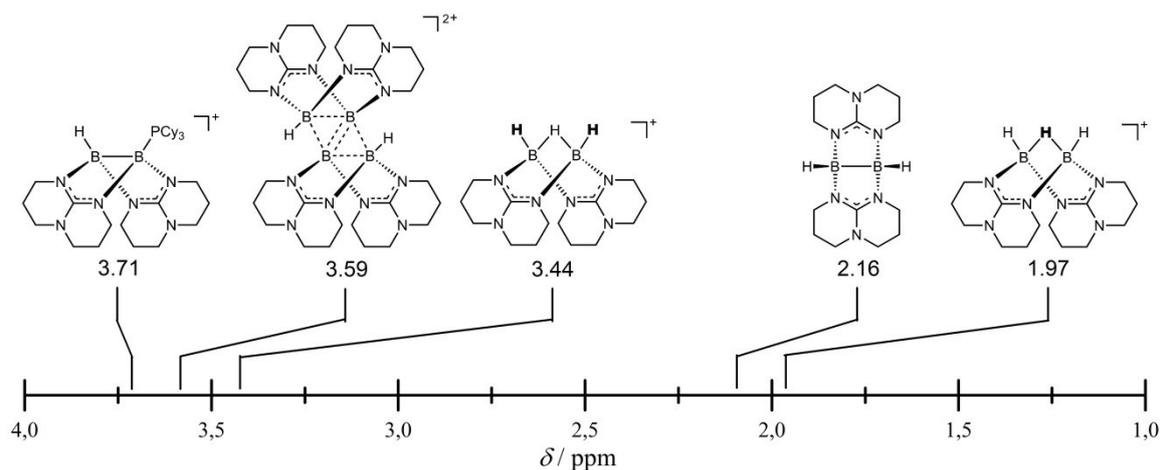
<sup>145</sup> J. Casanova, M. Geisel, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2783–2787.

## 2.8 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$

### 2.8.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung

In den vorangegangenen Kapiteln konnte die Hydridabspaltung an der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gezeigt werden. Das dabei in situ gebildete Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  besitzt eine außergewöhnlich hohe Reaktivität, die bei Abwesenheit stabilisierender Lewis-Basen zur Ausbildung des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  mit rhombischem  $\text{B}_4$ -Gerüst führt. Unter Anwesenheit stabilisierender Lewis-Basen, wie zum Beispiel Phosphinen konnte das Kation dagegen in Form der Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  abgefangen und isoliert werden.

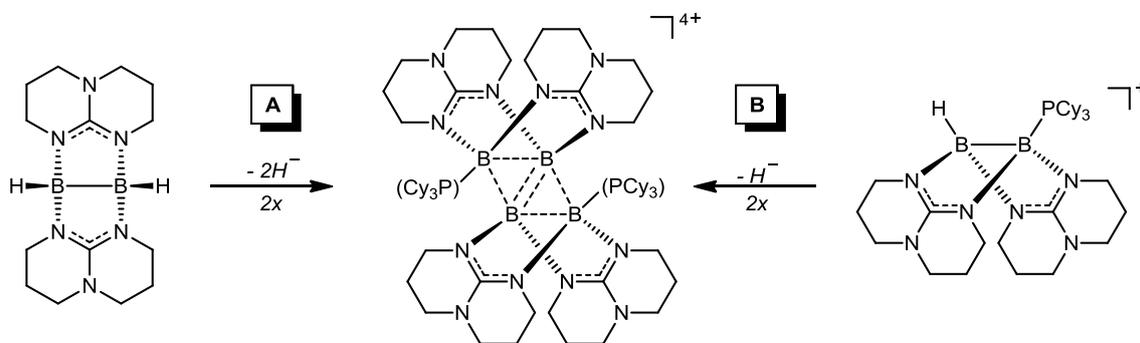
Die weitere Abspaltung eines hydridischen Wasserstoffatoms aus dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$ , beziehungsweise dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  konnte mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  nicht beobachtet werden, was den nun deutlich protischeren Eigenschaften der borgebundenen Wasserstoffatome, sowie der, bei weiterer Hydridabspaltung, resultierenden, höheren positiven Ladung des Zielmoleküls zugeschrieben werden kann. Wie in Kapitel 2.1 gezeigt erlauben die aus den  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungen der borgebundenen Wasserstoffatome die Möglichkeit, eine qualitative Aussage über deren protischen Charakter zu treffen (Abbildung 2.45).



**Abbildung 2.45:** Gegenüberstellung der aus  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren erhaltenen chemischen Verschiebungen borgebundener Wasserstoffatome in kationischen Diboran- und Tetraboran-Verbindungen. Zum Vergleich ist die chemische Verschiebung der borgebundenen Wasserstoffatome der neutralen Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  gezeigt. Durch den protischen Charakter der borgebundenen Wasserstoffatome in den kationischen Verbindungen kommt es zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung.

So sind die borgebundenen Wasserstoffatome in dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  ( $\delta = 3.71$  ppm) und dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  ( $\delta = 3.59$  ppm) gegenüber der neutralen Di-

boran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$  ( $\delta = 2.16$  ppm) deutlich tieffeldverschoben. Zum Vergleich konnte diese Tieffeldverschiebung bereits in dem Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  beobachtet werden, bei dem die terminal gebundenen Wasserstoffatome mit  $\delta = 3.44$  ppm eine vergleichbare chemische Verschiebung besitzen. Während die Deprotonierung dieses Kations in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, konnte die Deprotonierung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  und des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  nicht vollständig bewiesen werden. Dennoch sollte auch die Möglichkeit untersucht werden, die in diesen beiden Kationen verbliebenen Wasserstoffatome mit Hilfe einer, im Vergleich zu  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  deutlich stärkeren, Lewis-Säure abzuspalten. Dazu sollte die bereits in Kapitel 2.7.5 vorgestellte Lewis-Säure  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  ( $HIA = -251$  (B) beziehungsweise  $-309$   $\text{kJ mol}^{-1}$  (C9))<sup>144</sup> eingesetzt werden, mit der die Hydridabspaltung des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  im Verlauf des Anionenaustauschs an  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  gezeigt wurde. Allerdings konnte schon im Rahmen dieser Umsetzungen die Hydridabspaltung am zugehörigen Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , auch bei einem Überschuss der Lewis-Säure nicht beobachtet werden, weshalb sich die im folgenden Kapitel diskutierten Ergebnisse auf die einfache Hydridabspaltung der Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ , beziehungsweise dem Versuch der direkten zweifachen Hydridabspaltung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  mit der starken Lewis-Säure  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  beschränken (Schema 2.27).

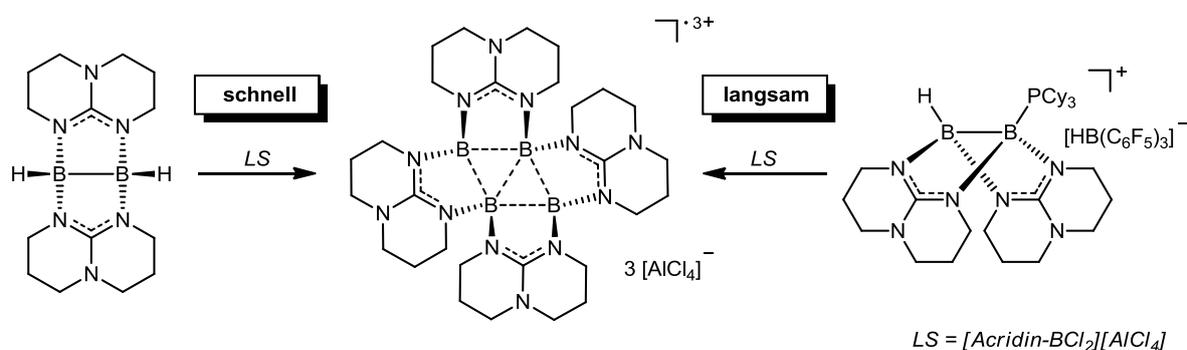


**Schema 2.27:** Postulierte einfache Hydridabspaltung an dem Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  (**A**), sowie zweifache Hydridabspaltung an der neutralen Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$  (**B**). In beiden Fällen wurde analog der in Kapitel 2.6.1 gezeigten Synthese des dikationischen Tetraborans  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  die Bildung eines stabilisierten beziehungsweise nicht stabilisierten tetrakationischen Tetraborans erwartet.

In beiden Fällen wurde analog der in Kapitel 2.6.1 gezeigten Bildung des dikationischen Tetraborans(6)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  die Bildung eines phosphin-stabilisierten, beziehungsweise nicht stabilisierten tetrakationischen Tetraborans(4)  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  erwartet.

## 2.8.2 Synthese und Charakterisierung von $[B_4(hpp)_4][AlCl_4]_3$

Für die Umsetzungen wurde  $[Acridin-BCl_2][AlCl_4]$  nach bekannter Synthesevorschrift aus Acridin,  $AlCl_3$  und  $BCl_3$  in-situ hergestellt und mit  $[HB(hpp)]_2$  beziehungsweise  $[HB(hpp)_2B-PCy_3][HB(C_6F_5)_3]$  in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Beide Umsetzungen führten zu dem gleichen Reaktionsprodukt, das allerdings entgegen dem eigentlich erwarteten tetrakationischen Tetraboran  $[B_4(hpp)_4]^{4+}$  das radikaltrikationische Tetraboran(4)  $[B_4(hpp)_4]^{\cdot 3+}$  darstellte. Die Reduktion des, möglicherweise intermediär gebildeten, Tetrakations  $[B_4(hpp)_4]^{4+}$  erfolgt dabei entweder während oder gegen Ende der Reaktion durch die elektronenreichen Diboran-Verbindungen und wird zudem durch eine Umlagerung der verbückenden hpp-Substituenten begleitet (Schema 2.28). Die Beteiligung des Lösungsmittels an den ablaufenden radikalischen Prozessen kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden.

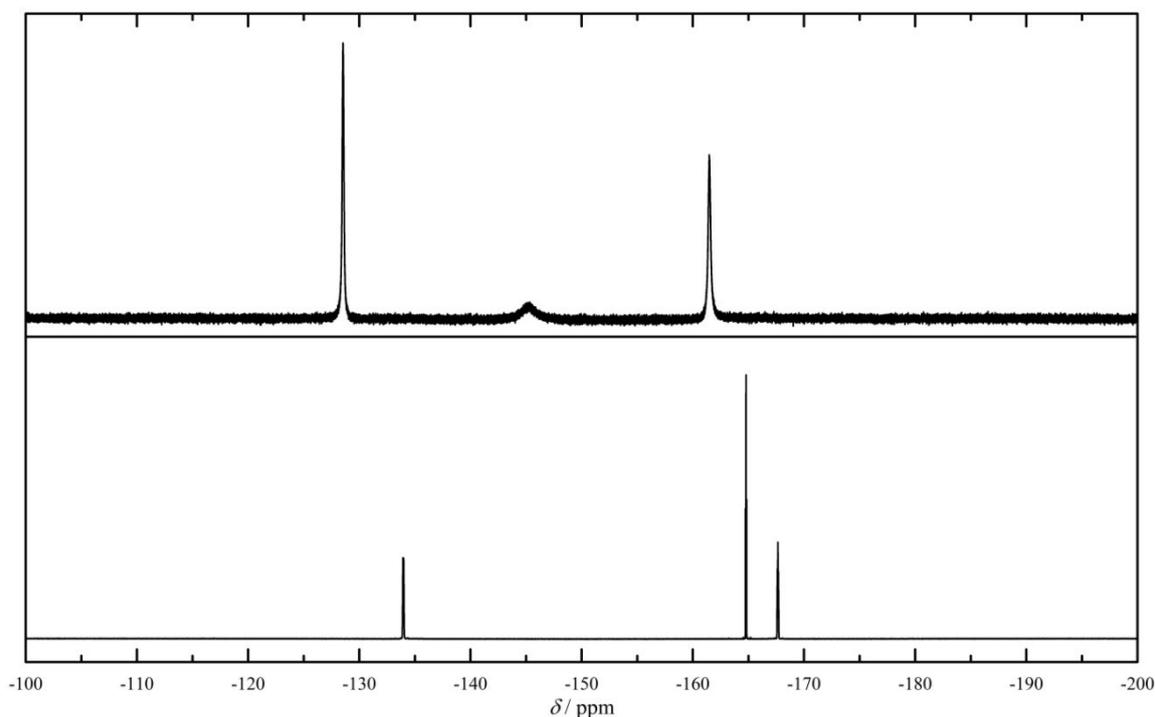


**Schema 2.28:** Synthese des Tetraborans(4)  $[B_4(hpp)_4][AlCl_4]_3$ . Die Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung  $[HB(hpp)]_2$ , sowie der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[HB(hpp)_2B-PCy_3][HB(C_6F_5)_3]$  mit der Lewis-Säure  $[Acridin-BCl_2][AlCl_4]$  führen zum radikaltrikationischen Tetraboran(4)  $[B_4(hpp)_4]^{\cdot 3+}$ . Aufgrund der Komplexität der Reaktion und der unbekanntenen Nebenprodukte, ist die Reaktion nur schematisch dargestellt.

Die intensive rote Färbung der Reaktionslösung, welche bei der Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung  $[HB(hpp)]_2$  innerhalb weniger Sekunden beobachtet wurde, gab einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer radikalischen Spezies. Die entsprechende Bildung des Reaktionsprodukts bei der Umsetzung mit  $[HB(hpp)_2B-PCy_3][HB(C_6F_5)_3]$  konnte dagegen erst nach 12 h beobachtet werden, was auf eine deutlich langsamere Bildungsgeschwindigkeit schließen lässt und zumindest einige Spekulationen auf die entstandenen Zwischen- und Koppelprodukte mittels NMR-Spektroskopie zulässt. Dagegen konnte aufgrund des im weiteren Reaktionsverlauf gebildeten paramagnetischen Reaktionsprodukts kein aussagekräftiges NMR-Spektrum gegen Ende der Reaktion aufgenommen werden.

Sofort nach der Zugabe von  $[HB(hpp)_2B-PCy_3][HB(C_6F_5)_3]$  zu der in-situ hergestellten Lewis-Säure  $[Acridin-BCl_2][AlCl_4]$  konnte ein Farbwechsel von orange-gelb nach hellgelb beobachtet werden, was auf eine schnelle Umsetzung der Lewis-Säure schließen lässt, die

mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Ein Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von Edukt und Produkt zeigt deutlich die Abspaltung des hydridischen Wasserstoffatoms an dem Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  und die Bildung der freien Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  an (Abbildung 2.46).



**Abbildung 2.46:** Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (376 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM) der Reaktionslösung nach 1 h bei RT (oben) und des Edukts  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (unten). Die für das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  charakteristischen Signale sind vollständig verschwunden. Die neuen Signale sprechen für die Bildung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

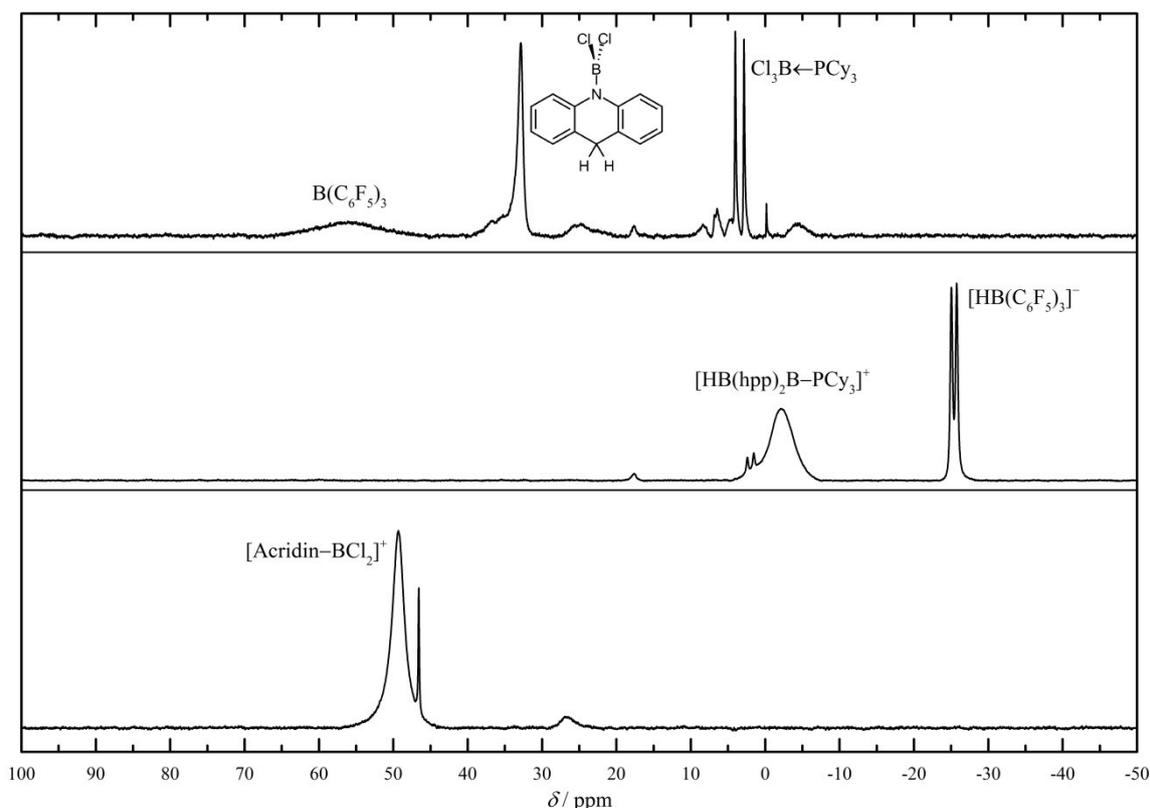
Die für das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  charakteristischen Signale bei  $\delta = -133.97$ ,  $-164.78$  und  $-167.66$  ppm verschwinden vollständig. Zugleich treten mit  $\delta = -128.47$ ,  $-145.15$  und  $-161.48$  ppm die für  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  entsprechenden Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum auf.<sup>146,147</sup> Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bestätigt ebenfalls die Abspaltung des hydridischen Wasserstoffatoms des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (Abbildung 2.47). Das ursprüngliche Anionsignal bei  $\delta = -25.46$  ppm ist vollständig verschwunden, während das Signal der freien Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 55.74$  ppm auftritt.<sup>148</sup> Zudem kann die Umsetzung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$  beobachtet werden. Über die Bildung eines konkreten Zwischenprodukts kann aufgrund der unzureichenden Daten allerdings nur spekuliert werden. Die Aufnahme eines hydridischen Wasserstoffatoms in C9-Position der Lewis-Säure  $[\text{Acridin}-\text{BCl}_2]^+$  führt zum Verlust der Aromatizität im mittleren Ring des Acridin-Systems.

<sup>146</sup> T. Beringhelli, D. Maggioni, G. D'Alfonso, *Organometallics* **2001**, *20*, 4927–4938.

<sup>147</sup> G. J. P. Britovsek, J. Ugolotti, A. J. P. White, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1685–1691.

<sup>148</sup> A. Sundararaman, F. Jaekle, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 134–142.

Das entsprechende Reaktionsprodukt kann im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in Form eines scharfen Singulets bei  $\delta = 32.85$  ppm beobachtet werden.<sup>145</sup> Das gleiche Signal konnte bereits beim Anionenaustausch an  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  mit  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  beobachtet werden. Daneben tritt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei  $\delta = 3.24$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BP}} = 150$  Hz auf, das im typischen Bereich vierfach-koordinierter Boratome liegt und für die Bildung des Lewis-Addukts  $\text{Cl}_3\text{B}\leftarrow\text{PCy}_3$  spricht. Die Koordination von Lewis-Basen an  $\text{BCl}_3$  ( $\delta = 41.9$  ppm in  $[\text{D}_2]$ -DCM)<sup>149</sup> geht generell mit einem deutlichen Hochfeldshift einher. So zeigen vergleichbare Lewis-Addukte wie  $\text{Cl}_3\text{B}\leftarrow\text{PMe}_3$  ( $\delta = 2.8$  ppm),<sup>150</sup>  $\text{Cl}_3\text{B}\leftarrow\text{NMe}_3$  ( $\delta = 10.2$  ppm)<sup>151</sup> und  $\text{Cl}_3\text{B}\leftarrow\text{OMe}_2$  ( $\delta = 11.3$  ppm)<sup>150</sup> ähnliche chemische Verschiebungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum.



**Abbildung 2.47:** Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (128 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM) der Reaktionslösung nach 1 h bei RT (oben), sowie der Edukte  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (Mitte) und  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  (unten). Die charakteristischen Signale des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , des Diboranyl-Phosphonium-Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$ , sowie der Lewis-Säure  $[\text{Acridin-BCl}_2]^+$  sind vollständig verschwunden. Die neuen Signale sprechen für die Bildung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , sowie für die Entstehung des Lewis-Addukts  $\text{Cl}_3\text{B}\leftarrow\text{PCy}_3$ .

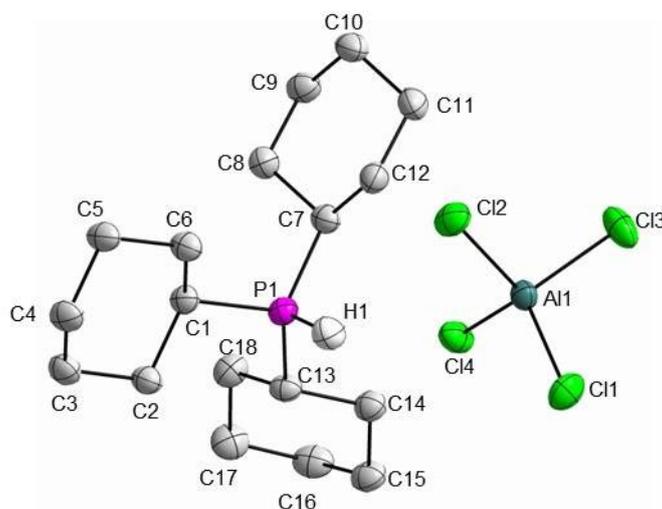
Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann diese Kopplung zwischen Bor- und Phosphorkernen ebenfalls beobachtet werden. Das zugehörige Signal tritt bei  $\delta = -2.26$  ppm in Form eines Quartetts auf. Daneben kann das Kation  $[\text{HPCy}_3]^+$  mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 31.26$  ppm

<sup>149</sup> R. J. Thompson, J. C. Davis Jr., *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1464–1467.

<sup>150</sup> D. E. Young, G. E. McAhran, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4390–4396.

<sup>151</sup> H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049–1067.

und einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PH}} = 454$  Hz identifiziert werden, das zudem in Form der Verbindung  $[\text{HPCy}_3][\text{AlCl}_4]$  aus der Reaktionslösung bei Raumtemperatur auskristallisierte und durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden konnte (Abbildung 2.48).



**Abbildung 2.48:** Kristallstruktur der Verbindung  $[\text{HPCy}_3][\text{AlCl}_4]$ . Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P1–C1 1.815(1), P1–C7 1.824(1), P1–C13 1.811(1), P1–H1 1.31(2), C1–C2 1.541(2), C2–C3 1.527(3), C3–C4 1.526(3), C4–C5 1.523(3), C5–C6 1.519(3), C6–C1 1.529(2), C7–C8 1.539(3), C8–C9 1.530(3), C9–C10 1.521(3), C10–C11 1.523(3), C11–C12 1.525(3), C12–C7 1.542(3), C13–C14 1.534(3), C14–C15 1.534(3), C15–C16 1.522(3), C16–C17 1.522(3), C17–C18 1.532(3), C18–C13 1.535(3), Al1–Cl1 2.128(1), Al1–Cl2 2.143(1), Al1–Cl3 2.131(1), Al1–Cl4 2.130(1), C1–P1–C7 113.08(9), C7–P1–C13 112.66(8), C13–P1–C1 111.51(8), C11–Al1–Cl2 110.21(3), Cl3–Al1–Cl4 108.60(3).

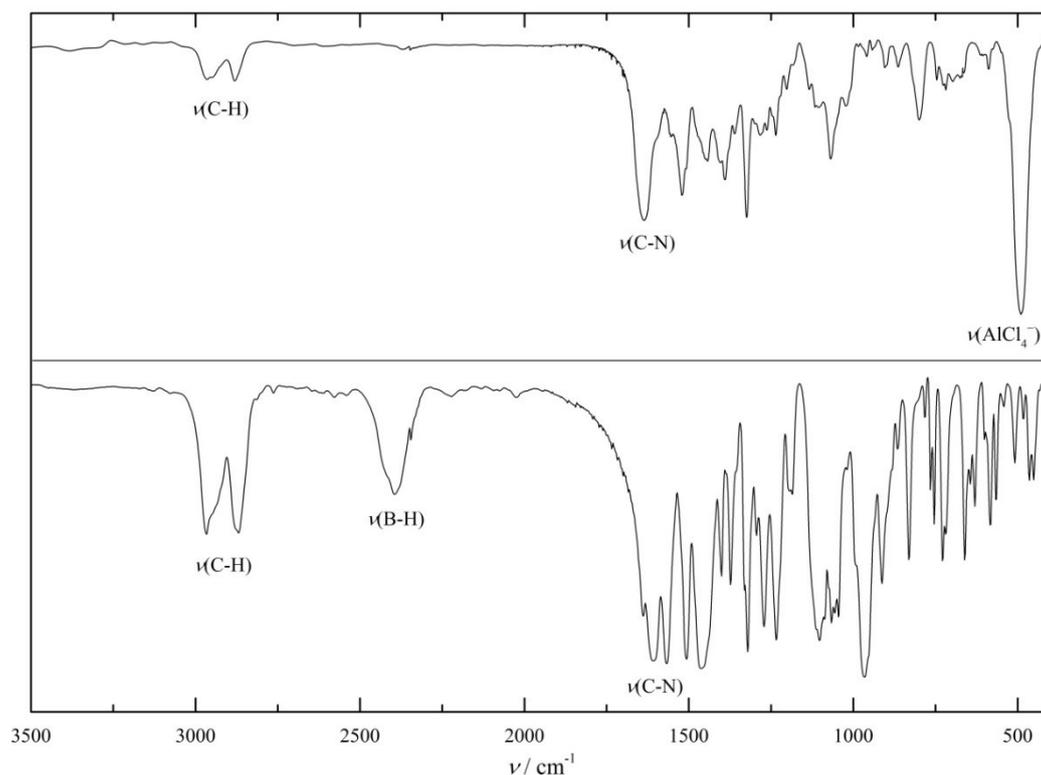
Die außergewöhnliche Reaktivität der Lewis-Säure  $[\text{Acridin-BCl}_2]^+$  konnte bereits von Ingleson *et al.* gezeigt werden.<sup>144</sup> Bei Anwesenheit der sterisch anspruchsvollen Lewis-Base Trimesitylphosphin ( $\text{PMes}_3$ ) kommt es zu einem lichtinduzierten Ein-Elektronen-Transfer des Phosphins auf die Lewis-Säure und in Folge dessen zu einer Dimerisierung des gebildeten Radikals und der Bildung des protonierten Phosphins  $[\text{HPMe}_3]^+$  als weiteres Reaktionsprodukt. Die sich anschließende Halogen-Acridin-Substitution durch ein weiteres Molekül  $[\text{Acridin-BCl}_2]^+$  führt zur Freisetzung von  $\text{BCl}_3$ . Die nachgewiesenen Spezies  $[\text{HPCy}_3]^+$  und  $\text{Cl}_3\text{B} \leftarrow \text{PCy}_3$  sprechen für eine vergleichbare Reaktion mit radikalischen Zwischenstufen. Die Entstehung des Reaktionsprodukts, das nach etwa 12 h bei Raumtemperatur aus diesen offensichtlich zahlreichen Zwischenprodukten gebildet wird, kann nicht eindeutig geklärt werden. Nach weiteren 12 h konnte die Bildung von roten, in Dichlormethan unlöslichen Kristallen beobachtet werden, welche nach Waschen mit Dichlormethan isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Es handelte sich dabei um die Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$ . Anhand des mittels Kristallstruktur erhaltenen Bor/Aluminium-Verhältnisses wurde die Synthese angepasst und die Edukte  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

und [Acridin-BCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] in einem Verhältnis von 2:3 eingesetzt, wodurch die Ausbeute von zunächst 22 % auf 35 % (bezogen auf das eingesetzte [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) gesteigert werden konnte. Die höchste Ausbeute von 60 % (bezogen auf das eingesetzte [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) wird jedoch bei der Reaktion zwischen [Acridin-BCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] und der Diboran(4)-Verbindung [HB(hpp)]<sub>2</sub> mit einem äquimolaren Verhältnis der beiden Edukte von 1:1 erhalten. Das Radikaltrikation besitzt vier Boratome mit niedriger Oxidationsstufe (weniger als +II). Für die Bildung des Reaktionsprodukts wird somit ein Reduktionsmittel benötigt, das wahrscheinlich die elektronenreiche Diboran(4)-Verbindung [HB(hpp)]<sub>2</sub> (B<sup>II</sup>) selbst darstellt. Ein Überschuss der Diboran(4)-Verbindung, wie sie bei einem Eduktverhältnis von 1:1 vorliegt, ist somit für die Bildung des Reaktionsprodukts günstig und erklärt die deutlich langsamere Bildungsreaktion des Radikaltrikations [B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>]<sup>+3+</sup> beim Austausch der Diboran(4)-Verbindung [HB(hpp)]<sub>2</sub> gegen das Diboranyl-Phosphonium-Salz [HB(hpp)<sub>2</sub>B-PCy<sub>3</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]. Die mögliche Stabilisierung der auftretenden Zwischenstufen durch die freiwerdende Lewis-Base PCy<sub>3</sub> könnte eine weitere Erklärung für die langsamere Bildungsgeschwindigkeit des Reaktionsprodukts sein.

Die in Dichlormethan unlösliche Verbindung [B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>][AlCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub> ist als Feststoff über mehrere Wochen bei Raumtemperatur stabil, zersetzt sich allerdings in Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Aceton und Brombenzol innerhalb weniger Sekunden, was die Charakterisierung der Verbindung in Lösung unmöglich macht und diese folglich auf die Feststoffanalytik beschränkte.

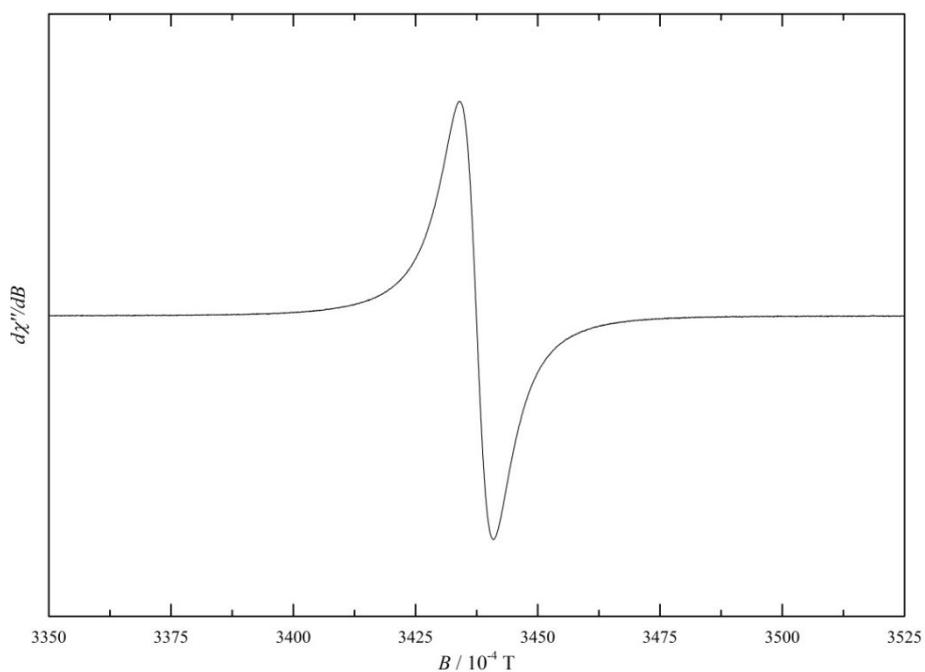
Das IR-Spektrum zeigt neben den für die C-H-Valenzschwingungen charakteristischen Banden bei  $\tilde{\nu} = 2965$  und  $2881 \text{ cm}^{-1}$  auch die C=N-Streckschwingungsbanden im Bereich zwischen  $\tilde{\nu} = 1650$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , die beide auf die Anwesenheit intakter hpp-Brückensubstituenten schließen lassen (Abbildung 2.49). Im typischen B-H-Streckschwingungsbereich zwischen  $\tilde{\nu} = 2500$  und  $1800 \text{ cm}^{-1}$  werden dagegen keine Banden beobachtet, was das Vorliegen von borgebundenen Wasserstoffatomen ausschließt. Zum Vergleich ist in Abbildung 2.49 das IR-Spektrum des Tetraborans(6) [H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> dargestellt, das in dem charakteristischen B-H-Streckschwingungsbereich ein Signal bei  $\tilde{\nu} = 2396 \text{ cm}^{-1}$  zeigt. Im IR-Spektrum von [B<sub>4</sub>(hpp)<sub>4</sub>][AlCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub> ist zudem das für das Anion [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> charakteristische Signal bei  $\tilde{\nu} = 491 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.<sup>152</sup>

<sup>152</sup> N. R. Smyrl, G. Mamantov, L. E. McCurry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1489–1492.



**Abbildung 2.49:** Vergleich der IR-Spektren der Tetraboran(4)-Verbindung  $[B_4(hpp)_4][AlCl_4]_3$  (oben) und der Tetraboran(6)-Verbindung  $[H_2B_4(hpp)_4][HB(C_6F_5)_3]_2$  (unten) (KBr-Pressling).

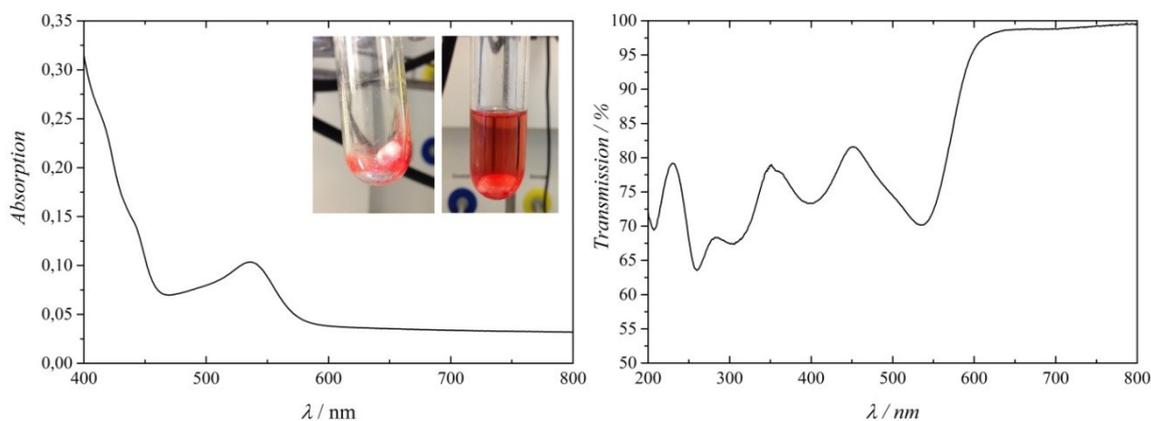
Mit einer Ladung von +3 besitzt das Radikaltrikation  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  ein ungepaartes Elektron, das durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen wurde (Abbildung 2.50).



**Abbildung 2.49:** Feststoff-ESR-Spektrum (X-Band, 9.634819 MHz) des isolierten Feststoffs  $[B_4(hpp)_4][AlCl_4]_3$  bei Raumtemperatur.

Das Spektrum zeigt, entsprechend der nicht aufgelösten Hyperfeinkopplung, lediglich ein breites Signal mit einem  $g$ -Wert von 2.00259, der nahezu dem eines freien Elektrons entspricht und auf ein organisches Radikal deutet.

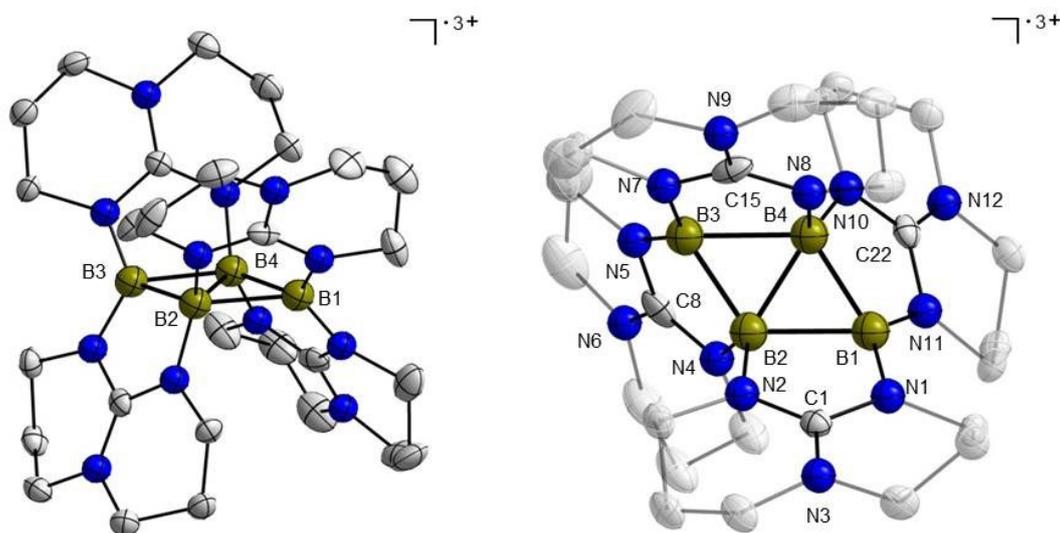
Das UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung (Dichlormethan) zeigt eine intensive Absorptionsbande bei  $\lambda = 536$  nm, aus der die rote Farbe der Verbindung resultiert. Das zugehörige diffuse UV/Vis-Reflexionsspektrum des kristallinen Feststoffs in einer  $\text{BaSO}_4$ -Matrix zeigt vier intensive Banden bei  $\lambda = 536, 399, 304$  und  $260$  nm (Abbildung 2.51).



**Abbildung 2.51:** UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung (links) und diffuses Reflexionsspektrum des Feststoffs  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$  in einer  $\text{BaSO}_4$ -Matrix (rechts). Beide Spektren zeigen eine intensive Bande bei  $\lambda = 536$  nm, die für die rote Farbe der Verbindung verantwortlich ist.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstruktur des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  ist in Abbildung 2.52 gezeigt. Das dreifach positiv geladene Radikalkation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  besitzt mit einem Winkel zwischen den Ebenen  $\text{B1-B2-B4}$  und  $\text{B2-B4-B3}$  von  $177.76(1)^\circ$  ein nahezu planares  $\text{B}_4$ -Grundgerüst. Alle vier Boratome bilden, wie schon im Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , eine rautenförmige Struktur. Die B-B-Abstände sind mit  $1.937(8)$  (B1-B2),  $1.791(8)$  (B2-B3),  $1.891(8)$  (B3-B4) und  $1.801(8)$  Å (B4-B1) nicht einheitlich, woraus sich ein leicht unsymmetrisches  $\text{B}_4$ -Gerüst ergibt. Die sehr kleinen Bindungswinkel von  $58.4(3)^\circ$  (B1-B2-B3) beziehungsweise  $57.4(3)^\circ$  (B4-B1-B2) lassen auch hier wieder auf die Anwesenheit von Mehrzentrenbindungen schließen. Aufgrund der unterschiedlichen Ladung, sowie der unterschiedlichen Zahl an Gerüstelektronen (GE) ergeben sich strukturelle Unterschiede zum dikationischen Tetraboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ . Entsprechend ist der transannuläre B-B-Abstand in  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  (5 GE, zwei  $3c,2e$ -Bindung und ein delokalisiertes Elektron) mit  $1.799(8)$  Å größer, als in  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  (4 GE, zwei  $3c,2e$ -Bindungen) mit  $1.703(4)$  Å. Auffällig ist auch die alternierende Anordnung der stabilisierenden hpp-Substituenten über- be-

ziehungsweise unterhalb der  $B_4$ -Ringebe, die offensichtlich auf eine Umorientierung der hpp-Brückensubstituenten während der Bildung des Radikaltrikations  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  zurückzuführen ist. Dagegen sind in dem Dikation  $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$  die beiden entgegengesetzten Kanten des  $B_4$ -Gerüsts über jeweils zwei hpp-Brückensubstituenten miteinander verknüpft.



**Abbildung 2.52:** Molekülstruktur des Radikaltrikations  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  in der Verbindung  $[B_4(hpp)_4][AlCl_4]_3 \cdot 2.5CH_2Cl_2$  (zwei Perspektiven). Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, kristallisiertes Lösungsmittel, sowie das Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.937(8), B2–B3 1.791(8), B3–B4 1.891(8), B4–B1 1.801(8), B2–B4 1.799(8), B1–N1 1.414(7), B2–N2 1.514(7), N1–C1 1.364(7), N2–C1 1.333(6), C1–N3 1.332(6), B2–N4 1.487(7), B3–N5 1.454(7), N4–C8 1.356(6), N5–C8 1.379(6), C8–N6 1.310(6), B1–B2–B3 121.0(4), B2–B3–B4 58.4(3), B3–B4–B1 123.1(4), B4–B1–B2 57.4(3).

Das Radikaltrikation  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  stellt die erste bekannte Tetraboran(4)-Verbindung mit ungerader Zahl an Gerüstelektronen (5 GE) dar (vgl. Diskussion in Kapitel 2.6.2). Die folgenden quantenchemischen Untersuchungen sollten weitere Einblicke über die elektronische Struktur, sowie die Bildung der neuen Verbindung liefern.

### 2.8.3 Quantenchemische Untersuchungen

Um weitere Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse speziell innerhalb des rhombischen  $B_4$ -Gerüsts des Radikaltrikations  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  zu erhalten, wurden quantenchemische Untersuchungen durchgeführt. Die Struktur des Radikaltrikations  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  wurde zunächst auf BP86/def2-SV(P)-Niveau voroptimiert und im Anschluss auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau verfeinert. Dabei wurde in beiden Fällen im Anschluss an die Geometrieoptimierung

gen Frequenzanalysen durchgeführt. In Tabelle 2.14 sind ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturparameter gegenübergestellt.

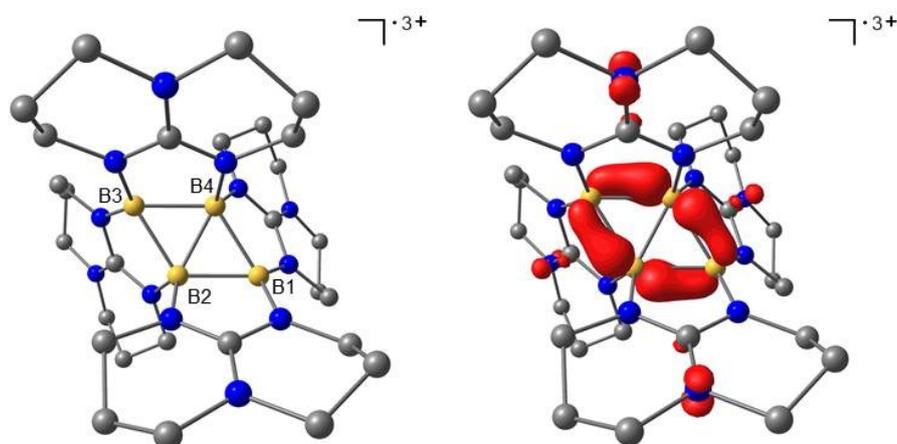
**Tabelle 2.14:** Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für das Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$ .

	X-Ray	BP86/def2-SV(P)	B3LYP/def2-TZVP
B1–B2	1.937(8)	1.873	1.992
B2–B3	1.791(8)	1.856	1.779
B3–B4	1.891(8)	1.867	1.978
B4–B1	1.801(8)	1.859	1.782
B2–B4	1.799(8)	1.817	1.830
B1–N1	1.414(7)	1.462	1.448
B2–N2	1.514(7)	1.524	1.517
N1–C1	1.364(7)	1.382	1.373
N2–C1	1.333(6)	1.357	1.344
C1–N3	1.332(6)	1.344	1.328
B1–B2–B3	121.0(4)	121.55	121.78
B2–B3–B4	58.4(3)	58.41	58.03
B3–B4–B1	123.1(4)	121.78	122.41
B4–B1–B2	57.4(3)	58.26	57.70

Die beiden erhaltenen Strukturen stellen lokale Minima auf der Potentialenergiehyperfläche dar. Der transannulare B–B-Abstand (B2–B4) wurde zu 1.817 Å (BP86/def2-SV(P)) beziehungsweise 1.830 Å (B3LYP/def2-TZVP) berechnet und liegt für erstere Funktional/Basissatz-Kombination näher am experimentell bestimmten Wert von 1.799(8) Å. Vergleicht man die Bindungslängen innerhalb des  $\text{B}_4$ -Gerüsts, so weichen diese für beide Funktional/Basissatz-Kombinationen um 1-5 % von denen, aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Bindungslängen ab. Die Abweichung von der idealen planaren  $\text{B}_4$ -Gerüststruktur wird durch den Winkel zwischen den Ebenen B1–B2–B4 und B2–B4–B3 gegeben. Er beträgt für die berechneten Moleküle  $179.97^\circ$  (BP86/def2-SVP) und  $177.64^\circ$  (B3LYP/def2-TZVP) und weicht somit nur gering vom experimentellen Wert von  $177.76(1)^\circ$  und somit von der idealen Planarität des  $\text{B}_4$ -Gerüsts ab. Neben den Strukturparametern stellt die C=N-Streckschwingungsbande (IR) einen weiteren Parameter dar, der zur Bestimmung der Güte der berechneten Strukturen herangezogen werden kann. Mit  $\tilde{\nu} = 1634 \text{ cm}^{-1}$  (BP86/def2-SVP) beziehungsweise  $\tilde{\nu} = 1675 \text{ cm}^{-1}$  (B3LYP/def2-TZVP) stimmen die berechneten Werte der C=N-Streckschwingungsbande der beiden Funktional/Basissatz-Kombinationen gut mit dem experimentellen Wert von  $\tilde{\nu} = 1636 \text{ cm}^{-1}$  überein.

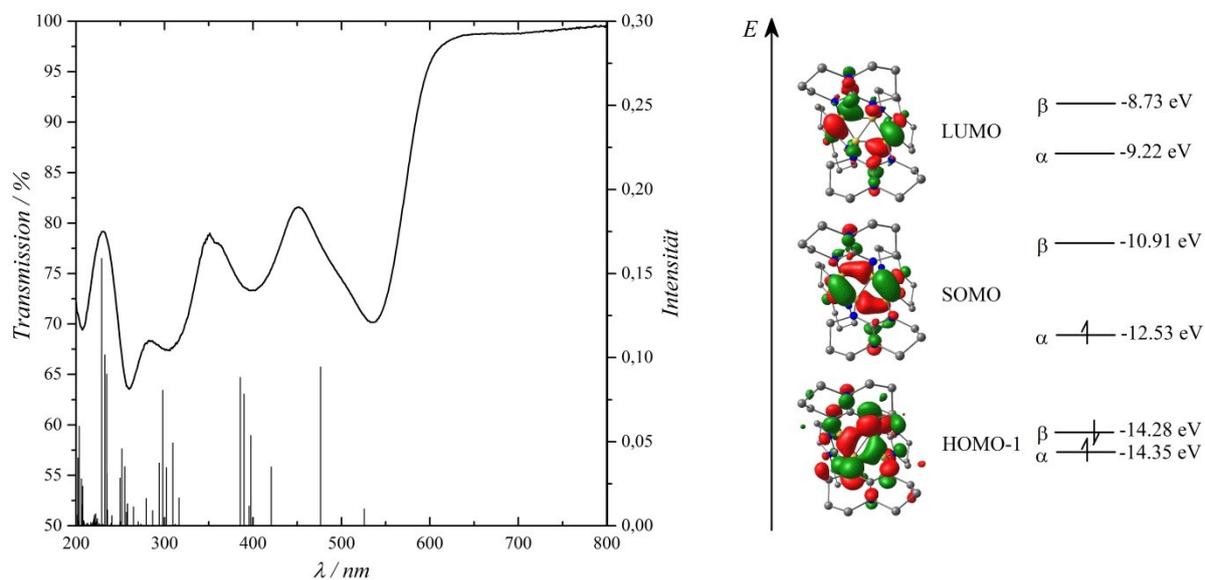
In Abbildung 2.53 ist die berechnete Energieminimumstruktur, sowie die Spindichteverteilung (BP86/def2-SV(P)) des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  dargestellt. Das ungepaarte

Elektron ist überwiegend Bestandteil der zentralen B<sub>4</sub>-Einheit. Die Spindichte ist über alle B–B-Bindungen der äußeren Kanten des B<sub>4</sub>-Gerüsts delokalisiert.



**Abbildung 2.53:** Energieminimumstruktur und Spindichteverteilung (BP86/def2-SV(P)) des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$ .

Weiteren Aufschluss über die elektronische Struktur des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  liefern die experimentellen UV/Vis-spektroskopischen Daten, sowie die in diesem Zusammenhang durchgeführten TD-DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP), die sehr gute Übereinstimmungen liefern (Abbildung 2.54).

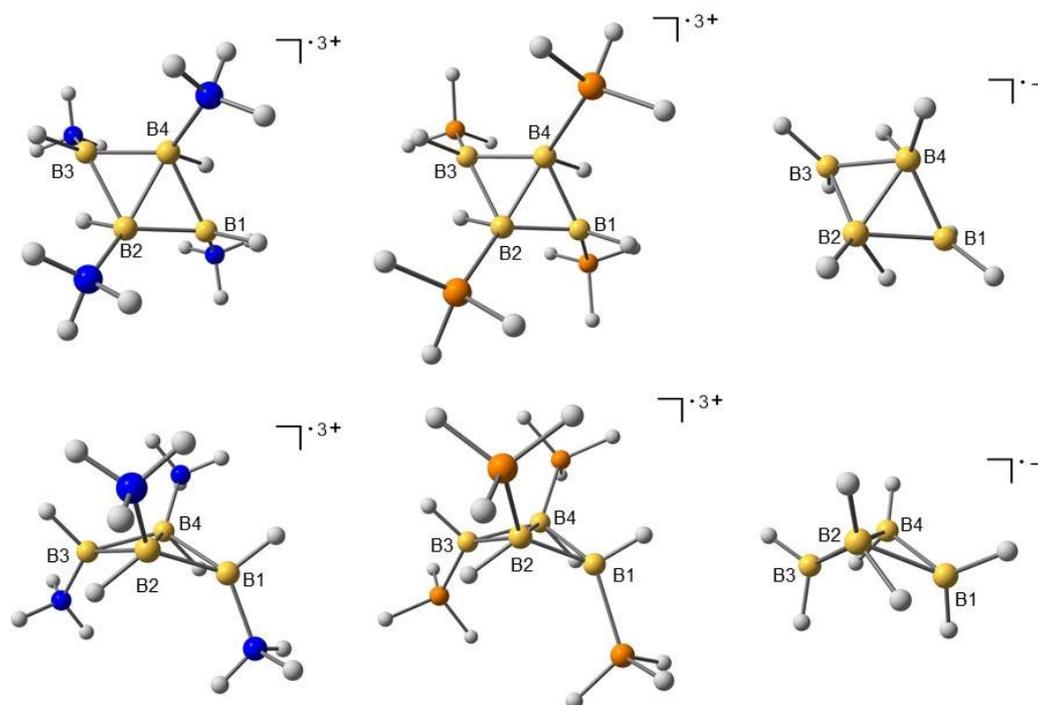


**Abbildung 2.54:** Vergleich des experimentellen Feststoff-UV/Vis-Spektrums mit den, aus den TD-DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) erhaltenen elektronischen Übergängen für das Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  (links) und Darstellung der relevanten Grenzorbitale mit den zugehörigen Energien in eV (rechts).

Im Feststoff-UV/Vis-Spektrum des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  treten, wie bereits erwähnt mit  $\lambda = 536, 399, 304$  und  $260$  nm vier Banden auf, die durch die TD-DFT-Rechnungen mit Übergängen bei  $\lambda = 477, 386, 298$  und  $229$  nm bestätigt werden. Daneben ist ein weiterer

Übergang bei  $\lambda = 526$  nm zu beobachten, der der Anregung von HOMO-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ SOMO( $\beta$ ) entspricht. Die elektronischen Anregungen bei  $\lambda = 477$  und 386 nm entsprechen dabei überwiegend den Übergängen SOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ ) beziehungsweise HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ SOMO( $\beta$ ). Der Übergang SOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ ) entspricht im Wesentlichen der elektrischen Anregung zwischen Molekülorbitalen des B<sub>4</sub>-Gerüsts. Die Absorptionsbanden bei  $\lambda = 298$  und 229 nm sind mit insgesamt sechs beziehungsweise vier elektronischen Übergängen deutlich komplexer. Die Hauptkomponenten bilden dabei die Übergänge SOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\alpha$ ) und HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ ) bei  $\lambda = 298$  nm beziehungsweise HOMO-6( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ ) und HOMO-5( $\alpha$ )-LUMO( $\beta$ ) bei  $\lambda = 229$  nm.

Um den Einfluss der verbrückenden hpp-Substituenten auf die Planarität des B<sub>4</sub>-Gerüsts in dem Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  zu untersuchen, wurden die Strukturen der isoelektronischen Radikaltrikationen  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  und  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{PH}_3)_4]^{3+}$ , sowie die des isoelektronischen Radikalanions  $[\text{B}_4\text{H}_8]^-$  (jede hpp-Gruppe ist gegen (H,NH<sub>3</sub>/PH<sub>3</sub>), beziehungsweise (H,H<sup>-</sup>) ausgetauscht) durch quantenchemische Untersuchungen (B3LYP/def2-TZVP) bestimmt. Die drei Moleküle stellen dabei Modellverbindungen dar, die bislang nicht experimentell beobachtet werden konnten. Die erhaltenen Energieminimumstrukturen sind in Abbildung 2.55 dargestellt. In Tabelle 2.15 sind ausgewählte Strukturparameter dieser Verbindungen gegenübergestellt.



**Abbildung 2.55:** Vergleich der Energieminimumstrukturen (B3LYP/def2-TZVP) der zu dem Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  isoelektronischen Radikaltrikationen  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  und  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{PH}_3)_4]^{3+}$ , sowie dem Radikalanion  $[\text{B}_4\text{H}_8]^-$  (jeweils zwei Perspektiven zur Verdeutlichung des räumlichenbaus).

**Tabelle 2.15:** Vergleich ausgewählter berechneter Strukturparameter für die Radikaltrikationen  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$ ,  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  und  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{PH}_3)_4]^{3+}$ , sowie das Radikalanion  $[\text{B}_4\text{H}_8]^-$  (B3LYP/def2-TZVP). Bindungslängen in Å und -winkel in °.

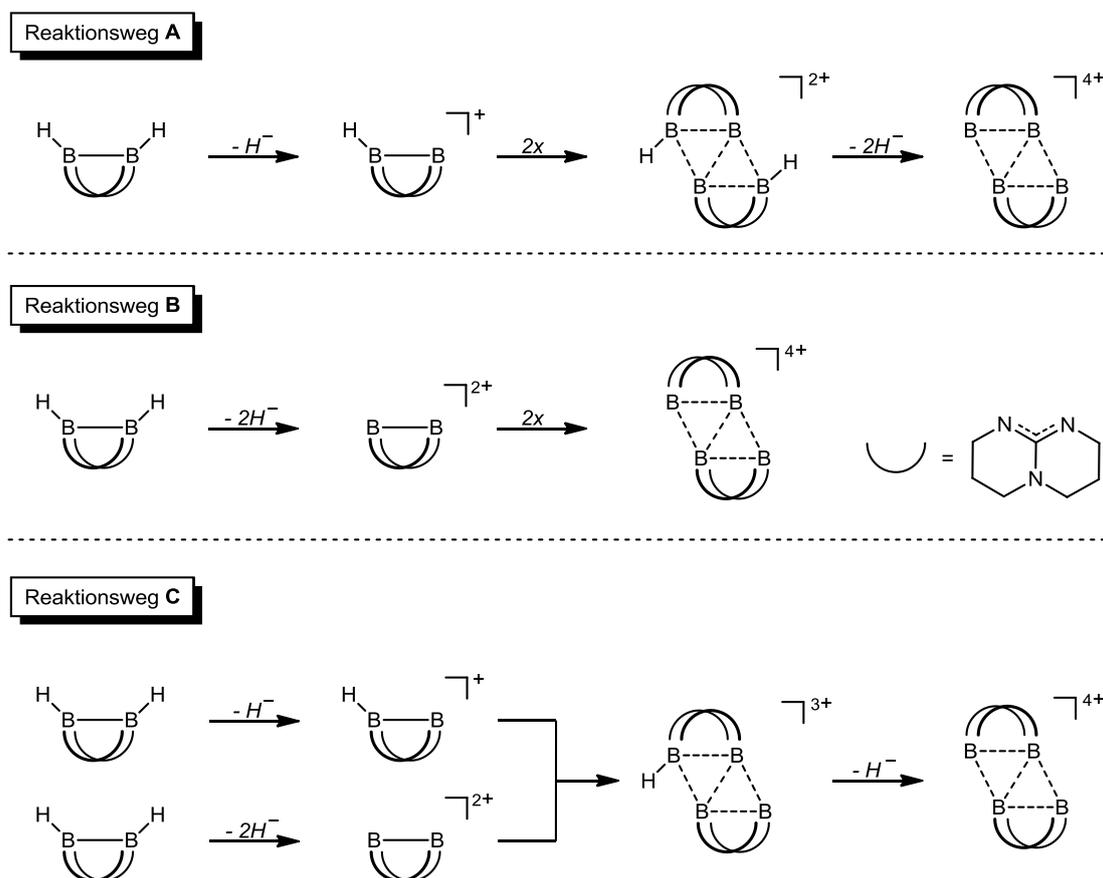
	$[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$	$[\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	$[\text{B}_4\text{H}_4(\text{PH}_3)_4]^{3+}$	$[\text{B}_4\text{H}_8]^-$
B1–B2	1.992	1.754	1.753	1.806
B2–B3	1.779	1.861	1.806	1.755
B3–B4	1.978	1.753	1.753	1.806
B4–B1	1.782	1.860	1.806	1.755
B2–B4	1.830	1.742	1.713	1.686
B2–B3–B4	58.03	57.54	57.51	56.50
B4–B1–B2	58.70	57.54	57.51	56.50

Alle drei Verbindungen besitzen je ein rhombisches  $\text{B}_4$ -Gerüst, welche sich allerdings in ihren Bindungslängen und -winkeln deutlich voneinander unterscheiden. So ist der transannulare B–B-Abstand (B2–B4) in dem Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  mit 1.830 Å gegenüber den Radikaltrikation  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  und  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{PH}_3)_4]^{3+}$  mit 1.742 und 1.713 Å, sowie dem Radikalanion  $[\text{B}_4\text{H}_8]^-$  mit 1.686 Å deutlich aufgeweitet. Wie oben bereits erwähnt, besitzt das Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  ein nahezu planares  $\text{B}_4$ -Gerüst. Mit einem Winkel zwischen den Dreiecksflächen B2–B3–B4 und B4–B1–B2 von 144.49° und 139.65° weisen die Radikaltrikation  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  und  $[\text{B}_4\text{H}_4(\text{PH}_3)_4]^{3+}$ , sowie das Radikalanion  $[\text{B}_4\text{H}_8]^-$  mit 127.00° eine deutliche Abweichung von dieser planaren  $\text{B}_4$ -Struktur auf. Entgegen der in Kapitel 2.6.3 gezeigten Ergebnisse, führt der Austausch der hpp-Brückensubstituenten hier zu einer stärkeren Abwinkelung des  $\text{B}_4$ -Gerüsts, was durch die unterschiedliche Zahl an Gerüstelektronen (5 GE in  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  gegenüber 4 GE in  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ ) erklärt werden kann.

Wenn auch die Aufklärung des exakten Bildungswegs des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  aufgrund des offensichtlich komplexen Reaktionsverlaufs und im Hinblick der unzureichenden experimentellen Daten nicht möglich ist, sollen an dieser Stelle unter zu Hilfenahme von quantenchemischen Untersuchungen dennoch Überlegungen zum Mechanismus angestellt werden. Aufgrund des oben gezeigten Vergleichs zwischen den experimentellen und berechneten Strukturdaten des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$ , die für die Funktional/Basissatz-Kombinationen BP86/def2-SV(P) und B3LYP/def2-TZVP ähnliche Abweichungen zu den experimentellen Werten gaben und in Hinblick auf einen überschaubaren Rechenaufwand, wurden alle beteiligten Spezies lediglich mit der Funktional/Basissatz-Kombination BP86/def2-SV(P) berechnet. Die erhaltenen Daten sollten eine ausreichende Aussagekraft bezüglich des postulierten Bildungswegs des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  haben.

Die Entstehung des offensichtlich bevorzugten  $\text{B}_4$ -Gerüsts aus der Dibroan(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ , stellt einen entscheidenden Schlüsselschritt der Reaktion dar, der anhand dreier

denkbarer mechanistischer Vorschläge im Folgenden diskutiert werden soll (Schema 2.29). Das Tetrakation  $[B_4(hpp)_4]^{4+}$  stellt dabei in allen drei vorgeschlagenen Reaktionswegen das Schlüsselintermediat dar, dessen Existenz mit den vorhandenen Daten allerdings nicht bestätigt werden konnte und somit grundsätzlich auch alternative Bildungswege zum Radikaltrikation  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  denkbar sind.



**Schema 2.29:** Bildung des möglichen Zwischenprodukts  $[B_4(hpp)_4]^{4+}$  bei der Synthese des Radikaltrikations  $[B_4(hpp)_4]^{3+}$  ausgehend von der Diboran(4)-Verbindung  $[HB(hpp)_2]$ . Reaktionsweg **A** beschreibt die bereits bekannte Bildung des Dikations  $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$  durch die formale Dimerisierung des Kations  $[HB(hpp)_2B]^+$ . Die anschließende Hydridabspaltung führt zu dem Tetrakation  $[B_4(hpp)_4]^{4+}$ , dessen Bildung, wie in Reaktionsweg **B** beschrieben, auch durch direkte Dimerisierung des Dikations  $[B_2(hpp)_2]^{2+}$  möglich ist. Die Reaktion zwischen dem Kation  $[HB(hpp)_2B]^+$  und dem Dikation  $[B_2(hpp)_2]^{2+}$  führt zu dem Trikation  $[HB_4(hpp)_4]^{3+}$ , das im Reaktionsweg **C** nach weiterer Hydridabspaltung das Tetrakation  $[B_4(hpp)_4]^{4+}$  liefert.

Die Abspaltung eines hydridischen Wasserstoffatoms aus der Diboran(4)-Verbindung  $[HB(hpp)_2]$  durch die Lewis-Säure, die, wie in Kapitel 2.6 gezeigt, wahrscheinlich zur Bildung des Kations  $[HB(hpp)_2B]^+$  führt, sowie die sich anschließende Dimersisierung dieses Kations zu dem Dikation  $[H_2B_4(hpp)_4]^{2+}$ , könnte auch hier den Initialschritt der Reaktion darstellen und die Bildung des  $B_4$ -Gerüsts ermöglichen (Reaktionsweg **A** in Schema 2.29). Die weitere Abspaltung zweier hydridischer Wasserstoffatome sollte schließlich zu dem entsprechenden Tetrakation  $[B_4(hpp)_4]^{4+}$  führen. Allerdings zeigen die NMR-spektroskopischen Da-

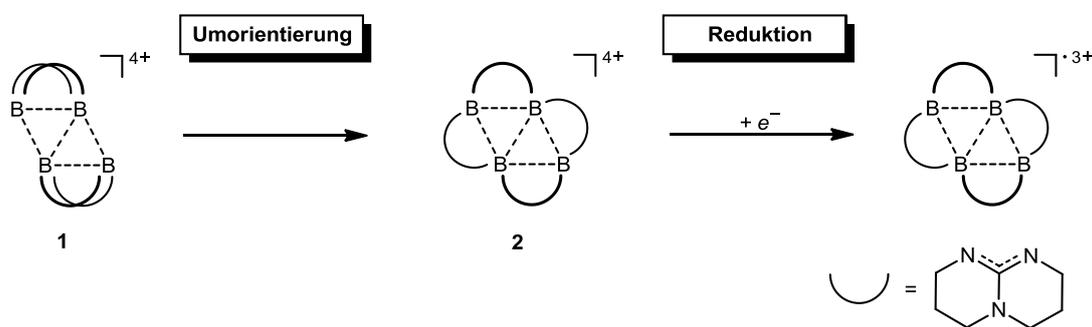
ten keinerlei Hinweise auf die Bildung des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ . Auch die weitere Abspaltung hydridischer Wasserstoffatome aus dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  scheint aus offensichtlich sterischen Gründen nicht möglich zu sein. So zeigen weiterführende Versuche, dass die Umsetzung von  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  mit  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  selbst bei einem starken Überschuss der eingesetzten Lewis-Säure nur zu einer Hydridabspaltung am Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  führt (Kapitel 2.7.5) und die Bildung des Tetraktions  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$ , beziehungsweise dessen Reaktionsprodukts  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  nicht beobachtet wird, weshalb dieser Reaktionsweg ausgeschlossen werden kann.

Entgegen der in Kapitel 2.6 gezeigten einfachen Hydridabspaltung durch die Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , könnte die deutlich stärkere Lewis-Säure  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  auch zu der Abspaltung zweier hydridischer Wasserstoffatome aus der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$  unter Bildung des Dikations  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]^{2+}$  führen, das durch Dimerisierung direkt zu der Bildung des Tetraktions  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  führen sollte (Reaktionsweg **B** in Schema 2.29). Das Dikation  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]^{2+}$  stellt ebenfalls ein lokales Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche dar und nimmt durch seine beiden  $sp^2$ -hybridisierten Boratome eine exakt planare Konformation ein. Die Dimerisierung dieses Dikations ist allerdings schon aus Gründen der hohen Ladung recht unwahrscheinlich, was zudem durch die Gasphasenrechnungen bestätigt wird. So ist die Dimerisierung des Dikations  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]^{2+}$  mit  $\Delta_R G^0 = 889 \text{ kJ mol}^{-1}$  thermodynamisch nahezu unmöglich, weshalb auch dieser Reaktionsweg ausgeschlossen werden kann.

Mit der Reaktion des Dikations  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]^{2+}$  und des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  (Reaktionsweg **C** in Schema 2.29) soll die dritte Möglichkeit diskutiert werden, die zunächst zur Bildung des entsprechenden Triaktions  $[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  (4 GE) mit  $\text{B}_4$ -Gerüst führen sollte und gerade im Hinblick auf die ebenfalls erfolgreiche Bildung des Reaktionsprodukts  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$  durch die Umsetzung des Diboranyl-Phosphonium-Salzes  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit der Lewis-Säure  $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$  angesprochen werden sollte. Wie in Kapitel 2.3.4 gezeigt wurde, kann aufgrund der schwachen Bor-Phosphor-Bindung des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  ein Dissoziationsgleichgewicht in Lösung und somit die Bildung des freien Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Abspaltung eines hydridischen Wasserstoffatoms aus diesem Kation, oder direkt aus dem Diboranyl-Phosphonium-Kation sollte letztlich zu dem Dikation  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]^{2+}$ , der zweiten, an diesem Mechanismus beteiligten reaktiven Spezies führen, mit der schließlich die Bildung des Triaktions  $[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  ermöglicht wird. Die Bildung dieser beiden Spezies durch einfache, beziehungsweise zweifache Hydridabspaltung wäre zudem ausgehend von der Diboran(4)-

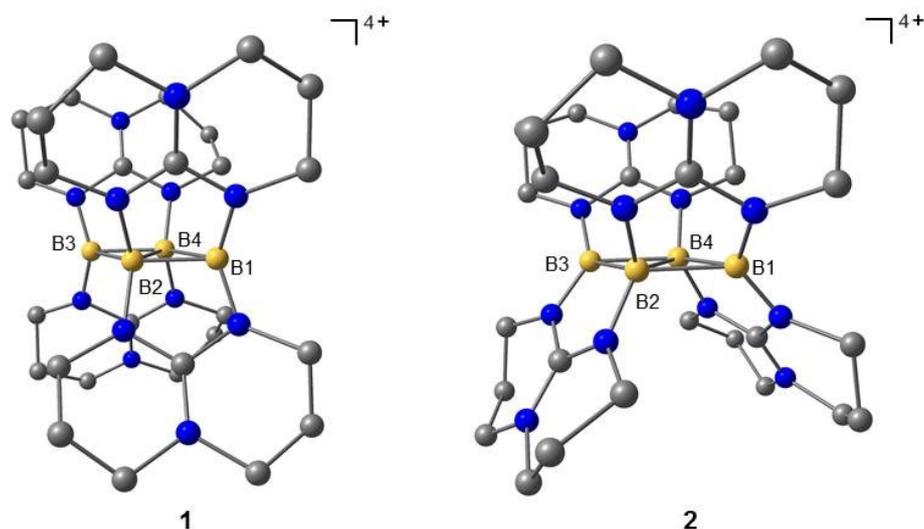
Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  denkbar und würde auch hier die Bildung des Reaktionsprodukts erklären. Beide Umsetzungen unterscheiden sich, wie oben erwähnt, allerdings deutlich in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit. So sollte das vorgelagerte Dissoziationsgleichgewicht im Fall des Diboranyl-Phosphonium-Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  wahrscheinlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellen, der die deutlich langsamere Bildungsgeschwindigkeit der Zielverbindung in diesem Fall erklären könnte. Mit dem Triktion  $[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  (4 GE) handelt es sich um einen weiteren denkbaren Precursor, von dem aus das Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  (5 GE) entweder direkt durch Abspaltung eines Wasserstoffradikals, oder durch Abspaltung eines weiteren hydridischen Wasserstoffatoms zu  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  (4 GE) mit anschließender Umlagerung und Ein-Elektronen-Reduktion, erreicht werden sollte. Die Gasphasenrechnungen zeigen, dass die Bildung des Triktion  $[\text{HB}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  aus den beiden Spezies  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]^{2+}$  und  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  mit einer freien Reaktionsenthalpie von  $\Delta_R G^0 = 316 \text{ kJ mol}^{-1}$  endergon ist, die Reaktion allerdings gegenüber der direkten Dimerisierung zweier Dikationen  $[\text{B}_2(\text{hpp})_2]^{2+}$  thermodynamisch günstiger verlaufen sollte. Eine konkrete Aussage ist allerdings auch in diesem Fall nicht möglich und es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Rechnungen in der Gasphase stattfanden und mögliche stabilisierende Lösungsmittelleffekte, die die thermodynamischen Größen erheblich begünstigen können, somit nicht berücksichtigt wurden. Dennoch kann zu diesem Zeitpunkt keine Aussage über den Bildungsmechanismus des  $\text{B}_4$ -Gerüsts getroffen werden.

Wenn auch die Bildung des  $\text{B}_4$ -Gerüsts nicht geklärt werden kann, so stellen die beiden Isomere des hypothetischen Tetraktion  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  zwei weitere potentielle Schlüsselintermediate auf dem Weg zu dem Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  dar (Schema 2.30).



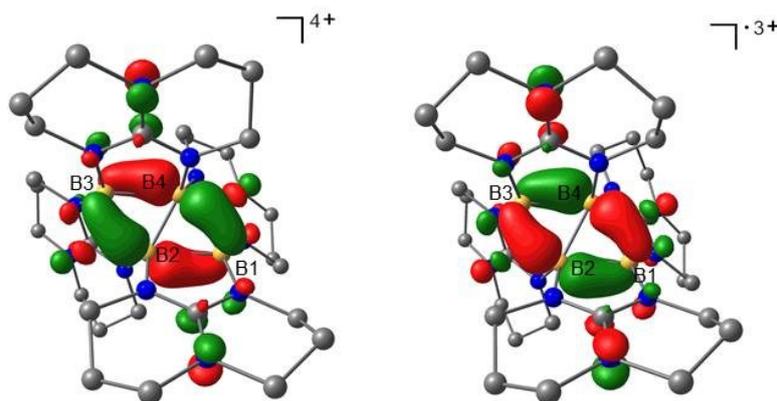
**Schema 2.30:** Die beiden Isomere **1** und **2** des Tetraktion  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  stellen wahrscheinlich zwei Schlüsselintermediate auf dem Weg zu dem Triktion  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  dar. Die alternierende Anordnung der hpp-Brückensubstituenten in dem Reaktionsprodukt  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  erfordert eine Umorientierung, die thermodynamisch begünstigt ist. Die sich anschließende Ein-Elektronen-Reduktion sollte zu dem Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  führen.

Quantenchemische Untersuchungen sagen für diese beiden Isomere lokale Minima auf der Potentialenergiehyperfläche voraus, deren berechnete Strukturen in Abbildung 2.56 dargestellt sind.



**Abbildung 2.56:** Vergleich der Energieminimumstrukturen (BP86/def2-SV(P)) der beiden Isomere des hypothetischen Tetrakations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$ . Isomer **1** mit der aus  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  bekannten Anordnung der hpp-Brückensubstituenten, Isomer **2** mit alternierender Anordnung.

Das Isomer **1**, mit der bereits aus dem Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  bekannten Anordnung der hpp-Brückensubstituenten stellt dabei wahrscheinlich das erste Intermediate dieser beiden Isomere auf dem Weg zur Zielverbindung dar. Die Umlagerung der hpp-Brückensubstituenten im Isomer **1** ist mit einem Wert von  $\Delta_R G^0 = -212 \text{ kJ mol}^{-1}$  stark begünstigt und führt im nächsten Schritt zur Bildung des Isomers **2**. Gasphasenrechnungen zeigen zudem, dass das Isomer **2** des Tetrakations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  mit  $E_A = -13.5 \text{ eV}$  eine überaus hohe Elektronenaffinität besitzt, mit der die Ein-Elektronen-Reduktion zu dem Radikaltrikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  unter Anwesenheit eines entsprechenden Reduktionsmittels (z.B.  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$ ) realistisch sein sollte. Dies wird zusätzlich bei dem Vergleich der Grenzorbitale der beiden Spezies bestätigt (Abbildung 2.57). So ist das LUMO des Tetrakations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  nahezu identisch mit dem SOMO des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$ .



**Abbildung 2.57:** Darstellung des energetisch niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des Tetrakations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  (links) und des einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO) des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  (rechts) (BP86/def2-SV(P)).

Nach den aufgezeigten Ergebnissen stellen sowohl die Umlagerung, als auch die Ein-Elektronen-Reduktion des Tetrakations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  thermodynamisch stark begünstigt Teilschritte der Bildungsreaktion der Zielverbindung dar. Die Bildung der Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$  scheint allerdings äußerst komplex zu sein und die bisher gesammelten Daten erlauben zudem keine exakte Aussage über den genauen Bildungsmechanismus. Die Identifizierung der entstehenden Nebenprodukte könnte weitere Anhaltspunkte bezüglich der Bildung der Zielverbindung liefern, die in weiterführenden Arbeiten untersucht werden sollten.

Borzentrierte Radikale traten in den letzten Jahren zunehmend in das Rampenlicht, was sich in der Zahl der synthetisierten radikalischen Borverbindungen widerspiegelt.<sup>153,154</sup> So finden zum Beispiel Triarylborane als Elektronenakzeptoren bereits heute Anwendung in organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), was schließlich auch zur strukturellen Charakterisierung zweier anionischer Triarylboran-Radikale führte.<sup>155,156</sup> Daneben sind auch dreidimensionale anionische Borcluster mit ungepaarten Elektronen bekannt,<sup>157</sup> die zudem im Fokus quantenchemischer Untersuchungen stehen.<sup>158</sup> Gegenüber den zahlreichen anionischen Borradikalen beschränkt sich die Zahl der kationischen Borradikale auf wenige Einzelbeispiele.

<sup>153</sup> W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Záliš, J. A. Maguire, W. N. Lipsomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082–5091; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5184–5193.

<sup>154</sup> P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360–7363; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7488–7491.

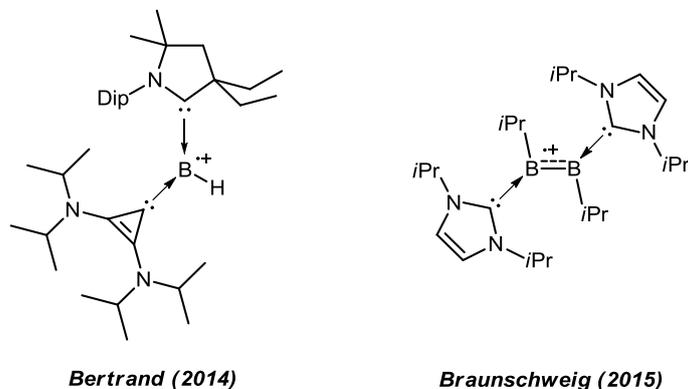
<sup>155</sup> M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235–4236.

<sup>156</sup> T. Kushida, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2013**, *32*, 6654–6657.

<sup>157</sup> a) J. S. Lewis, A. Kaczmarczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1068–1069; b) F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1271–1281; c) V. Lorenzen, W. Pretz, F. Baumann, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4011–4014; d) H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, W. Kaim, U. Wedig, W. Höhle, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1638–1646.

<sup>158</sup> a) M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4220–4223; b) M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781–4793; c) M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1299–1305.

le. So konnte das Radikalkation  $[\text{Me}_3\text{NBH}_3]^{*+}$  in Freon ( $\text{CFCl}_3$ ) bei 77 K erhalten und mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.<sup>159</sup> Die, in Abbildung 2.58 gezeigten Radikalkationen stellen zwei weitere Beispiele dar, die erst kürzlich von Bertrand *et al.* und Braunschweig *et al.* synthetisiert werden konnten.<sup>160,161</sup>



**Abbildung 2.58:** Zwei Beispiele für kationische Borradikale mit einem und zwei Boratomen, die erst kürzlich synthetisiert werden konnten.

Die Bildung eines borzentrierten Radikalanion-, Radikalkation-Paars aus elektronenreichen Diborenen konnte zudem kürzlich gezeigt werden.<sup>162</sup> Dagegen sind borzentrierte Radikale mit mehr als drei Boratomen unbekannt und entsprechende Verbindungen wie,  $[\text{B}_4\text{H}_{10}]^{*+}$ ,  $[\text{B}_5\text{H}_9]^{*+}$  und  $[\text{B}_5\text{H}_{11}]^{*+}$  lediglich Gegenstand quantenchemischer Untersuchungen.<sup>163</sup> Mit der Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$  konnte nun erstmals ein stabiles Radikalkation mit  $\text{B}_4$ -Gerüst synthetisiert werden und sollte die Möglichkeit für eine facettenreiche Chemie bieten.

<sup>159</sup> M. C. R. Symons, S. P. Mishra, D. Tiwary, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 111–112.

<sup>160</sup> D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839.

<sup>161</sup> P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801.

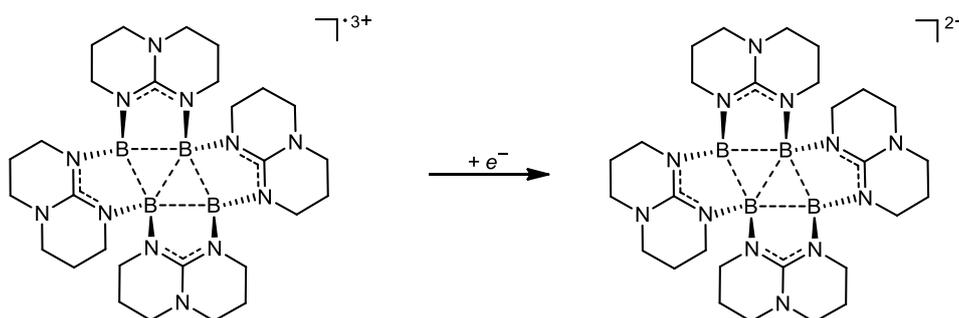
<sup>162</sup> P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366–369.

<sup>163</sup> S. X. Tian, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5471–5480.

## 2.9 Reaktivitätsstudien an $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$

### 2.9.1 Allgemeine Vorbetrachtung und Zielsetzung

Die Elektronenaffinität des Radikaltrikations wurde durch quantenchemische Untersuchungen (BP86/def2-SV(P)) zu  $E_A = -10.2$  eV bestimmt. In ersten Vorversuchen sollte deshalb die Möglichkeit der Ein-Elektronen-Reduktion des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  (5 GE) zu dem Dikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  (6 GE) untersucht werden (Schema 2.31).

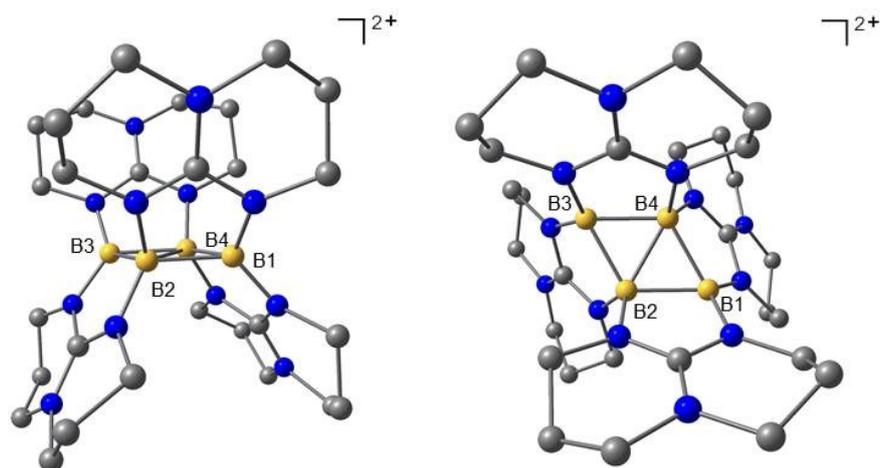


**Schema 2.31:** Ein-Elektronen-Reduktion des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  zu dem Dikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ .

Die Tatsache, dass die Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$  allerdings in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist, oder sich nach Lösen sofort zersetzt, erschwerte die Suche nach den optimalen Reaktionsbedingungen. Entsprechend sollte eine Zweiphasen-Reaktion, in der das Edukt in fester Form mit dem in Lösung befindlichen Reduktionsmittel versetzt wird untersucht werden.

### 2.9.2 Reduktionsversuche an $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$

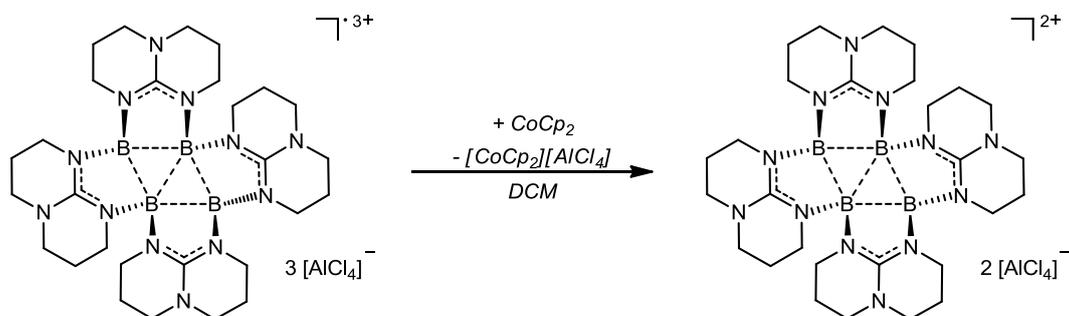
Um die Machbarkeit der Reduktion des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  im Vorfeld zu klären, wurde dessen Elektronenaffinität, sowie die Struktur der Zielverbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  mittels Gasphasenrechnungen (BP86/def2-SV(P)) bestimmt. Die für das Dikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  berechnete Struktur (Abbildung 2.59) stellt ebenfalls ein lokales Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche dar und weist ein rhombisches  $\text{B}_4$ -Gerüst auf.



**Abbildung 2.59:** Energieminimumstruktur (BP86/def2-SV(P)) des Dikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  (zwei Perspektiven).

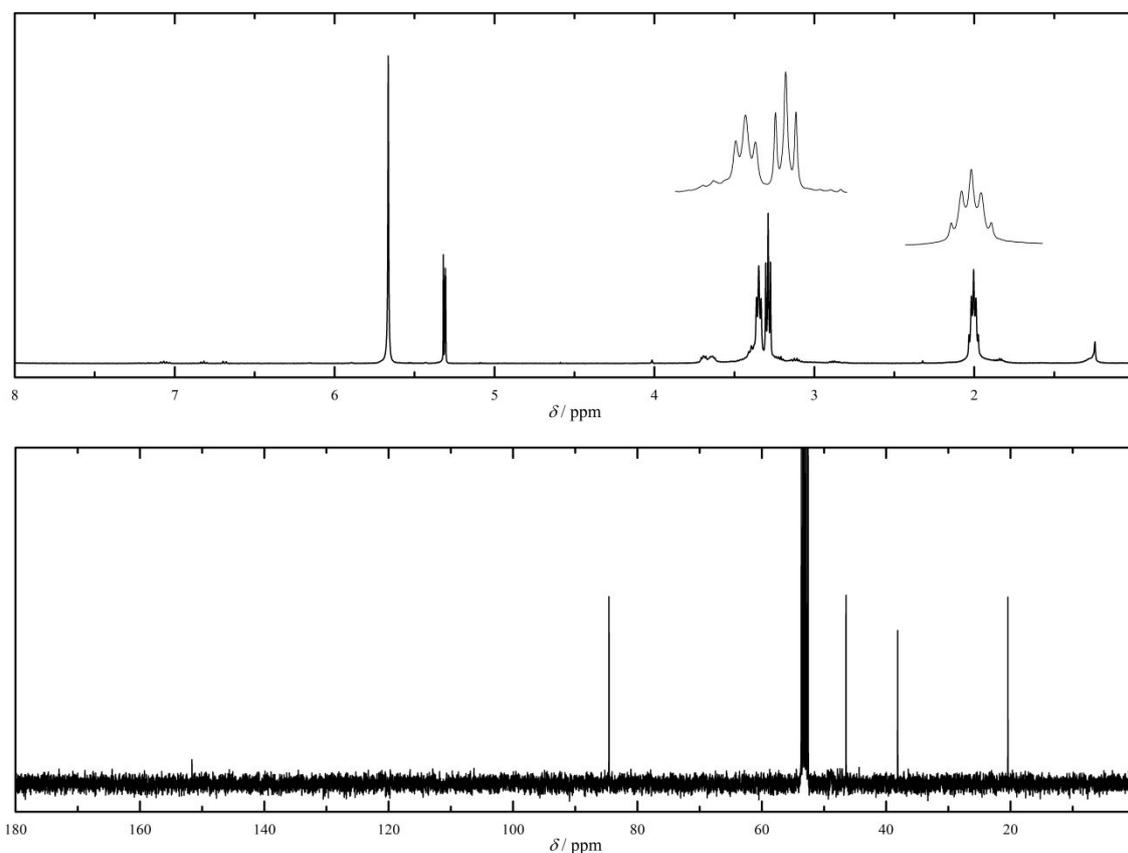
Mit einem Winkel zwischen den Flächen B1–B2–B4 und B2–B4–B3 von  $179.81^\circ$  besitzt die B<sub>4</sub>-Einheit eine planare Struktur. Entsprechend der steigenden Gerüstelektronenzahl nimmt der transannulare B–B-Abstand (B2–B4) von  $1.782 \text{ \AA}$  in  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{4+}$  (4 GE), über  $1.817 \text{ \AA}$  in  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  (5 GE) auf  $1.845 \text{ \AA}$  in  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  (6 GE) zu. Die Gasphasenrechnungen zeigen zudem, dass das Radikaltrikation eine außergewöhnlich hohe Elektronenaffinität von  $E_A = -10.2 \text{ eV}$  besitzt und das thermodynamisch stabile Dikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  eine potentielle Verbindung darstellt, die mit einem geeigneten Reduktionsmittel durch Ein-Elektronen-Reduktion zugänglich sein sollte.

Für die Ein-Elektronen-Reduktion wurde Cobaltocen als Reduktionsmittel gewählt (Schema 2.32). Die Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$  wurde als Feststoff vorgelegt und mit äquimolaren Mengen einer Dichlormethan-Lösung des Reduktionsmittels versetzt. Das vollständige Verschwinden des roten Feststoffs nach einer Reaktionszeit von 12 h und die Farbänderung der Lösung von gelb nach grün gaben ein erstes Zeichen für die gewünschte Reduktion von  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  und die damit einhergehende Bildung von  $[\text{CoCp}_2]^+$ .



**Schema 2.32:** Ein-Elektronen-Reduktion der Tetraboran(4)-Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$  mit Cobaltocen als Reduktionsmittel. Die Reduktion sollte zu der Tetraboran(4)-Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_2$  führen.

Die Reaktionslösung wurde daraufhin mittels NMR-Spektroskopie untersucht, wobei die gut aufgelösten Spektren auf die Abwesenheit paramagnetischer Verbindungen wie  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  und  $\text{CoCp}_2$  schließen ließen. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum tritt neben zwei Signalen geringer Intensität, die auf die Bildung von Neben- oder Zersetzungsprodukten deuten, ein intensives Singulett bei  $\delta = 17.76$  ppm auf. Mit  $\delta = 17.56$  ppm zeigten bereits die wasserstofffreien Boratome des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  eine ähnliche Tieffeldverschiebung, was für die Bildung des Dikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  spricht. Das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist mit vier gut aufgelösten Signalen ebenso übersichtlich (Abbildung 2.60).



**Abbildung 2.60:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100 MHz, unten) der Umsetzung von  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$  mit Cobaltocen in  $[\text{D}_2]$ -DCM. Die Anzahl der auftretenden Signale deutet auf die Bildung einer borhaltigen Spezies mit symmetrisch substituierten hpp-Brückensubstituenten, wie sie in dem gewünschten Dikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  auftreten sollten.

Für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der hpp-Brückensubstituenten werden zwei Triplett-Signale bei  $\delta = 3.35$  und  $3.29$  ppm mit Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  und  $6.0$  Hz, sowie ein Quintett bei  $\delta = 2.00$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz beobachtet, die für die Bildung symmetrisch substituiertter hpp-Brückensubstituenten sprechen. Entsprechend treten im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit  $\delta = 151.63$  ( $\text{C}_q$ ),  $46.47$  ( $\text{N-CH}_2$ ),  $38.16$  ( $\text{N-CH}_2$ ) und  $20.42$  ppm ( $\text{CH}_2$ ) nur vier Signale auf. Daneben können im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit  $\delta = 84.57$  ppm, sowie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit  $\delta = 5.66$  ppm die für die Cyclopentadienyl-

Liganden charakteristischen Signale der Komplexverbindung  $\text{CoCp}_2^+$  beobachtet werden. Die Anzahl, sowie die charakteristischen Verschiebungen der, in den NMR-Spektren auftretenden Signale, sprechen für eine erfolgreiche Reduktion des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  unter Ausbildung einer symmetrischen Verbindung, wie sie das Dikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  darstellt.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen ( $\text{ESI}^+$ ) zeigen weder die für das Dikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$ , noch für das Kation  $\{[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]\}^+$  charakteristischen Signale bei  $m/z = 298.2$  und  $763.3$ . Stattdessen trat bei  $m/z = 438.3$  das für das Kation  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  zugehörige Signal auf. Dass dieses Kation das Reaktionsprodukt der Ein-Elektronen-Reduktion von  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  darstellt, kann allerdings anhand der aufgenommenen NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist dessen Bildung direkt im Massenspektrometer oder als Zersetzungsprodukt des postulierten Dikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  bei längerem Stehen in Dichlormethan, wie es bereits in Kapitel 2.3.5 bei der Zersetzung des Diboranyl-Phosphonium-Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3]^+$  beschrieben wurde.

Wenn auch die Bildung des gewünschten Reaktionsprodukts nicht bestätigt werden konnte, so legen die NMR-spektroskopischen Daten mit dem Vorliegen einer borhaltigen Verbindung, sowie  $[\text{CoCp}_2]^+$  eine erfolgreiche Reduktion des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  nahe und unterstreichen dessen überaus großes Potential für Folgereaktion, welche in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden sollten.

# 3

## ZUSAMMENFASSUNG

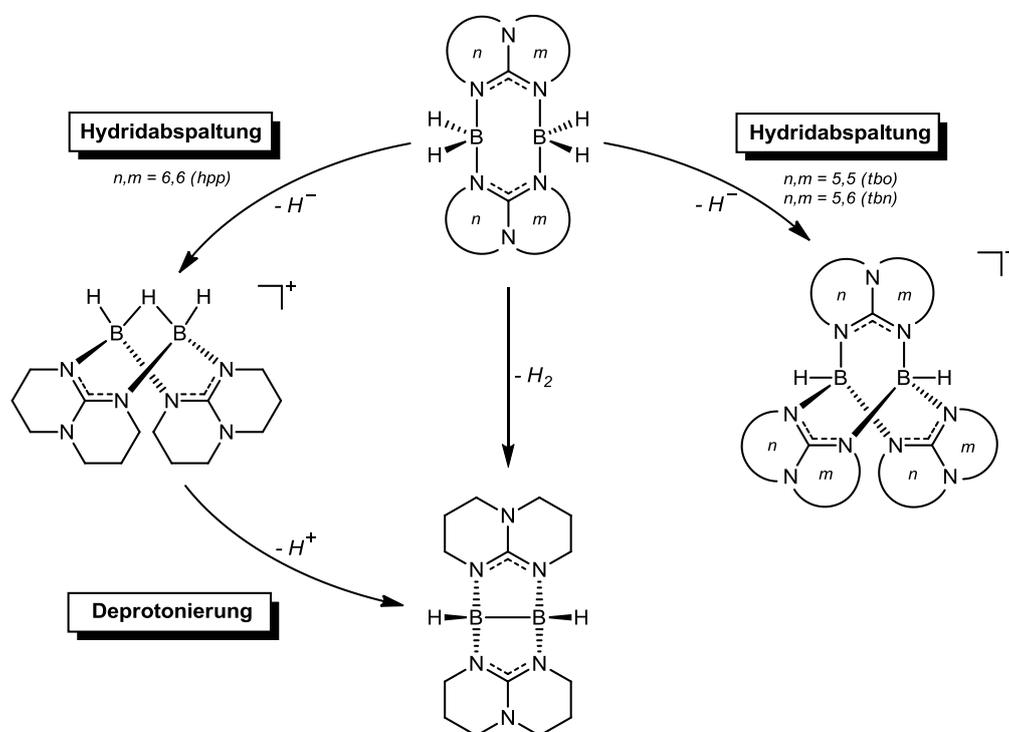
---

Die Entwicklung neuer Synthesestrategien zum gezielten Aufbau kettenförmiger Borverbindungen mit elektronenpräzisen Bor-Bor-Einfach- und Mehrfachbindungen ist eine der größten Herausforderungen für anorganische Synthesechemiker. Die hohe Elektrophilie des Bors, sowie dessen starke Präferenz zur Clusterbildung sind die wesentlichsten Gründe für die überschaubare Anzahl bekannter Verbindungen dieses Typs, welche eine Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten erfordern. Hierfür können bizyklische Guanidine, wie hppH, Htbn und Htbo verwendet werden, die zudem in ihrer anionischen Form den Vorteil besitzen gleich zwei Boratome über die Guanidinat-Einheit binden zu können, um diese für spätere Bindungsknüpfungen in geeignete Entfernung zueinander zu bringen. Durch die ideale Präorientierung ist es somit möglich, dass die Bildung der entsprechenden Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit elektronenpräziser Bor-Bor-Einfachbindung aus deren Diboran(6)-Vorläuferverbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  durch eine der äußerst seltenen Dehydrokupplungsreaktionen eines der Paradebeispiele dieser Verbindungsklasse darstellt.

Die vorliegende Arbeit knüpft an die außergewöhnliche und vielseitige Chemie dieser doppelt-guanidinat-stabilisierten Diboran Verbindungen an und beschäftigt sich mit der gezielten Entwicklung neuer Bor-Bor-Kupplungsreaktionen auf Basis der bislang bekannten Diboran(6)- und Diboran(4)-Verbindungen dieser Substanzklasse. Als potentielle Synthesebausteine sollten kationische Borfragmente zum Einsatz kommen, die durch Hydridabspaltung mit geeigneten Lewis-Säuren hergestellt werden sollten.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der B-H-Aktivierung der bereits bekannten Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ ,  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$ . Mit der Hydridabspaltung aus der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  durch  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  konnte das Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  erhalten werden, welches mit  $\text{KO}t\text{Bu}$  in einem anschließenden Deprotonierungsschritt in die entsprechende Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  überführt wurde. Mit der Reaktionsfolge aus Hydridabspaltung und Deprotonierung konnte somit neben der bereits

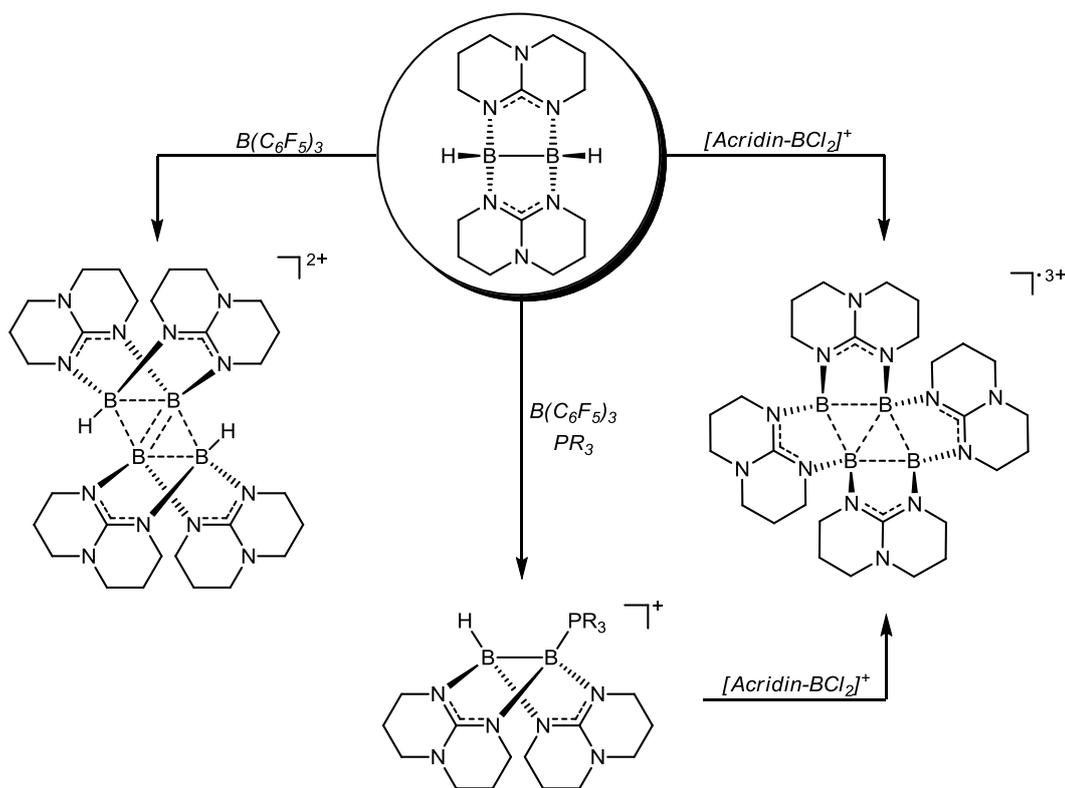
bekannten katalytischen Dehydrierung eine weitere Möglichkeit der Dehydrokupplung der Diboran(6)-Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  gefunden werden (Schema 3.1). Dehydrierungsversuche mit dem frustrierten Lewis-Paar  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{PtBu}_3$  führten entgegen der Erwartung nicht zu der Bildung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ .



**Schema 3.1:** Reaktionsprodukte der Hydridabspaltung an Diboran(6)-Verbindungen. Die Hydridabspaltung an  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  führt zu dem Kation  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$ , dessen anschließende Deprotonierung neben der bereits bekannten katalytischen Dehydrokupplung einen weiteren Zugang zu der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ermöglicht. Die Abspaltung hydridischer Wasserstoffatome ist auch an den Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  möglich, führt allerdings zu den dreifach guanidinatverbrückten Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$ .

Im Fall der Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  führt die Hydridabspaltung allerdings nicht zur Bildung der analogen Kationen  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbn})_2]^+$  und  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{tbo})_2]^+$ , sondern es konnten die Kationen  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3]^+$  und  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3]^+$  als Reaktionsprodukte identifiziert werden (Schema 3.1). Die unterschiedliche Reaktivität kann auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der beteiligten Guanidinat-Brückensubstituenten zurückgeführt werden. So geht aus quantenchemischen Untersuchungen hervor, dass mit zunehmenden Bor-Bor-Abständen die Ausbildung der B–H–B-Brücke erschwert wird, was im Fall der Diboran(6)-Verbindungen  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$  und  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  zur Entstehung alternativer Reaktionsprodukte führt. Dagegen scheint die Verdrillung der hpp-Brückensubstituenten in dem theoretischen Kation  $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{hpp})_3]^+$  der Grund für dessen Ausbleiben zu sein, was zur Bildung des alternativen Kations  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  führt.

Die Hydridabspaltung aus der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  stellte den zweiten Teil der vorliegenden Arbeit dar. Auch hier konnten abhängig von den eingesetzten Lewis-Säuren, sowie der Ab- beziehungsweise Anwesenheit stabilisierender Lewis-Basen unterschiedliche kationische Spezies synthetisiert und charakterisiert werden. So führt die Abspaltung eines hydridischen Wasserstoffatoms mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  an  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  unter Anwesenheit einer Reihe ausgewählter Phosphine zu den entsprechenden Diboranyl-Phosphonium-Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$ , die als potentielle  $\text{B}_2$ -Synthesebausteine eine reichhaltige Chemie versprechen (Schema 3.2).



**Schema 3.2:** Reaktionsprodukte der Hydridabspaltungen an der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ . Abhängig von der eingesetzten Lewis-Säure konnten das dikationische Tetraboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  und das radikaltrikationische Tetraboran(4)  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  synthetisiert werden. Durch geeignete Phosphine konnte das postulierte Kation  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  in Form des Kations  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$  stabilisiert werden. Die Umsetzung mit der starken Lewis-Säure  $[\text{Acridin}-\text{BCl}_2]^+$  führt auch ausgehend von der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung zur Bildung des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$ .

Die Wahl des stabilisierenden Phosphins beeinflusst die Bindungsenergie der Bor-Phosphor-Bindung und ermöglicht somit die gezielte Steuerung der Reaktivität dieser Verbindungsklasse. So zeigten Diboranyl-Phosphonium-Kationen mit relativ labiler Bor-Phosphor-Bindung, wie zum Beispiel  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3]^+$ , in ersten Reaktivitätsstudien eine erhöhte Reaktivität, die bei Umsetzungen mit stärkeren Basen, wie den bicyclischen Guanidinen hppH und Htbo oder dem N-heterozyklischen Carben IDip, zu einem Austausch der stabilisierenden Base führten.

Unter Abwesenheit stabilisierender Lewis-Basen erfolgt die Hydridabspaltung aus der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  unter Ausbildung des Dikations  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  (4 GE), dem ersten dikationischen Tetraboran(6) mit rhombischem  $\text{B}_4$ -Gerüst und zwei 3-Zentren-2-Elektronenbindungen (Schema 3.2). Die Bildung dieser Verbindung ist einzigartig und kann als die formale Kupplung zweier, im Verlauf der Reaktion gebildeten, zu dem Ethylkation isoelektronischen, Kationen  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}]^+$  angesehen werden. Die Verbindung  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  weist eine außergewöhnlich hohe Stabilität auf und stellt einen geeigneten Precursor für kettenförmige Borverbindungen dar. Die beiden terminal gebundenen Wasserstoffatome bilden hierbei den Angriffspunkt für weitere Funktionalisierungen wie Deprotonierungsreaktionen, die laut quantenchemischer Untersuchungen grundsätzlich möglich sein sollten und Bestandteil zukünftiger Arbeiten darstellen könnten.

Die Umsetzung der Diboran(4)-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ , sowie der Diboranyl-Phosphonium-Verbindung  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit der, im Vergleich zu  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  stärkeren Lewis-Säure  $[\text{Acridin}-\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$ , führt dagegen zur Bildung des Radikaltrikations  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{3+}$  (5 GE), dem ersten trikationischen Tetraboran(4) mit rhombischem  $\text{B}_4$ -Gerüst und zwei 3-Zentren-2-Elektronenbindungen, sowie einem, innerhalb des  $\text{B}_4$ -Gerüsts, delokalisierten Elektron (Schema 3.2). Die hohe Ladung des Moleküls in Kombination mit der niedrigen Oxidationsstufe der Boratome ( $< \text{II}$ ) versprechen eine interessante Folgechemie, welche sich in ersten Vorversuchen einer Ein-Elektronen-Reduktion zu dem Dikation  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  hin, zeigen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass Bor-Bor-Kupplungsreaktionen ausgehend von kationischen Borspezies möglich sind und die Lewis-Säure-induzierte Abspaltung hydridischer Wasserstoffatome an deren neutralen Vorläuferverbindungen einen interessanten und vielversprechenden Ansatz für diese Reaktionen darstellt. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen weisen das Potential für eine reichhaltige Folgechemie auf und können in Zukunft beim Aufbau kettenförmiger Borverbindungen zum Einsatz kommen.

# 4

## EXPERIMENTELLER TEIL

---

*Dieses Kapitel beinhaltet die Synthesevorschriften der in Kapitel 2 vorgestellten Verbindungen, sowie deren analytischen Daten. Zuvor werden Details zu den Arbeitsmethoden, den verwendeten Lösungsmitteln, sowie Reagenzien und den quantenchemischen Untersuchungen beschrieben und die verwendeten analytischen Methoden aufgezeigt.*

### Inhalt des Kapitels

---

4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	160
4.2	Analytische Methoden	162
4.3	Synthesevorschriften	165
4.3.1	Synthese basenstabilisierter Diboran-Verbindungen	165
4.3.2	Hydridabspaltungen an Diboran(6)-Verbindungen	169
4.3.3	Deprotonierung von $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	175
4.3.4	Synthese der Diboranyl-Phosphonium-Verbindungen und Derivate	177
4.3.5	Basenaustauschreaktionen an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	187
4.3.6	Synthese der Tetraborane	193

---

## 4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

### Arbeitsmethoden

Alle Reaktionen wurden in einer inerten Argonatmosphäre unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss mittels Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Das verwendete Argon-schutzgas wurde vor Benutzung über eine Phosphorpentoxid-Säule geleitet, um mögliche Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor der Reaktion unter vermindertem Druck ( $p \leq 10^{-2}$  mbar) erhitzt und anschließend mit Schutzgas gefüllt. Diese Prozedur wurde vor allen Reaktionen mindestens dreimal durchgeführt. Zur Handhabung besonders luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Chemikalien wurden die entsprechenden Substanzen in einer Glovebox (*LABmaster DP MB20G* von MBraun) gelagert und dort direkt in die Reaktionsgefäße eingewogen. Für alle NMR-Proben, sowie die durchgeführten NMR-Versuche wurden grundsätzlich abschmelzbare NMR-Röhrchen verwendet, mit denen auch nach längerer Standzeit der Probelösung der Luft- und Feuchtigkeitskontakt ausgeschlossen werden konnte.

### Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden kommerziell erworben und über den entsprechenden Trockenmitteln destilliert oder direkt aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (*MB SPS 800* von MBraun) entnommen, über mehrere Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und in *J. Young*-Kolben über Molekularsieb (3 oder 4 Å) gelagert.<sup>164</sup> Für die Präparation der NMR-Proben wurden deuterierte Lösungsmittel von Euriso-Top und Deutero GmbH verwendet, die vor ihrer Verwendung entgast und über Molekularsieb gelagert wurden.

Die verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders vermerkt, kommerziell von den entsprechenden Unternehmen der chemischen Industrie (ABCR GmbH, Acros Organics, Sigma-Aldrich Co. LLC. und Strem Chemicals Inc.) oder direkt von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg bezogen. Vor ihrer Verwendung wurden die Verbindungen 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH), Trimethylaminboran ( $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$ ), Tris(pentafluorphenyl)boran ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) und Acridin durch Sublimation aufgereinigt und unter Schutzgas gelagert. 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en

<sup>164</sup> D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351–8354.

(Htbo)<sup>165</sup> und 1,5,7,-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en (Htbn)<sup>165</sup> befanden sich bereits im aufgereinigten Zustand im Bestand der Arbeitsgruppe und wurden direkt verwendet.

## Quantenchemische Untersuchungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurde das Programm Turbomole 6.6<sup>166</sup> beziehungsweise dessen Vorgängerversionen genutzt. Für die DFT-Rechnungen wurden die Basissätze def2-SV(P)<sup>167</sup> und def2-TZVP<sup>168</sup> in Kombination mit den Funktionalen BP86<sup>169</sup> und B3LYP<sup>170</sup> verwendet.

Die Startpunkte der quantenchemischen Rechnungen stellten die Kristallstrukturen oder die über GaussView gezeichneten Strukturen dar, die in der Regel mit der Kombination aus BP86-Funktional und def2-SV(P)-Basisatz voroptimiert wurden. Nach der Geometrieoptimierung wurden die erhaltenen Molekülstrukturen einer Frequenzanalyse unterzogen, mit der das Vorliegen einer Energieminimumstruktur auf der Potentialenergiehyperfläche ohne negative Frequenzen bestätigt werden sollte. Die erhaltenen Strukturen dienten wiederum als Startpunkte für weiterführende Untersuchungen, die mit der Kombination aus dem größeren def2-TZVP-Basisatz und dem Funktional B3LYP durchgeführt wurden.

Die Bestimmung der Punktgruppen, sowie die Visualisierungen der erhaltenen Strukturen und Orbitaldarstellungen erfolgten mit dem Programm ChemCraft.<sup>171</sup> Für die Darstellung der für das Dikation  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4]^{2+}$  erhaltenen Elektronendichteverteilung wurde das Programm Multiwfn 2.6.1 genutzt.<sup>172</sup>

<sup>165</sup> F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5493–5500.

<sup>166</sup> F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput Mol Sci* **2013**, *4*, 91–100.

<sup>167</sup> F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

<sup>168</sup> F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1998**, *294*, 143–152.

<sup>169</sup> a) P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. (London) A* **1929**, *123*, 714–733; b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; e) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.

<sup>170</sup> a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.

<sup>171</sup> G. A. Zhurko, *ChemCraft* software, Version 1.7, <http://www.chemcraftprog.com> **2013**.

<sup>172</sup> T. Lu, *Multiwfn*, Version 2.6.1, <http://www.multiwfn.codeplex.com/releases/view/97295>.

## 4.2 Analytische Methoden

### Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben bei Raumtemperatur auf einem *Bruker Avance DPX* ( $^1\text{H}$ : 199.9 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 64.1 MHz) oder einem *Bruker Avance II 400* ( $^1\text{H}$ : 399.9 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 128.3 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 376.4 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 161.9 MHz) aufgenommen. Die NMR-Spektren der Heterokerne ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) wurden alle  $^1\text{H}$ -Breitbandentkoppelt aufgenommen. Als Standard für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Messungen wurde das Restprotonensignal des Lösungsmittels ( $^1\text{H}$ ) oder das Lösungsmittelsignal selbst ( $^{13}\text{C}$ ) gewählt. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist mit dem Faktor  $10^6$  (ppm) in Bezug auf TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}$ ) oder 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) als externer Standard referenziert. Die Signale wurden unter Zuhilfenahme von 2D-Korrelationspektren ( $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HMBC,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HSQC) und  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135-NMR-Spektren zugeordnet. Die Kopplungskonstanten  $^nJ_{\text{AB}}$  werden in Hz angegeben. A und B stellen dabei die miteinander koppelnden NMR-aktiven Kerne und  $n$  die Anzahl der Bindungen zwischen diesen beiden Kernen dar. Die Multiplizität der Signale wird mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multipllett) und bs (breites Singulett) angegeben.

### Elektronenspinresonanzspektroskopie

Die ESR-Spektren (X-Band, 9.5 GHz) wurden mit einem *Bruker ESP 300 E* Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Verbindung  $[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]$  wurde als Feststoff in einer abgeschlossenen Kapillare vermessen. Die Probenvorbereitung erfolgte in der Glovebox.

### Schwingungsspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem *BioRad Merlin Excalibur FT 3000* FT-IR-Gerät aufgenommen. Feststoffproben wurden als KBr-Pressling vermessen. Die Probenvorbereitung erfolgte grundsätzlich unter Argonatmosphäre in der Glovebox. Die Raman-Spektren wurden mit einem *Jobin Yvon T64000* Spektrometer mit  $\text{Ar}^+$ -Laser aufgenommen. Feststoffproben wurden ohne Zusätze in einer abgeschmolzenen Glaskapillare vermessen. Die Angabe der Absorptionsmaxima erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ . Für die Valenzschwingungen wird das Kürzel val. verwendet. Die Intensität der Banden werden in s (stark), m (mittel) und w (schwach) eingeteilt.

## UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem *Varian Cary 5000* Spektrometer in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm aufgenommen. Lösungen wurden in einer *J. Young* Schutzgas-Quarzglasküvette (1 cm Schichtdicke) vermessen. Für die Baseline-Korrektur wurde das Spektrum des reinen Lösungsmittels im Vorfeld aufgenommen. Feststoffe wurden mittels diffuser Reflexion in einer BaSO<sub>4</sub>-Matrix vermessen. Die Probenvorbereitung erfolgte grundsätzlich unter Argonatmosphäre in der Glovebox.

## Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden von den Mitarbeitern des MS-Labors des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Die Proben wurden an einem *JEOL JMS-700* Spektrometer (LIFDI und EI) oder einem *Bruker APEX-Qe 9.4T* Spektrometer (ESI) vermessen.

## Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Die Proben wurden mit *vario EL* und *vario MICRO cube* Geräten der Firma Elementar Analysensysteme GmbH vermessen. Empfindliche Substanzen wurden mit eigener Einwaage in der Glovebox vorbereitet.

## Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturmessungen wurden auf einem *Kappa CCD* Diffraktometer mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei einer Temperatur von 100 K aufgenommen. Geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, mit perfluoriertem Polyether Öl behandelt und auf einer Nylon-Schleife fixiert. Die aufgenommenen Daten wurden mittels der Standard-Nonius-Software verarbeitet.<sup>173</sup> Alle Berechnungen wurden mit dem SHELXT-PLUS Software-Paket durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden mit dem Programm SHELXS-97, die Verfeinerungen mit dem Programm SHELXL-97.<sup>174</sup> Für die gra-

<sup>173</sup> *DENZO-SMN* Data processing software, Nonius **1998**, <http://www.nonius.nl>.

<sup>174</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.

phische Darstellung während der Strukturlösung und Verfeinerung wurde das Programm XPMA verwendet.<sup>175</sup> Die bereits veröffentlichten kristallographischen Daten sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) unter den jeweiligen Nummern aufgeführt und können direkt eingesehen werden.<sup>176</sup> Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 3.2.<sup>177</sup> Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

---

<sup>175</sup> L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA*, **1994**.

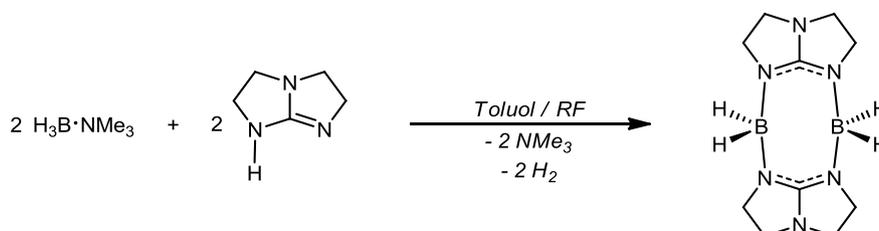
<sup>176</sup> F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380–388.

<sup>177</sup> *Diamond*, Version 3.2, <http://www.crystalimpact.com/diamond/>.

## 4.3 Synthesevorschriften

### 4.3.1 Synthese basenstabiler Diboran-Verbindungen

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$



In einem Schlenk Kolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.89 g (8.0 mmol) Htbo und 0.58 g (8.0 mmol)  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$  vorgelegt und mit 40 ml abs. Toluol versetzt. Die klare Lösung wird für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit 40 ml *n*-Hexan versetzt. Der entstehende farblose Niederschlag wird von der Lösung durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.75 g (3.05 mmol), 76 % der Theorie, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H}$ -NMR** (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 3.80$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 8 H, N- $\text{CH}_2$ ),  $3.09$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 8 H, N- $\text{CH}_2$ ),  $2.57$  ppm (s, 4 H, BH).

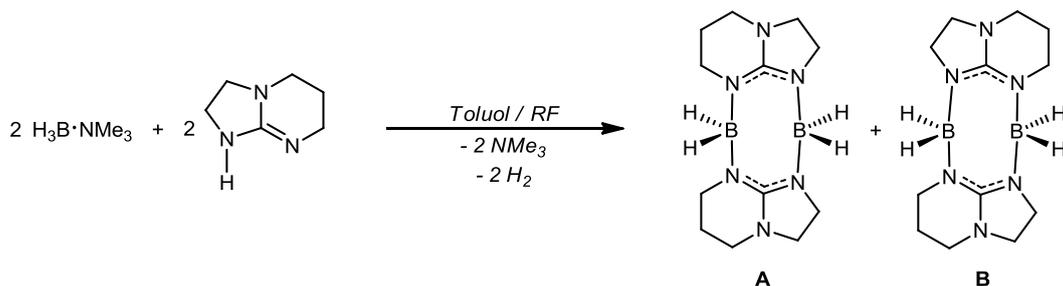
**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -11.56$  ppm (t,  $^1J_{\text{BH}} = 100$  Hz, 2 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 169.49$  ( $\text{C}_q$ ),  $57.52$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $47.54$  ppm (N- $\text{CH}_2$ ).

Weitere analytische Daten können der Referenz [102] entnommen werden.

Synthese von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})]_2$ 

In einem Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 2.57 g (20.6 mmol) Htbn und 1.50 g (20.6 mmol)  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$  vorgelegt und mit 60 ml abs. Toluol versetzt. Die klare Lösung wird für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit 30 ml *n*-Hexan versetzt. Der entstehende farblose Niederschlag wird von der Lösung durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Es wurden beide Isomere in einem Verhältnis von etwa 1:1 erhalten.

**Ausbeute:** 2.02 g (7.37 mmol), 72 % der Theorie, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM) Isomer **A**:

$\delta = 3.48$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.28 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.24 (t,  $^3J_{\text{BH}} = 5.9$  Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.08 (t,  $^3J_{\text{BH}} = 6.0$  Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.84 ppm (quint,  $^3J_{\text{BH}} = 5.9$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM) Isomer **A**:

$\delta = -8.18$  (t,  $^1J_{\text{BH}} = 101$  Hz, 1 B, BH),  $-5.25$  ppm (t,  $^1J_{\text{BH}} = 101$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM) Isomer **A**:

$\delta = 159.80$  (s,  $\text{C}_q$ ), 50.83 (N- $\text{CH}_2$ ), 49.06 (N- $\text{CH}_2$ ), 48.35 (N- $\text{CH}_2$ ), 43.83 (N- $\text{CH}_2$ ), 21.89 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM) Isomer **B**:

$\delta = 3.46$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.26 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.24 (t,  $^3J_{\text{BH}} = 8.9$  Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.08 (t,  $^3J_{\text{BH}} = 6.0$  Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.83 ppm (quint,  $^3J_{\text{BH}} = 5.9$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM) Isomer **B**:

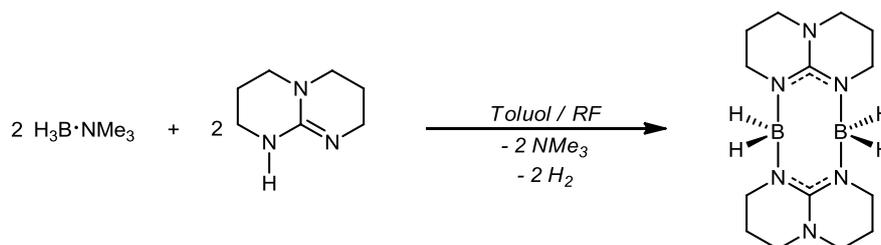
$\delta = -6.58$  ppm (t,  $^1J_{\text{BH}} = 101$  Hz, 2 B, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM) Isomer **B**:

$\delta = 158.89$  ( $C_q$ ), 50.92 (N- $\text{CH}_2$ ), 48.96 (N- $\text{CH}_2$ ), 48.32 (N- $\text{CH}_2$ ), 43.80 (N- $\text{CH}_2$ ), 21.89 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

Weitere analytische Daten können der Referenz [102] entnommen werden.

### Synthese von $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$



In einem Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 2.09 g (15.0 mmol) hppH und 1.09 g (15.0 mmol)  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$  vorgelegt und mit 100 ml abs. Toluol versetzt. Die klare Lösung wird für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit 80 ml *n*-Hexan versetzt. Der entstehende farblose Niederschlag wird von der Lösung durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1.11 g (3.69 mmol), 49 % der Theorie, farbloser Feststoff.

$^1\text{H}$ -NMR (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 3.10$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 8 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.04 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 8 H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.80 ppm (quin,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

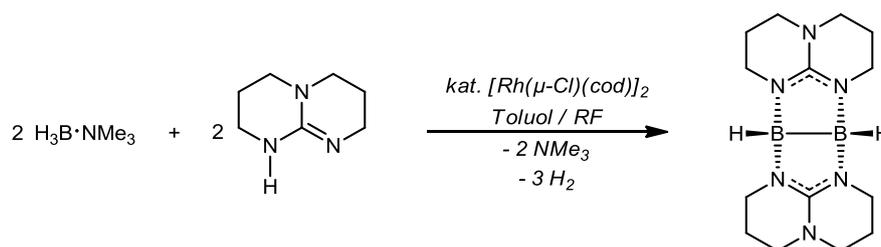
$^{11}\text{B}$ -NMR (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -3.58$  ppm (t,  $^1J_{\text{BH}} = 98$  Hz, 2 B, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 158.26$  ( $C_q$ ), 47.64 (N- $\text{CH}_2$ ), 46.63 (N- $\text{CH}_2$ ), 23.47 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

Weitere analytische Daten können der Referenz [104] entnommen werden.

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

In einem Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 2.78 g (20.0 mmol) hppH, 1.46 g (20.0 mmol)  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$  und 59.2 mg (0.12 mmol)  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  vorgelegt und mit 100 ml abs. Toluol versetzt. Die klare gelbe Lösung wird für 92 h unter Rückfluss erhitzt, wobei eine Schwarzfärbung eintritt. Nach Filtration wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingengt und bei  $-20^\circ\text{C}$  gelagert. Die entstehenden Kristalle werden von der Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1.78 g (5.93 mmol), 59 % der Theorie, grauer Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Benzol):

$\delta = 3.54\text{-}3.36$  (m, 8 H,  $\text{N-CH}_2$ ),  $2.45\text{-}2.29$  (m, 8 H,  $\text{N-CH}_2$ ),  $1.55\text{-}1.39$  ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Benzol):

$\delta = -1.17$  ppm (s, 2 B).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.55 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Benzol):

$\delta = 156.92$  ( $\text{C}_q$ ), 47.10 ( $\text{N-CH}_2$ ), 45.84 ( $\text{N-CH}_2$ ), 23.30 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 3.26$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 8 H,  $\text{N-CH}_2$ ),  $3.14\text{-}2.98$  (m, 8 H,  $\text{N-CH}_2$ ),  $1.88\text{-}1.81$  ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -2.45$  ppm (s, 2 B).

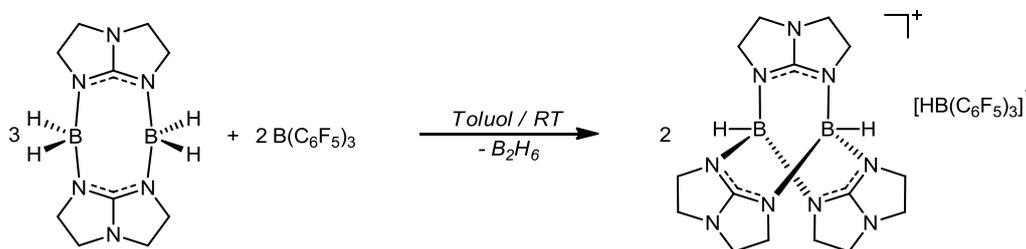
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 156.22$  ( $\text{C}_q$ ), 46.80 ( $\text{N-CH}_2$ ), 44.69 ( $\text{N-CH}_2$ ), 22.57 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

Weitere analytische Daten können der Referenz [41] entnommen werden.

### 4.3.2 Hydridabspaltungen an Diboran(6)-Verbindungen

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



In einem Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.081 g (0.33 mmol)  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbo})]_2$  in 5 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.113 g (0.22 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in 2 ml abs. Toluol gelöst zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein farbloses Öl, das nach dem Entfernen der überstehenden Toluolphase 3 x mit je 2 ml abs. Toluol und 3 x mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Das restliche Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit der gleichen Menge an *n*-Pentan versetzt, sodass ein farbloser Feststoff ausfällt. Das überstehende Lösungsmittel wird entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse entstehen durch Überschichten der Dichlormethanlösung mit *n*-Hexan.

**Ausbeute:** 0.110 g (0.13 mmol), 58 % der Theorie, farbloser Feststoff.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 3.93$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 12 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.22 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 12 H, N- $\text{CH}_2$ ), 2.47 ppm (bs, 2 H, BH).

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -6.85$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 110$  Hz, 2 B, BH),  $-25.45$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 92$  Hz, 1 B, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 168.69$  ( $\text{C}_q$ ), 57.19 (N- $\text{CH}_2$ ), 46.92 ppm (N- $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.27 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -134.05$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 24.5$  Hz, 6 F, *o*-F),  $-164.74$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.2$  Hz, 3 F, *p*-F),  $-167.65$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

$^1\text{H}$ -NMR (399.89 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 3.89$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 12 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.20 ppm (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 12 H, N- $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -6.74$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 107$  Hz, 2 B, BH),  $-25.57$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 93$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 169.74$  ( $C_{\text{q}}$ ), 57.99 (N- $\text{CH}_2$ ), 47.61 ppm (N- $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -133.52$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 21.3$  Hz, 6 F, *o*-F),  $-166.65$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.0$  Hz, 3 F, *p*-F),  $-169.09$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**$^1\text{H}$ -NMR** (399.89 MHz,  $[\text{D}_3]$ -MeCN):

$\delta = 3.92$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 12 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.20 ppm (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 12 H, N- $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_3]$ -MeCN):

$\delta = -6.70$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 109$  Hz, 2 B, BH),  $-25.51$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 92$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_3]$ -MeCN):

$\delta = 170.16$  ( $C_{\text{q}}$ ), 58.27 (N- $\text{CH}_2$ ), 48.07 ppm (N- $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_3]$ -MeCN):

$\delta = -134.65$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 21.0$  Hz, 6 F, *o*-F),  $-164.88$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 19.6$  Hz, 3 F, *p*-F),  $-168.22$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**Massenspektrum** (HR-ESI $^+$ ):

$m/z = 354.24922$  (100 %)  $[\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_9]^+$ .

**Massenspektrum** (HR-ESI $^-$ ):

$m/z = 512.99336$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{B}_3\text{F}_{15}\text{N}_9$ , MW: 867.04 g mol $^{-1}$ , %):

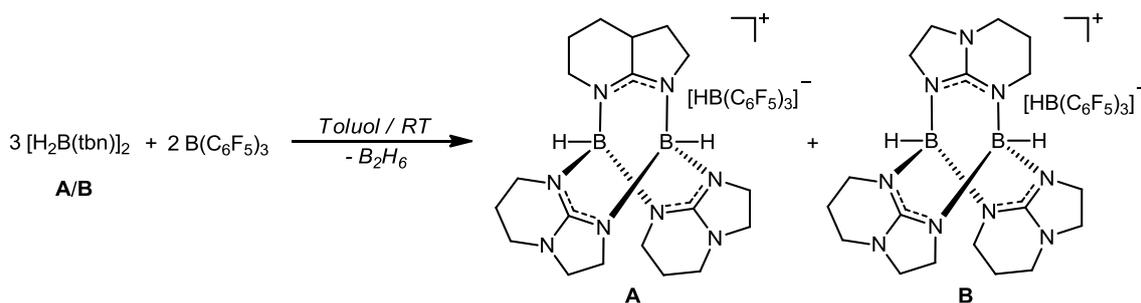
ber.: C: 45.71 H: 3.14 N: 14.54

gef.: C: 45.60 H: 3.30 N: 14.54

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2985$  (m, C-H val.), 2955 (m, C-H val.), 2878 (m, C-H val.), 2438 (m, B-H val.), 2381 (m, B-H val.), 2295 (w), 2194 (w), 2025 (w), 1695 (m), 1640 (m), 1546 (m), 1483 (m), 1373 (m), 1326 (m), 1305 (m), 1216 (m), 1076 (m), 994 (m), 970 (m), 905 (m), 835 (m), 757 (s), 745 (s), 699 (s), 662 (s), 632 (s), 602 (s), 568 (s), 486 (m), 468 cm $^{-1}$  (m).

### Synthese von $[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



In einem Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.102 g (0.37 mmol)  $[\text{H}_2\text{B}(\text{tbn})_2]$  in 7 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.127 g (0.25 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , in 2 ml abs. Toluol gelöst, zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein farbloses Öl, das nach dem Entfernen der überstehenden Toluolphase 3 x mit je 2 ml abs. Toluol und 3 x mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Das restliche Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit der gleichen Menge an *n*-Pentan versetzt, sodass ein farbloser Feststoff ausfällt. Das überstehende Lösungsmittel wird entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.097 g (0.11 mmol), 43 % der Theorie, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H}$ -NMR** (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM, Isomer **A** und **B**):

$\delta = 3.72\text{-}3.63$  (m, 6 H, N- $\text{CH}_2$ ),  $3.59\text{-}3.54$  (m, 6 H, N- $\text{CH}_2$ ),  $3.31\text{-}3.16$  (m, 12 H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.99 ppm (quin,  $^1J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM, Isomer **A** und **B**):

$\delta = 7.47$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 110$  Hz, 1 B, BH),  $4.37$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 116$  Hz, 2 B, BH),  $1.27$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 118$  Hz, 1 B, BH),  $-25.47$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 92$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM, Isomer **A** und **B**):

$\delta = 160.07$  ( $\text{C}_q$ ),  $50.10$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $50.06$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $44.08$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $43.90$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $42.15$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $41.68$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $41.62$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $20.60$  ( $\text{CH}_2$ ),  $20.51$  ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM, Isomer **A** und **B**):

$\delta = -134.03$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 23.0$  Hz, 6 F, *o*-F),  $-164.76$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.2$  Hz, 3 F, *p*-F),  $-167.68$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**Massenspektrum** (ESI<sup>+</sup>):

$m/z = 396.4$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_9]^+$ .

**Massenspektrum (ESI<sup>-</sup>):**

$m/z = 513.0$  (100 %) [ $C_{18}HBF_{15}]^-$ .

**Elementaranalyse** ( $C_{36}H_{33}B_3F_{15}N_9$ , MW: 867.04 g mol<sup>-1</sup>, %):

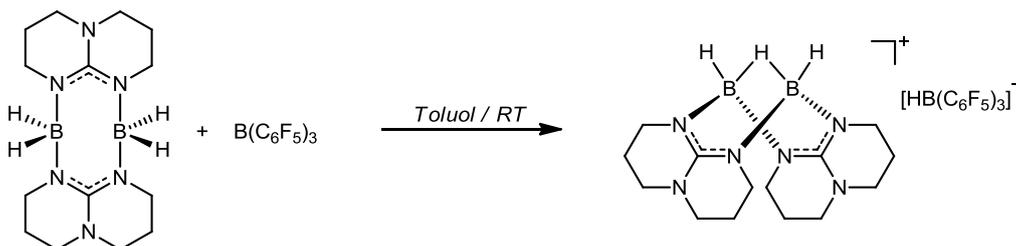
ber.: C: 47.56      H: 3.66      N: 13.87

gef.: C: 45.79      H: 3.71      N: 12.67

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2962$  (m, C-H val.), 2880 (m, C-H val.), 2437 (m, B-H val.), 2380 (m, B-H val.), 1648 (s), 1608 (s), 1559 (s), 1508 (s), 1467 (s), 1395 (m), 1375 (m), 1360 (m), 1327 (s), 1299 (s), 1275 (s), 1230 (s), 1197 (s), 1181 (s), 1103 (s), 1075 (s), 1018 (m), 968 (s), 908 (m), 880 (m), 786 (w), 767 (w), 757 (w), 731 (m), 682 (w), 661 (m), 647 (m), 603 (w), 568 (m), 550 (w), 535 (w), 495 (w), 468 (w), 447 cm<sup>-1</sup> (w).

### Synthese von $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



In einem Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.221 g (0.73 mmol)  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  in 4 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.412 g (0.80 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , in 2 ml abs. Toluol gelöst, zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein farbloses Öl, das nach dem Entfernen der überstehenden Toluolphase 3 x mit je 2 ml abs. Toluol und 3 x mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Das restliche Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit der gleichen Menge an *n*-Pentan versetzt, sodass ein farbloser Feststoff ausfällt. Das überstehende Lösungsmittel wird entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.444 g (0.55 mmol), 75 % der Theorie, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H}$ -NMR** (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 3.34\text{-}3.16$  (m, 16 H, N- $\text{CH}_2$ ), 2.00-1.87 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -1.06$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 113$  Hz, 2 B, BH),  $-25.41$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 90$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 153.13$  ( $\text{C}_q$ ), 46.79 (N- $\text{CH}_2$ ), 43.21 (N- $\text{CH}_2$ ), 20.96 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -133.99$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 22.1$  Hz, 6 F, *o*-F),  $-164.56$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.2$  Hz, 3 F, *p*-F),  $-167.53$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (399.89 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 3.70$  (bs, 1 H, B- $\text{H}$ -B), 3.42 (d,  $^1J_{\text{BH}} = 11$  Hz, 2 H, BH), 3.37-3.29 (m, 8 H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.26 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 2.01-1.86 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -1.04$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 106$  Hz, 2 B, BH),  $-25.47$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 93$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 154.31$  ( $\text{C}_q$ ), 47.68 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.24 (N- $\text{CH}_2$ ), 22.02 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -133.46$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 22.1$  Hz, 6 F, *o-F*),  $-166.41$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.1$  Hz, 3 F, *p-F*),  $-168.90$  ppm (m, 6 F, *m-F*).

**Massenspektrum** ( $\text{ESI}^+$ ):

$m/z = 301.4$  (100 %)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{N}_6]^+$ .

**Massenspektrum** ( $\text{ESI}^-$ ):

$m/z = 513.0$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{B}_3\text{F}_{15}\text{N}_6$ , MW: 814.01 g mol $^{-1}$ , %):

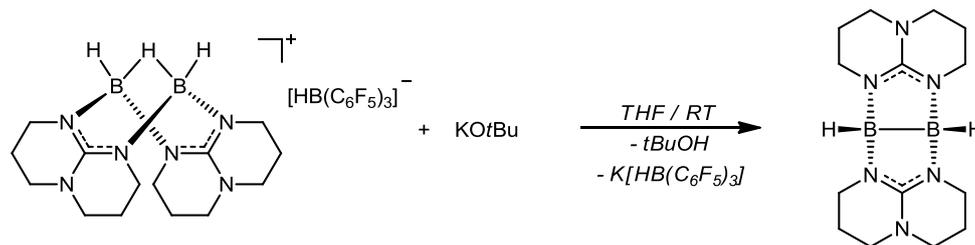
ber.: C: 47.22      H: 3.47      N: 10.32

gef.: C: 46.72      H: 3.48      N: 9.94

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2967$  (m, C-H val.), 2873 (m, C-H val.), 2443 (m, B-H<sub>t</sub> val.), 2381 (m, B-H<sub>t</sub> val.), 1896 (m, B-H<sub>b</sub> val.), 1641 (s), 1599 (s), 1575 (s), 1510 (s), 1467 (s), 1405 (m), 1376 (m), 1322 (s), 1298 (w), 1276 (m), 1234 (m), 1192 (w), 1141 (m), 1097 (m), 1049 (m), 1032 (w), 968 (s), 912 (m), 861 (w), 830 (w), 785 (w), 767 (m), 757 (m), 729 (s), 696 (w), 662 (s), 647 (m), 603 (w), 581 (w), 568 (s), 493 (w), 467 cm $^{-1}$  (m).

### 4.3.3 Deprotonierung von $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



In einem Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.196 g (0.24 mmol)  $[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  in 2 ml THF vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.027 g (0.24 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$ , in 2 ml THF gelöst, zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand 3 x mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen. Das Reaktionsprodukt konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

**Ausbeute:** Da die Aufreinigung des Reaktionsprodukts nicht möglich war, wurde keine Ausbeute bestimmt.

**$^1\text{H}$ -NMR** (399.89 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 3.33\text{--}3.19$  (m, 8 H, N- $\text{CH}_2$ ),  $3.15\text{--}2.99$  (m, 8 H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.81 ppm (quin., 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 0.31$  (bs),  $-1.97$  (bs, 2 B, BH),  $-25.48$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 93$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 157.21$  ( $\text{C}_q$ ), 47.69 (N- $\text{CH}_2$ ), 45.84 (N- $\text{CH}_2$ ), 23.70 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -133.45$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 21.2$  Hz, 6 F, *o*-F),  $-166.60$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.1$  Hz, 3 F, *p*-F),  $-169.00$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 301.4$  (100 %)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{N}_6]^+$ .

**Massenspektrum (ESI<sup>-</sup>):**

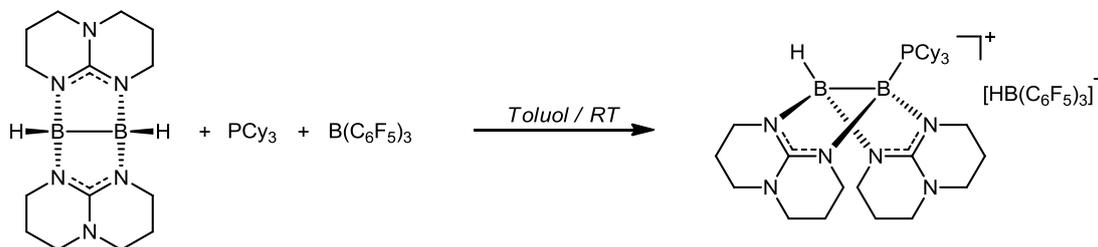
$m/z = 513.0$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$  = 2962 (m, C-H val.), 2862 (m, C-H val.), 2380 (m, B-H val.), 2279 (m, B-H val.), 1896 (w), 1641 (m), 1568 (s), 1510 (m), 1457 (s), 1401 (m), 1374 (s), 1320 (s), 1307 (m), 1275 (s), 1183 (m), 1098 (s), 1077 (s), 1048 (m), 970 (s), 928 (m), 912 (s), 815 (m), 828 (w), 786 (w), 767 (m), 757 (m), 731 (m), 705 (w), 662 (m), 648 (m), 638 (m), 602 (m), 568 (m), 513 (w), 481 (w), 468 (m), 454 (m), 447  $\text{cm}^{-1}$  (w).

### 4.3.4 Synthese der Diboranyl-Phosphonium-Verbindungen und Derivate

#### Synthese von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



In einem Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.180 g (0.60 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  und 0.171 g (0.61 mmol)  $\text{PCy}_3$  in 10 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.312 g (0.61 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , in 2 ml abs. Toluol gelöst, zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein braunes Öl, das nach dem Entfernen der überstehenden Toluolphase 5 x mit je 1 ml abs. Toluol und 5 x mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die entstehenden Kristalle werden von der Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.433 g (0.40 mmol), 66 % der Theorie, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 3.40\text{--}3.01$  (m, 16 H, N- $\text{CH}_2$ ), 2.09 (q,  $^2J_{\text{PH}} = 11$  Hz, 3 H, P- $\text{CH}$ ), 2.12-1.92 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.22 ppm (m, 14 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -2.48$  (bs, 2 B, BH, BP),  $-25.46$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 91$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 157.20$  ( $\text{C}_q$ ), 46.82 (N- $\text{CH}_2$ ), 46.58 (N- $\text{CH}_2$ ), 45.15 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.24 (N- $\text{CH}_2$ ), 32.02 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 28$  Hz, P- $\text{CH}$ ), 28.03 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 27.14 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 25.79 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 0.7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 22.27 ( $\text{CH}_2$ ), 21.87 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -133.97$  (d, 6 F, *o*-F),  $-164.78$  (t, 3 F, *p*-F),  $-167.66$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (161.88 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 5.64$  ppm (bs, 1 P, BP).

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 3.49\text{-}3.08$  (m, 16 H, N- $\text{CH}_2$ ), 2.18 (q,  $^2J_{\text{PH}} = 12$  Hz, 3 H, P- $\text{CH}$ ), 1.94-1.81 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.27 ppm (m, 14 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -1.52$  (bs, 2 B, BH, BP),  $-25.47$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 93$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 158.37$  ( $\text{C}_q$ ), 47.66 (N- $\text{CH}_2$ ), 47.45 (N- $\text{CH}_2$ ), 46.23 (N- $\text{CH}_2$ ), 45.37 (N- $\text{CH}_2$ ), 33.10 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 28$  Hz, P- $\text{CH}$ ), 29.06 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 28.13 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 26.80 ( $\text{CH}_2$ ), 23.29 ( $\text{CH}_2$ ), 22.94 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -133.39$  (d, 6 F, *o-F*),  $-166.47$  (t, 3 F, *p-F*),  $-168.92$  ppm (m, 6 F, *m-F*).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (161.88 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 5.81$  ppm (bs, 1 P, BP).

**Massenspektrum** ( $\text{ESI}^+$ ):

$m/z = 299.5$  (88 %)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_6]^+$ , 579.2 (100 %),  $[\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_6\text{P}]^+$ .

**Massenspektrum** ( $\text{ESI}^-$ ):

$m/z = 513.1$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{50}\text{H}_{59}\text{B}_3\text{F}_{15}\text{N}_6\text{P}$ , MW: 1092.43 g mol $^{-1}$ , %):

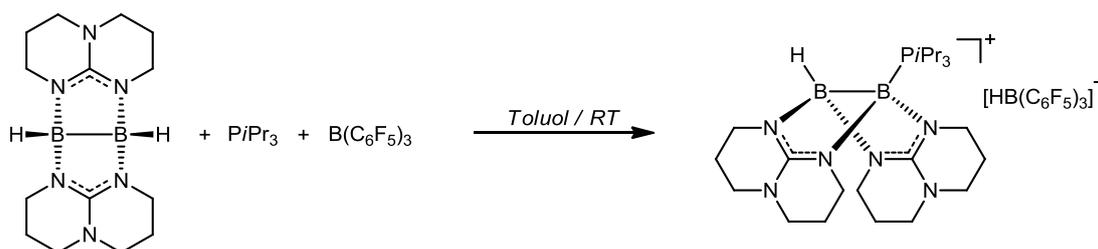
ber.: C: 54.97      H: 5.44      N: 7.69

gef.: C: 54.04      H: 5.39      N: 8.09

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2934$  (m, C-H val.), 2855 (m, C-H val.), 2358 (m, B-H val.), 1640 (m), 1601 (s), 1588 (s), 1556 (s), 1508 (s), 1464 (s), 1395 (m), 1370 (m), 1321 (m), 1272 (m), 1224 (m), 1183 (w), 1097 (m), 1046 (w), 996 (w), 971 (s), 936 (w), 907 (w), 844 (w), 734 (w), 720 (w), 648 (w), 599 (w), 567 (w), 509 (w), 477 (w), 465 cm $^{-1}$  (w).

### Synthese von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PiPr}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



In einem Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.207 g (0.69 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  und 0.110 g (0.69 mmol)  $\text{PiPr}_3$  in 8 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.360 g (0.70 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , in 2 ml abs. Toluol gelöst, zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein braunes Öl, das nach dem Entfernen der überstehenden Toluolphase 5 x mit je 1 ml abs. Toluol und 5 x mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Der erhaltene Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.369 g (0.38 mmol), 55 % der Theorie, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 3.28\text{--}3.02$  (m, 16 H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ),  $2.43\text{--}2.33$  (m, 3 H,  $\text{CH-P}$ ),  $1.94\text{--}1.77$  (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.20$  ppm (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 13.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -1.84$  (bs, 1 B),  $-3.40$  (bs, 1 B),  $-25.44$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 91$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 157.34$  ( $\text{C}_q$ ),  $157.23$  ( $\text{C}_q$ ),  $46.79$  ( $\text{N-CH}_2$ ),  $46.57$  ( $\text{N-CH}_2$ ),  $45.18$  ( $\text{N-CH}_2$ ),  $44.16$  ( $\text{N-CH}_2$ ),  $22.18$  ( $\text{CH}_2$ ),  $21.75$  ( $\text{CH}_2$ ),  $21.36$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 29$  Hz, P-CH),  $17.79$  ppm (d,  $^2J_{\text{CP}} = 1.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -133.92$  (d, 6 F, *o-F*),  $-164.74$  (t, 3 F, *p-F*),  $-167.62$  ppm (m, 6 F, *m-F*).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (161.88 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 13.19$  ppm (m, 1 P, BP).

**Massenspektrum** (ESI<sup>+</sup>):

$m/z = 299.4$  (100 %)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_6]^+$ ,  $459.0$  (59 %)  $[\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_6\text{P}]^+$ .

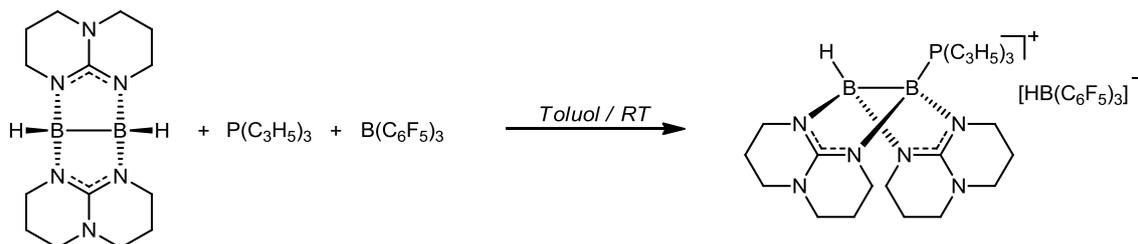
**Massenspektrum (ESI<sup>-</sup>):** $m/z = 513.0$  (100 %) [C<sub>18</sub>HBF<sub>15</sub>]<sup>-</sup>.**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):** $m/z = 459.36985$  (100 %), [C<sub>23</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>P]<sup>+</sup>.**Massenspektrum (ESI<sup>-</sup>):** $m/z = 512.99292$  (100 %) [C<sub>18</sub>HBF<sub>15</sub>]<sup>-</sup>.**Elementaranalyse** (C<sub>41</sub>H<sub>47</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>6</sub>P, MW: 972.23 g mol<sup>-1</sup>, %):

ber.: C: 50.65 H: 4.87 N: 8.64

gef.: C: 50.83 H: 4.76 N: 8.91

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 2966$  (m, C-H val.), 2863 (m, C-H val.), 2347 (m, B-H val.), 1896 (w), 1640 (m), 1601 (s), 1586 (s), 1555 (s), 1508 (s), 1465 (s), 1395 (m), 1369 (m), 1329 (m), 1320 (s), 1308 (m), 1270 (s), 1231 (m), 1224 (s), 1183 (m), 1097 (s), 1077 (m), 1047 (m), 995 (m), 968 (s), 933 (s), 906 (s), 865 (m), 846 (m), 830 (m), 767 (m), 757 (m), 740 (m), 731 (m), 723 (m), 681 (w), 662 (m), 639 (m), 603 (w), 581 (m), 568 (m), 536 (w), 528 (w), 521 (w), 481 (m), 468 (m), 456 (w), 447 (w), 429 cm<sup>-1</sup> (w).

### Synthese von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



In einem Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.256 g (0.85 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]_2$  und 0.131 g (0.85 mmol)  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$  in 8 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.445 g (0.87 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , in 2 ml abs. Toluol gelöst, zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein braunes Öl, das nach dem Entfernen der überstehenden Toluolphase 5 x mit je 1 ml abs. Toluol und 5 x mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.371 g (0.38 mmol), 45 % der Theorie, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 5.71\text{-}5.60$  (m, 3 H, CH),  $5.25\text{-}5.17$  (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.33\text{-}3.04$  (m, 16 H, N- $\text{CH}_2$ ), 2.59 (dd,  $^2J_{\text{PH}} = 11$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 6 H, P- $\text{CH}_2$ ), 1.89-1.81 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -2.27$  (bs, 1 B),  $-4.62$  (bs, 1 B),  $-25.43$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 91$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 157.21$  ( $\text{C}_q$ ), 127.47 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz, CH), 120.41 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 46.60 (N- $\text{CH}_2$ ), 46.38 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.72 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.05 (N- $\text{CH}_2$ ), 26.20 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 31$  Hz, P- $\text{CH}_2$ ), 22.05 ( $\text{CH}_2$ ), 21.77 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -133.91$  (d, 6 F, *o*-F),  $-164.64$  (t, 3 F, *p*-F),  $-167.56$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (161.88 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -5.76$  ppm (m, 1 P, BP).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup>):

$m/z = 453.32363$  (100 %),  $[\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_6\text{P}]^+$ .

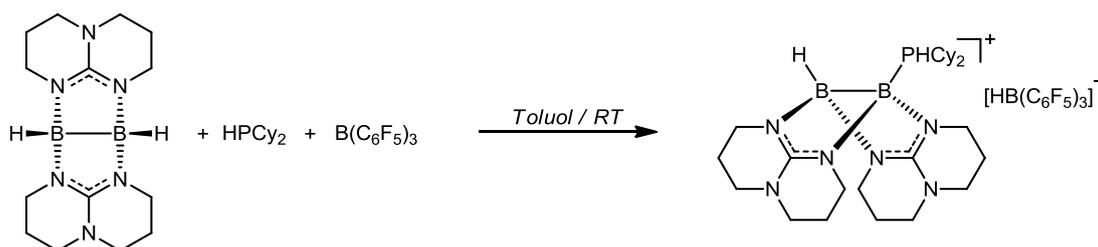
**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):** $m/z = 512.99292$  (100 %) [ $C_{18}HBF_{15}$ ]<sup>+</sup>.**Elementaranalyse (C<sub>41</sub>H<sub>41</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>6</sub>P, MW: 966.19 g mol<sup>-1</sup>, %):**

ber.: C: 50.97 H: 4.28 N: 8.70

gef.: C: 49.92 H: 4.10 N: 9.68

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):** $\tilde{\nu} = 3309$  (m, C-H val.), 3231 (m, C-H val.), 3170 (m, C-H val.), 3086 (m, C-H val.), 2964 (s, C-H val.), 2861 (s, C-H val.), 2374 (m, B-H val.), 2347 (m, B-H val.), 1896 (w), 1855 (w), 1654 (s), 1646 (s), 1641 (s), 1617 (s), 1602 (s), 1590 (s), 1559 (s), 1508 (s), 1466 (s), 1458 (s), 1400 (m), 1395 (m), 1369 (m), 1321 (m), 1263 (s), 1225 (m), 1183 (w), 1099 (s), 1046 (s), 997 (m), 967 (s), 935 (m), 911 (m), 841 (m), 800 (s), 766 (m), 757 (m), 731 (m), 721 (m), 708 (w), 689 (w), 661 (m), 647 (m), 602 (s), 583 (m), 567 (s), 536 (w), 481 (m), 467 (m), 458 (s), 447 cm<sup>-1</sup> (m).

### Synthese von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PHCy}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



In einem Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.318 g (1.06 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  und 0.210 g (1.06 mmol)  $\text{HPCy}_2$  in 8 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.553 g (1.08 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , in 2 ml abs. Toluol gelöst, zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein braunes Öl, das nach dem Entfernen der überstehenden Toluolphase 5 x mit je 1 ml abs. Toluol und 5 x mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.621 g (0.61 mmol), 58 % der Theorie, farbloser Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 4.41$  (dt,  $^1J_{\text{PH}} = 324$  Hz,  $J = 3.6$  Hz, 1 H, PH), 3.34-3.03 (m, 16 H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.99-1.68 (m, 22 H,  $\text{CH}_2$ , CH), 1.33-1.16 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -2.45$  (bs, 1 B),  $-6.29$  (bs, 1 B),  $-25.45$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 91$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 157.17$  ( $\text{C}_q$ ), 46.70 (N- $\text{CH}_2$ ), 46.50 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.14 (N- $\text{CH}_2$ ), 43.29 (N- $\text{CH}_2$ ), 43.26 (N- $\text{CH}_2$ ), 29.46 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 29.27 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 38$  Hz, CH), 28.75 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 26.59 ( $\text{CH}_2$ ), 26.48 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 0.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 25.39 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 22.11 ( $\text{CH}_2$ ), 21.93 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -133.95$  (d, 6 F, *o*-F),  $-164.75$  (t, 3 F, *p*-F),  $-167.64$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (161.88 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -11.51$  ppm (d,  $^1J_{\text{PH}} = 324$  Hz, 1 P, BP).

**Massenspektrum** (HR-ESI<sup>+</sup>):

$m/z = 497.38543$  (100 %),  $[\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_6\text{P}]^+$ .

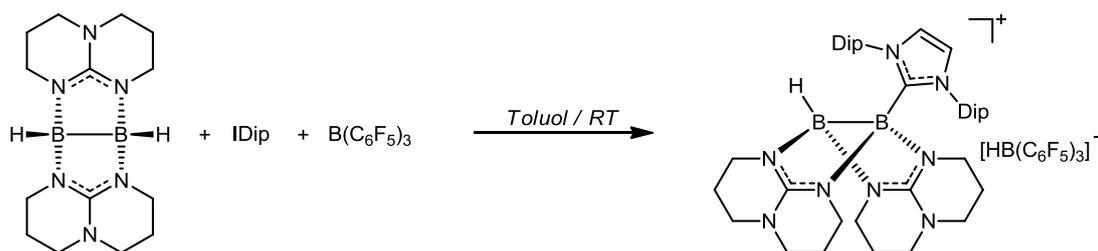
**Massenspektrum (HR-ESI<sup>-</sup>):** $m/z = 512.99292$  (100 %) [ $C_{18}HBF_{15}$ ]<sup>-</sup>.**Elementaranalyse** ( $C_{44}H_{49}B_3F_{15}N_6P$ , MW: 1010.28 g mol<sup>-1</sup>, %):

ber.: C: 52.31 H: 4.89 N: 8.32

gef.: C: 50.02 H: 4.68 N: 9.14

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 2936$  (m, C-H val.), 2858 (m, C-H val.), 2363 (m, B-H val.), 2347 (m, B-H val.), 1896 (w), 1640 (s), 1599 (s), 1586 (s), 1556 (s), 1508 (s), 1465 (s), 1402 (m), 1395 (m), 1370 (s), 1321 (s), 1273 (s), 1225 (s), 1185 (m), 1099 (s), 1076 (s), 1048 (s), 996 (m), 968 (s), 936 (s), 906 (m), 865 (m), 840 (m), 795 (m), 785 (m), 767 (m), 757 (m), 738 (m), 722 (m), 661 (m), 646 (m), 600 (m), 583 (w), 568 (m), 526 (w), 511 (w), 481 (m), 467 (m), 458 (m), 447 (w), 430 cm<sup>-1</sup> (w).

### Synthese von $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-IDip}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



In einem Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.090 g (0.30 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  und 0.121 g (0.31 mmol) IDip in 6 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.159 g (0.31 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , in 2 ml abs. Toluol gelöst, zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Es bilden sich geringe Mengen eines braunen Öls. Die überstehende Toluolphase wird entnommen und der Rückstand verworfen. Die Toluollösung wird mit 8 ml *n*-Pentan bis zur vollständigen Bildung eines gelben Öls versetzt. Die überstehende Lösungsmittelphase wird entnommen, der Rückstand 5 x mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein aufschäumender farbloser Feststoff. Die Verbindung konnte nicht analysenrein hergestellt werden. Geringe Spuren an  $(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B} \leftarrow \text{IDip}$  sind in den NMR-Spektren zu erkennen.

**Ausbeute:** 0.195 g (0.16 mmol), 54 % der Theorie, farbloser Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -2.58$  (bs, 2 B, BH, BP),  $-25.47$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 92$  Hz, 1 B, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 157.02$  ( $\text{C}_q$ ), 135.26 ( $\text{C}_q$ ), 129.92 (CH), 124.79 (CH), 46.47 (N- $\text{CH}_2$ ), 46.25 (N- $\text{CH}_2$ ), 43.93 (N- $\text{CH}_2$ ), 43.74 (N- $\text{CH}_2$ ), 21.55 ( $\text{CH}_2$ ), 21.10 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.27 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -133.99$  (d, 6 F, *o*-F),  $-164.81$  (t, 3 F, *p*-F),  $-167.67$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -2.15$  (bs, 2 B, BH, BP),  $-25.49$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 93$  Hz, 1 B, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 158.17$  ( $\text{C}_q$ ), 136.89 ( $\text{C}_q$ ), 130.76 (CH), 126.70 (CH), 47.33 (N- $\text{CH}_2$ ), 47.08 (N- $\text{CH}_2$ ), 45.02 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.84 (N- $\text{CH}_2$ ), 22.64 ( $\text{CH}_2$ ), 22.22 ( $\text{CH}_3$ ), 22.20 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -133.39$  (d, 6 F, *o*-F),  $-166.59$  (t, 3 F, *p*-F),  $-169.00$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):

$\delta = -2.60$  (bs, 2 B, BH, BP),  $-25.55$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 93$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):

$\delta = 159.32$  ( $\text{C}_q$ ),  $137.89$  ( $\text{C}_q$ ),  $131.97$  (CH),  $127.86$  (CH),  $48.44$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $48.22$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $46.07$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $45.90$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $23.71$  ( $\text{CH}_2$ ),  $23.43$  ( $\text{CH}_3$ ),  $23.24$  ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):

$\delta = -133.88$  (d, 6 F, *o*-F),  $-165.87$  (t, 3 F, *p*-F),  $-168.69$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**Massenspektrum** (HR-ESI $^+$ ):

$m/z = 687.52055$  (100 %)  $[\text{C}_{41}\text{H}_{61}\text{B}_2\text{N}_8]^+$ .

**Massenspektrum** (ESI $^+$ ):

$m/z = 299.56$  (32 %)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_6]^+$ ,  $687.44$  (100 %)  $[\text{C}_{41}\text{H}_{61}\text{B}_2\text{N}_8]^+$ .

**Massenspektrum** (ESI $^-$ ):

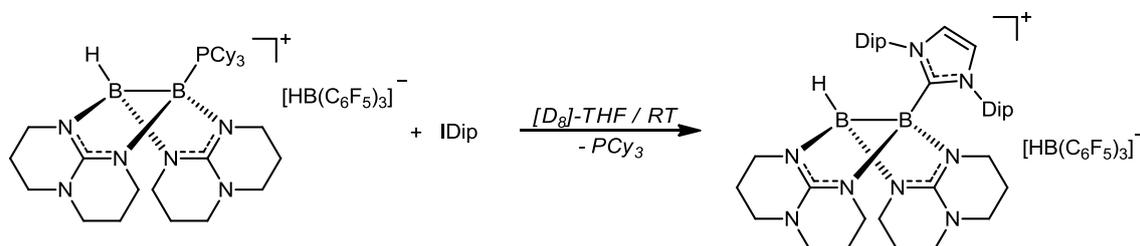
$m/z = 512.98$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2967$  (m, C-H val.),  $2937$  (m, C-H val.),  $2868$  (m, C-H val.),  $2367$  (w, B-H val.),  $2347$  (m, B-H val.),  $1640$  (m),  $1597$  (s),  $1582$  (s),  $1561$  (s),  $1508$  (s),  $1465$  (s),  $1404$  (m),  $1370$  (m),  $1321$  (m),  $1308$  (m),  $1273$  (m),  $1222$  (m),  $1182$  (w),  $1117$  (m),  $1098$  (s),  $1069$  (m),  $1044$  (m),  $968$  (s),  $928$  (m),  $908$  (m),  $868$  (w),  $852$  (w),  $820$  (w),  $802$  (m),  $786$  (w),  $763$  (m),  $735$  (m),  $707$  (w),  $691$  (w),  $668$  (w),  $662$  (w),  $651$  (w),  $637$  (w),  $602$  (w),  $578$  (w),  $568$  (w),  $552$  (w),  $537$   $\text{cm}^{-1}$  (w).

### 4.3.5 Basenaustauschreaktionen an $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

#### Basenaustausch mit IDip (NMR-Versuch)



In einem abschmelzbaren NMR-Röhrchen werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.033 g (0.03 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und 0.012 g (0.03 mmol) IDip abgewogen und mit 0.6 ml  $[\text{D}_8]\text{-THF}$  versetzt. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Röhrchen unter vermindertem Druck abgeschmolzen. Nach einer Reaktionszeit von 3 h kann das Ende der Reaktion anhand der vollständigen Umsetzung der Edukte in den NMR-Spektren beobachtet werden.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = -2.37$  (bs, 2 B, BH, BP),  $-25.48$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 91$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = 158.15$  ( $\text{C}_q$ ), 136.87 ( $\text{C}_q$ ), 130.77 (CH), 126.66 (CH), 47.32 (N- $\text{CH}_2$ ), 47.08 (N- $\text{CH}_2$ ), 45.01 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.83 (N- $\text{CH}_2$ ), 32.54 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 19$  Hz, P-CH,  $\text{PCy}_3$ ), 31.99 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ), 28.36 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ), 27.32 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ), 24.61 (CH), 23.49 ( $\text{CH}_3$ ), 22.63 ( $\text{CH}_2$ ), 22.18 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = -133.36$  (d, 6 F, *o*-F),  $-166.54$  (t, 3 F, *p*-F),  $-168.95$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.88 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

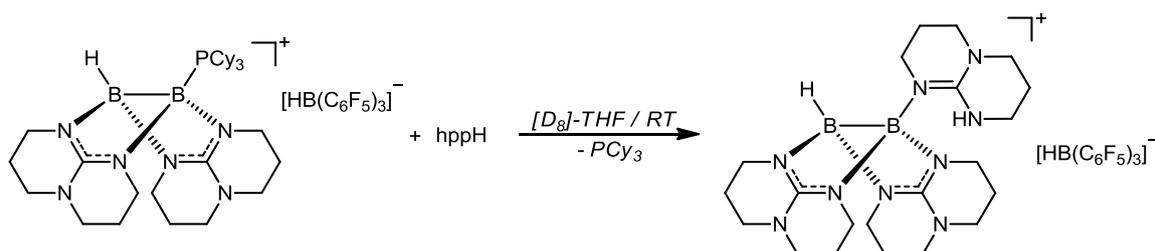
$\delta = 10.05$  ppm (s 1 P,  $\text{PCy}_3$ ).

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 299.56$  (32 %)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_6]^+$ , 389.56 (20 %)  $[\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_2]^+$ , 687.44 (100 %)  $[\text{C}_{41}\text{H}_{61}\text{B}_2\text{N}_8]^+$ .

**Massenspektrum (ESI<sup>-</sup>):**

$m/z = 512.98$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

**Basenaustausch mit hppH (NMR-Versuch)**

In einem abschmelzbaren NMR-Röhrchen werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.033 g (0.03 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  und 0.004 g (0.03 mmol) hppH abgewogen und mit 0.6 ml  $[\text{D}_8]$ -THF versetzt. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Röhrchen unter vermindertem Druck abgeschmolzen. Nach einer Reaktionszeit von 24 h kann das Ende der Reaktion anhand der vollständigen Umsetzung der Edukte in den NMR-Spektren beobachtet werden.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 0.91$  (bs, 1 B, BN),  $-4.54$  (bs, 1 B, BH),  $-25.46$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 93$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 158.34$  ( $\text{C}_q$ ),  $152.59$  ( $\text{C}_q$ ),  $48.12$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $48.10$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $47.75$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $47.52$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $45.27$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $42.42$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $41.84$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $39.42$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $32.51$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 19$  Hz, P-CH,  $\text{PCy}_3$ ),  $31.97$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ),  $28.35$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ),  $27.31$  ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ),  $23.33$  ( $\text{CH}_2$ ),  $23.08$  ( $\text{CH}_2$ ),  $22.80$  ( $\text{CH}_2$ ),  $22.11$  ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -133.42$  (d, 6 F, *o*-F),  $-166.52$  (t, 3 F, *p*-F),  $-168.92$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.88 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

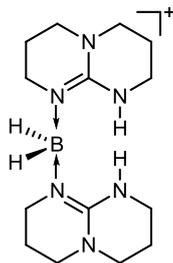
$\delta = 10.05$  ppm (s 1 P,  $\text{PCy}_3$ ).

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 299.43$  (25 %)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_6]^+$ ,  $438.21$  (100 %)  $[\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_9]^+$ .

**Massenspektrum (ESI<sup>-</sup>):**

$m/z = 513.11$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

**Identifiziertes Nebenprodukt:**

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

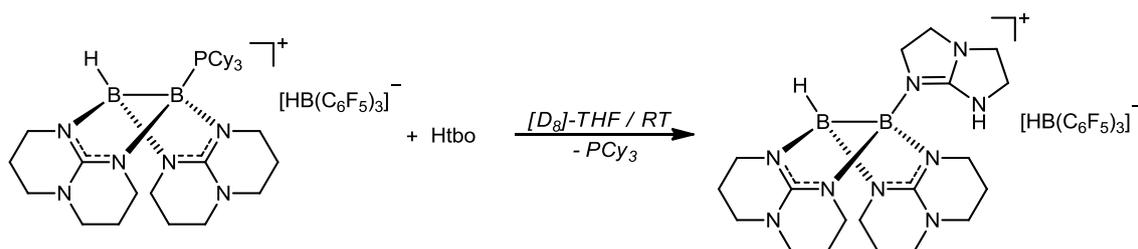
$\delta = -10.99$  ppm (t,  $^1J_{\text{BH}} = 100$  Hz, 1 B,  $\text{BH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 153.19$  ( $\text{C}_q$ ), 48.39 (N- $\text{CH}_2$ ), 48.33 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.69 (N- $\text{CH}_2$ ), 39.70 (N- $\text{CH}_2$ ), 22.38 ( $\text{CH}_2$ ), 22.16 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**Massenspektrum** ( $\text{ESI}^+$ ):

$m/z = 291.12$  (73 %)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{BN}_6]^+$ .

**Basenaustausch mit Htbo (NMR-Versuch)**

In einem abschmelzbaren NMR-Röhrchen werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.033 g (0.03 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  und 0.003 g (0.03 mmol) Htbo abgewogen und mit 0.6 ml  $[\text{D}_8]$ -THF versetzt. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Röhrchen unter vermindertem Druck abgeschmolzen. Nach einer Reaktionszeit von 24 h kann das Ende der Reaktion anhand der vollständigen Umsetzung der Edukte in den NMR-Spektren beobachtet werden.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -0.85$  (bs, 1 B, BN),  $-4.93$  (bs, 1 B, BH),  $-25.47$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 93$  Hz, 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 172.21$  ( $\text{C}_q$ ),  $157.97$  ( $\text{C}_q$ ),  $54.97$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $54.75$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $50.65$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $50.44$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $47.72$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $47.53$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $45.21$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $41.85$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $32.50$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 19$  Hz, P-CH,  $\text{PCy}_3$ ),  $31.97$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ),  $28.34$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ),  $27.31$  (d,  $^4J_{\text{CP}} = 0.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ),  $23.18$  ( $\text{CH}_2$ ),  $23.01$  ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -133.41$  (d, 6 F, *o*-F),  $-166.43$  (t, 3 F, *p*-F),  $-168.89$  ppm (m, 6 F, *m*-F).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.88 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

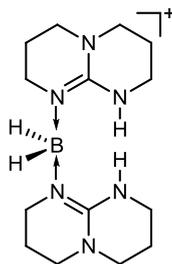
$\delta = 10.07$  ppm (s 1 P,  $\text{PCy}_3$ ).

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 410.28$  (15 %)  $[\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_9]^+$ .

**Massenspektrum (ESI<sup>-</sup>):**

$m/z = 513.11$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

**Identifiziertes Nebenprodukt:**

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = -10.96$  ppm (t,  $^1J_{\text{BH}} = 95$  Hz, 1 B,  $\text{BH}_2$ ).

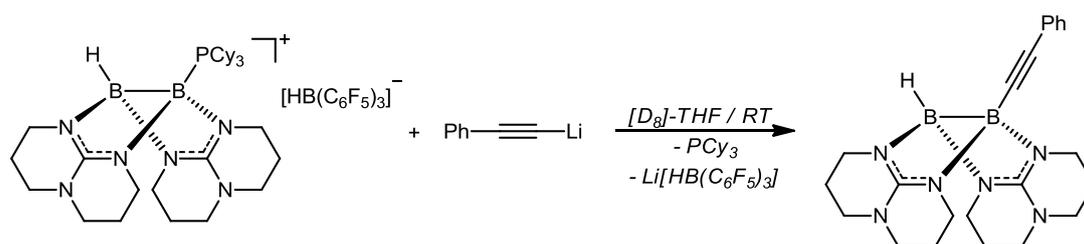
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]$ -THF):

$\delta = 153.06$  ( $\text{C}_q$ ), 48.34 (N- $\text{CH}_2$ ), 48.29 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.34 (N- $\text{CH}_2$ ), 39.50 (N- $\text{CH}_2$ ), 22.21 ( $\text{CH}_2$ ), 22.01 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**Massenspektrum** (ESI $^+$ ):

$m/z = 291.13$  (97 %)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{BN}_6]^+$ .

## Basenaustausch mit Li-Phenylacetylid



In einem abschmelzbaren NMR-Röhrchen werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.033 g (0.03 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  in 0.6 ml  $[\text{D}_8]\text{-THF}$  gelöst und 0.030 ml (0.03 mmol) einer Lithiumphenylacetylid-Lösung ( $1.0 \text{ mol l}^{-1}$  in THF) zugegeben. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Röhrchen unter vermindertem Druck abgeschmolzen. Nach einer Reaktionszeit von 12 h kann das Ende der Reaktion anhand der vollständigen Umsetzung der Edukte in den NMR-Spektren beobachtet werden.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = -0.06$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 87 \text{ Hz}$ , 1 B, BH),  $-1.75$  (bs, 1 B, BC),  $-25.49$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 93 \text{ Hz}$ , 1 B, BH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = 156.56$  ( $\text{C}_q$ ),  $132.55$  (CH),  $129.19$  (CH),  $128.93$  (CH),  $127.39$  (CH),  $126.32$  (CH),  $78.59$  ( $\text{C}_q$ ),  $66.13$  ( $\text{C}_q$ ),  $48.83$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $48.73$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $48.72$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $48.38$  (N- $\text{CH}_2$ ),  $32.50$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 19 \text{ Hz}$ , P-CH,  $\text{PCy}_3$ ),  $31.97$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ),  $28.34$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ),  $27.31$  (d,  $^4J_{\text{CP}} = 0.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ),  $24.87$  ( $\text{CH}_2$ ),  $24.66$  ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = -133.46$  (d, 6 F, *o-F*),  $-166.53$  (t, 3 F, *p-F*),  $-168.99$  ppm (m, 6 F, *m-F*).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (161.88 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = 10.04$  ppm (s 1 P,  $\text{PCy}_3$ ).

**Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ):**

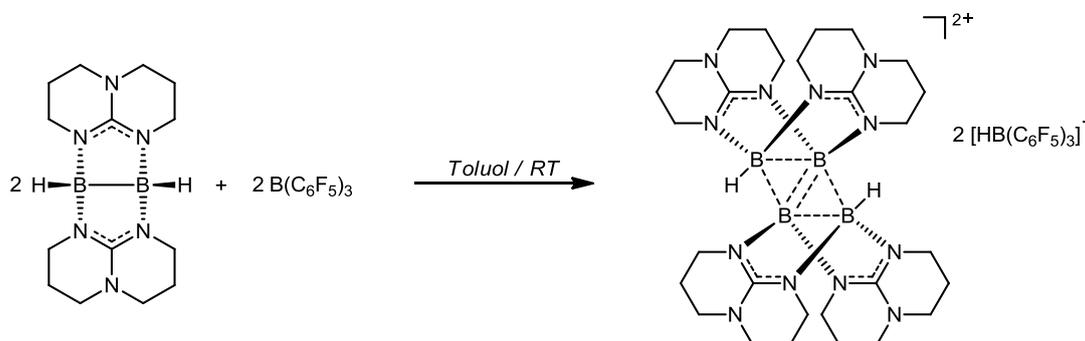
$m/z = 140.30$  (100 %)  $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$ ,  $401.39$  (60 %)  $[\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{N}_6]^+$ .

**Massenspektrum ( $\text{ESI}^-$ ):**

$m/z = 513.08$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

### 4.3.6 Synthese der Tetraborane

#### Synthese von $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$



In einem Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.186 g (0.62 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  in 10 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rühren wird langsam 0.347 g (0.68 mmol)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , in 2 ml abs. Toluol gelöst, zugegeben und für 1 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein braunes Öl, das nach dem Entfernen der überstehenden Toluolphase 3 x mit je 2 ml abs. Toluol und 3 x mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Das restliche Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die entstehenden Kristalle werden von der Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.39 g (0.24 mmol), 78 % der Theorie, farbloser Feststoff.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 3.59$  (s, 2 H, BH), 3.37-3.10 (m, 32 H, N- $\text{CH}_2$ ), 2.02-1.91 (m, 8 H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.89-1.75 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.30 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 17.56$  (s, 2 B, B),  $-8.51$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 84$  Hz, 2 B, BH),  $-25.43$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 90$  Hz, 2 B, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = 155.53$  ( $\text{C}_q$ ), 128.62 (*o*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 127.81 (*p*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 124.88 (*m*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 47.08 (N- $\text{CH}_2$ ), 46.20 (N- $\text{CH}_2$ ), 44.44 (N- $\text{CH}_2$ ), 42.56 (N- $\text{CH}_2$ ), 21.75 ( $\text{CH}_2$ ), 21.18 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.27 MHz,  $[\text{D}_2]$ -DCM):

$\delta = -133.93$  (d, 12 F, *o*-F),  $-164.53$  (t, 6 F, *p*-F),  $-167.53$  ppm (m, 12 F, *m*-F).

**$^1\text{H-NMR}$**  (399.89 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = 3.50\text{-}3.19$  (m, 32 H,  $\text{N-CH}_2$ ),  $2.03\text{-}1.82$  ppm (m, 16 H,  $\text{N-CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.30 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = 17.60$  (s, 2 B, *B*),  $-8.54$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 76$  Hz, 2 B, *BH*),  $-25.46$  ppm (d,  $^1J_{\text{BH}} = 88$  Hz, 2 B, *BH*).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.55 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = 156.67$  ( $\text{C}_q$ ),  $48.00$  ( $\text{N-CH}_2$ ),  $47.11$  ( $\text{N-CH}_2$ ),  $45.50$  ( $\text{N-CH}_2$ ),  $43.69$  ( $\text{N-CH}_2$ ),  $22.92$  ( $\text{CH}_2$ ),  $22.29$  ppm ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.27 MHz,  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):

$\delta = -133.49$  (d, 12 F, *o-F*),  $-166.17$  (t, 6 F, *p-F*),  $-168.75$  ppm (m, 12 F, *m-F*).

**Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ):**

$m/z = 299.2$  (26 %)  $[\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{B}_4\text{N}_{12}]^{2+}$ ,  $1111.5$  (100 %)  $[\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{B}_5\text{F}_{15}\text{N}_{12}]^+$ .

**Massenspektrum ( $\text{ESI}^-$ ):**

$m/z = 513.0$  (100 %)  $[\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}]^-$ .

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{B}_6\text{F}_{30}\text{N}_{12}$ , MW:  $1624.00$  g mol $^{-1}$ , %):

ber.: C: 47.33      H: 3.23      N: 10.35

gef.: C: 47.67      H: 3.41      N: 10.36

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2968$  (m, C-H val.),  $2871$  (m, C-H val.),  $2396$  (m, B-H val.),  $2224$  (w),  $2026$  (w),  $1609$  (s, C=N val.),  $1569$  (s, C=N val.),  $1509$  (s),  $1462$  (s),  $1403$  (m),  $1373$  (m),  $1323$  (s),  $1273$  (s),  $1236$  (s),  $1187$  (m),  $1104$  (s),  $1069$  (s),  $1059$  (s),  $1047$  (s),  $1020$  (w),  $966$  (s),  $914$  (m),  $868$  (w),  $833$  (m),  $785$  (w),  $768$  (w),  $756$  (m),  $731$  (m),  $721$  (m),  $664$  (m),  $646$  (w),  $633$  (w),  $604$  (w),  $586$  (m),  $569$  (m),  $544$  (w),  $511$  (w),  $486$  (w),  $467$  (w),  $453$  cm $^{-1}$  (w).

## Deprotonierungsversuche an $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$

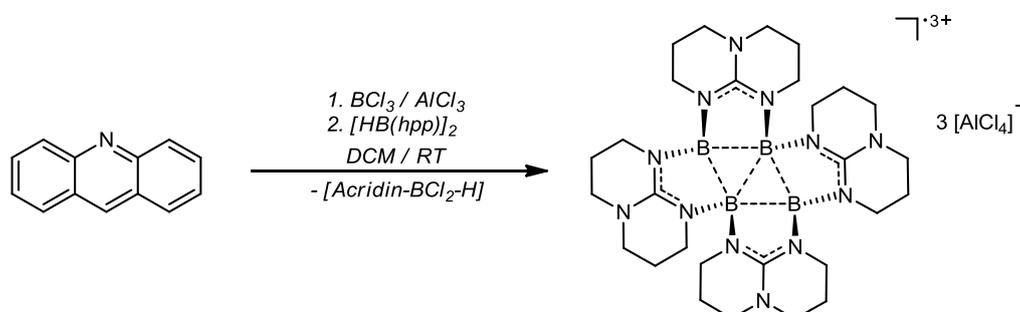
Die Deprotonierungsversuche an  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$  wurden alle im NMR-Maßstab durchgeführt. Für die Umsetzungen wurden folgende Basen verwendet:

- Pyridin
- *n*-Butyllithium (*n*-BuLi)
- Methyllithium (MeLi)
- Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (KHMDS)
- Kalium-*tert*-butanolat (KO*t*Bu)
- Natriummethanolat (NaOMe)
- Natriumhydrid (NaH)
- Natriumborhydrid (NaBH<sub>4</sub>)

In einem abschmelzbaren NMR-Röhrchen werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.049 g (0.03 mmol)  $[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ , sowie die entsprechende Menge der jeweiligen Base abgewogen und mit 0.6 ml [D<sub>8</sub>]-THF versetzt. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das NMR-Röhrchen unter vermindertem Druck abgeschmolzen. Die Lösungen werden nach mehreren Zeitpunkten NMR-spektroskopisch untersucht.

## Synthese von $[B_4(hpp)_4][AlCl_4]_3$

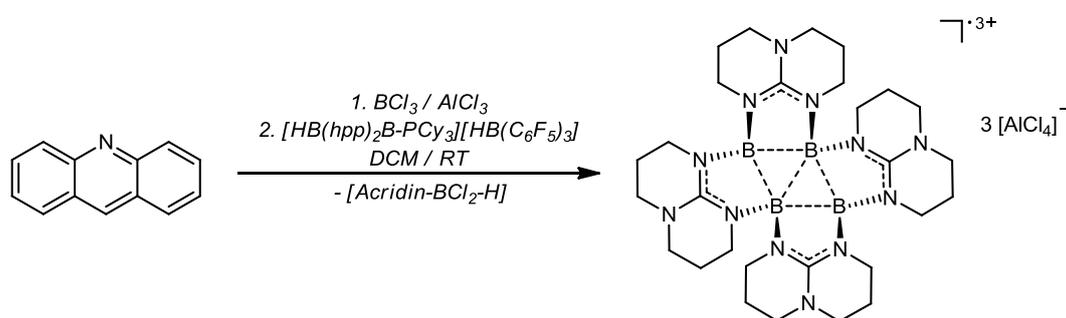
Synthese ausgehend von  $[HB(hpp)]_2$



In einem Schlenk Kolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.108 g (0.60 mmol) Acridin und 0.080 g (0.60 mmol)  $AlCl_3$  in 2 ml Dichlormethan vorgelegt. Unter Rühren werden 0.60 ml (0.60 mmol)  $BCl_3$ -Lösung ( $1.0 \text{ mol l}^{-1}$  in Dichlormethan) zugegeben und für 15 min bei RT gerührt, bis sich eine klare gelbe Lösung bildet. Unter Rühren werden 0.180 g (0.60 mmol)  $[HB(hpp)]_2$ , gelöst in 2 ml Dichlormethan, zugetropft. Bereits nach kurzer Zeit tritt eine intensive Rotfärbung der Lösung ein. Der Ansatz wird 12 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein roter Feststoff, der nach dem Entfernen der überstehenden Lösung 5 x mit je 1.5 ml Dichlormethan gewaschen wird. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Kristalle können direkt aus der Reaktionslösung bei  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

**Ausbeute:** 0.124 g (0.12 mmol), 60 % der Theorie (bezogen auf  $[AlCl_4]^-$ ), roter Feststoff.

Synthese ausgehend von  $[HB(hpp)_2B-PCy_3][HB(C_6F_5)_3]$



In einem Schlenk Kolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 0.054 g (0.30 mmol) Acridin und 0.040 g (0.30 mmol)  $AlCl_3$  in 2 ml Dichlormethan vorgelegt. Unter Rühren werden 0.30 ml (0.30 mmol)  $BCl_3$ -Lösung ( $1.0 \text{ mol l}^{-1}$  in Dichlormethan) zugegeben und für 15 min bei RT gerührt, bis sich eine klare gelbe Lösung bildet. Unter Rühren werden 0.219 g

(0.20 mmol)  $[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B}-\text{PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  gelöst in 2 ml Dichlormethan zugetropft. Der Ansatz wird 24 h bei RT gerührt. Es bildet sich ein roter Feststoff, der nach dem Entfernen der überstehenden Lösung 5 x mit je 1.5 ml Dichlormethan gewaschen wird. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Kristalle können direkt aus der Reaktionslösung bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

**Ausbeute:** 0.038 g (0.03 mmol), 35 % der Theorie (bezogen auf  $[\text{AlCl}_4]^-$ ), roter Feststoff.

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Al}_3\text{B}_4\text{Cl}_{12}\text{N}_{12}$ , MW:  $1102.39\text{ g mol}^{-1}$ , %):

ber.: C: 30.51      H: 4.39      N: 15.25

gef.: C: 30.99      H: 4.63      N: 15.04

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2965$  (w, C-H val.),  $2881$  (w, C-H val.),  $1636$  (m),  $1558$  (w),  $1521$  (m),  $1508$  (m),  $1449$  (m),  $1443$  (m),  $1405$  (m),  $1391$  (m),  $1361$  (w),  $1324$  (m),  $1283$  (w),  $1262$  (w),  $1235$  (w),  $1204$  (w),  $1134$  (w),  $1116$  (w),  $1069$  (m),  $1022$  (w),  $960$  (w),  $942$  (w),  $904$  (w),  $864$  (w),  $799$  (m),  $746$  (w),  $726$  (w),  $718$  (w),  $697$  (w),  $675$  (w),  $606$  (w),  $588$  (w),  $491\text{ cm}^{-1}$  (s).



LITERATURVERZEICHNIS

---

- [1] F. Jones, *J. Chem. Soc., Trans.* **1879**, 35, 41–42.
- [2] F. Jones, R. L. Taylor, *J. Chem. Soc., Trans.* **1881**, 39, 213–219.
- [3] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3539–3568.
- [4] A. Stock, K. Kriederici, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 1959–1971.
- [5] a) A. Stock, K. Kriederici, O. Preiss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 3353–3365; b) A. Stock, E. Kuss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 789–808; c) A. Stock, W. Siecke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 562–575.
- [6] H. J. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 199–204.
- [7] H. J. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 205–209.
- [8] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41, 868–934.
- [9] G. Süß-Fink, *Chemie in unserer Zeit*, **1986**, 20, 90–100.
- [10] a) R. P. Bell, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.* **1945**, 183A, 357–374; b) W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1947**, 15, 614; c) W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 894–902.
- [11] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1970**, A26, 196–207.
- [12] R. S. Mullikan, *Phys. Rev.* **1932**, 41, 49–71.
- [13] R. S. Mullikan, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 375–378.
- [14] a) W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 985–988; b) W. H. Eberhardt, B. Crawford Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 989–1001; c) R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 212–217.
- [15] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 685–696.
- [16] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, 196, 1047–1055.
- [17] K. Hedberg, M. E. Jones, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3538–3539.
- [18] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3539–3539.
- [19] M. E. Jones, K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4116–4116.
- [20] C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4116–4117.
- [21] J. S. Kasper, C. M. Lucht, D. Harker, *Acta Cryst.* **1950**, 3, 436–455.

- [22] a) R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210–214; b) R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1974–1978; c) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446–452; d) K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792–793; e) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [23] L. A. Curtiss, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4314–4319.
- [24] B. Ruscic, 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] D. D. Danielson, J. V. Patton, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6484–6487.
- [27] R. R. Ryan, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4986–4995.
- [28] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2–12.
- [29] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643–657.
- [30] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266.
- [31] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298.
- [32] G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5809–5809.
- [33] G. Urry, H. I. Schlesinger, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 396–400.
- [34] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 172–173.
- [35] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 547–550.
- [36] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [37] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejckikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.
- [38] C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666–1668; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772–1774.
- [39] a) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; b) J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352–9355; c) E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294; d) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1–5.
- [40] a) D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602–1605; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1634–1637; b) J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321; c) Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19989–19992.
- [41] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.
- [42] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824.
- [43] H. Braunschweig, R. Bertermann, P. Brenner, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11828–11837.
- [44] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. Oscar, D. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.

- [45] H. Braunschweig, C. Cales, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706*, 144–145.
- [46] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361.
- [47] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1415–1417.
- [48] L. Xu, Q. Li, R. B. King, H. F. Schaefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 5084–5087.
- [49] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [50] a) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; b) H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6070–6072; c) S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9707–9710.
- [51] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [52] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136–1137.
- [53] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1137–1138.
- [54] a) R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3955–3962; b) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878–879; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; c) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [55] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308.
- [56] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870–871; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904.
- [57] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717.
- [58] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.
- [59] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076.
- [60] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [61] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937.
- [62] Y. Wang, B. Quillian, P. Wie, 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.
- [63] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [64] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [65] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. A. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.
- [66] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525.
- [67] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073.
- [68] A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032.
- [69] H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7208–7220.
- [70] F. Hirota, K. Miyata, S. Shibata, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1989**, *201*, 99–111.

- [71] R. E. McCoy, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2061–2065.
- [72] H. Anane, S. El Houssame, A. El Guerraze, A. Guermoune, A. Boutalib, A. Jarid, I. Nebot-Gil, F. Tomás, *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, *6*, 400–403.
- [73] S. Iwata, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7563–7575.
- [74] S. Yamabe, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4458–4465.
- [75] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81.
- [76] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–329.
- [77] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [78] a) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881; b) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074; c) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092; d) P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654–7657; e) H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966–5968; f) V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117–14119; g) S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476–3477; h) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53.
- [79] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469–2472.
- [80] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402–1405; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444–1447.
- [81] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773.
- [82] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213–219.
- [83] G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 478–480.
- [84] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968–4971; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056–5059.
- [85] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396–8397.
- [86] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 4303–4305.
- [87] a) K. Krogh-Jespersen, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4301–4302; b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J.D. Dill, J.A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594; c) M. J. S. Dewar, M. L. McKlee, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1569–1581.
- [88] M. Bremer, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1147–1148.
- [89] M. Hildebrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 371–372; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 371–372.
- [90] H. Irngartinger, J. Hauck, W. Siebert, M. Hildebrand, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1621–1624.
- [91] A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1529–1532; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1600–1602.

- [92] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1526–1529; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597–1599.
- [93] C. Präsang, A. Młodzianowska, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, A. Berndt, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1175–1182.
- [94] J. A. J. Pardoe, N. C. Norman, P. L. Timms, S. Parsons, I. Mackie, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 571–573; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 591–593.
- [95] a) H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448–4457; b) H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 796–799; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 829–832; c) A. Köhn, H.-J. Himmel, B. Gaertner, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3909–3919.
- [96] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 3659–3676.
- [97] a) F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179–184; b) F. A. Cotton, N. E. Gruhn, J. Gu, P. Huang, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, L. O. Van Dorn, C. C. Wilkinson, *Science* **2002**, *298*, 1971–1974; c) M. H. Chisholm, J. Gallucci, C. M. Hadad, J. C. Huffman, P. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16040–16049; d) F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13280–13281.
- [98] a) F. A. Cotton, J. P. Donahue, N. E. Gruhn, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, D. J. Timmons, L. O. Van Dorn, D. Villagrán, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 201–213; b) F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3741–3745; c) J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, *Dalton Trans.* **2003**, 1218–1219; d) 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; e) J. L. Bear, Y. Li, B. Han, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1395–1398; f) F. A. Cotton, C. A. Murillo, J. H. Reibenspies, D. Villagrán, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8373–8378; g) R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. P. Donahue, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2581–2584; h) F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, C. A. Murillo, A. C. Stowe, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670–672; i) F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Chem. Commun.* **1999**, 1427–1428.
- [99] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12514–12527.
- [100] P. T. Brain, A. J. Downs, P. Maccallum, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. A. Forsyth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1195–1200.
- [101] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.
- [102] N. Schulenberg, M. Jäkel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4809–4819.
- [103] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharraya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9110–9113; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9270–9273.
- [104] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482–5493.
- [105] O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4774–4778.
- [106] S. C. Malhotra, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 862–865.
- [107] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649.
- [108] N. Schulenberg, *Dissertation* **2011**, Arbeitskreis Himmel, Universität Heidelberg.
- [109] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631.

- [110] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2657–2661.
- [111] S. A. Snow, M. Shimoi, C. D. Ostler, B. K. Thompson, G. Kodama, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 511–512.
- [112] M. Shimoi, K. Katoh, H. Tobita, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 814–817.
- [113] M. Hata, Y. Kawano, M. Shimoi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4482–4483.
- [114] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5277–5279.
- [115] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7395–7409.
- [116] O. Ciobanu, *Dissertation 2009*, Arbeitskreis Himmel, Universität Heidelberg.
- [117] M.J. S. Dewar, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2408–2410.
- [118] O. Ciobanu, A. Fuchs, M. Reinmuth, A. Lebkücher, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 543–550.
- [119] E. M. Holt, S. L. Holt, K. J. Watson, B. Olsen, *Cryst. Struct. Commun.* **1978**, *7*, 613–616.
- [120] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, J. Newton, N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 188–190.
- [121] J. R. Durig, Y. S. Li, L. A. Carreira, J. D. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2491–2496.
- [122] J. Schraml, M. Čapka, V. Blechta, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 544–547.
- [123] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163.
- [124] T. S. DeVries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282.
- [125] a) J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731; b) J. M. Farrell, R. T. Posaratnanathan, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2010–2015; c) P. Eisenberger, B. P. Bestvater, E. C. Keske, C. M. Crudden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2467–2471; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2497–2501.
- [126] a) L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 705–710; b) T. Matsumoto, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253; c) D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6650–6652; d) H. B. Mansaray, A. D. L. Rowe, N. Phillips, J. Niemeyer, M. Kelly, D. A. Addy, J. I. Bates, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12295–12297.
- [127] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547.
- [128] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542.
- [129] P. Wang, C. R. Vidal, *Chem. Phys.* **2002**, *280*, 309–329.
- [130] P. T. Brain, A. J. Downs, P. Maccallum, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. A. Forsyth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1195–1200.
- [131] J. Horn, unveröffentlichte Ergebnisse **2013**, Arbeitskreis Himmel, Universität Heidelberg.
- [132] C. S. Johnson, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256.
- [133] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520–554; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560.
- [134] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549–560.
- [135] R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. D. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3199–3202; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3281–3284.

- [136] W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, A. Sawaryn, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5732–5737.
- [137] M. Kameda, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2288–2292.
- [138] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, *Science* **2015**, *350*, 1513–1516.
- [139] H. Sachdev, *Science*, **2015**, *350*, 1468–1469.
- [140] R. D. Dewhurst, R. Claessen, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4866–4868; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4948–4950.
- [141] J. R. Salvador, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1929–1932.
- [142] M. M. Balakrishnarajan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13119–13131.
- [143] E. R. Clark, A. Del Grosso, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2462–2466.
- [144] E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6712–6717.
- [145] J. Casanova, M. Geisel, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2783–2787.
- [146] T. Beringhelli, D. Maggioni, G. D’Alfonso, *Organometallics* **2001**, *20*, 4927–4938.
- [147] G. J. P. Britovsek, J. Ugolotti, A. J. P. White, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1685–1691.
- [148] A. Sundararaman, F. Jaekle, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 134–142.
- [149] R. J. Thompson, J. C. Davis Jr., *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1464–1467.
- [150] D. E. Young, G. E. McAchran, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4390–4396.
- [151] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049–1067.
- [152] N. R. Smyrl, G. Mamantov, L. E. McCurry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1489–1492.
- [153] W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Záliš, J. A. Maguire, W. N. Lipsomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082–5091; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5184–5193.
- [154] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360–7363; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7488–7491.
- [155] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235–4236.
- [156] T. Kushida, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2013**, *32*, 6654–6657.
- [157] a) J. S. Lewis, A. Kaczmarczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1068–1069; b) F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1271–1281; c) V. Lorenzen, W. Pretz, F. Baumann, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4011–4014; d) H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, W. Kaim, U. Wedig, W. Höhle, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1638–1646.
- [158] a) M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4220–4223; b) M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781–4793; c) M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1299–1305.
- [159] M. C. R. Symons, S. P. Mishra, D. Tiwary, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 111–112.
- [160] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839.
- [161] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801.

- [162] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366–369.
- [163] S. X. Tian, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5471–5480.
- [164] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351–8354.
- [165] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5493–5500.
- [166] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput Mol Sci* **2013**, *4*, 91–100.
- [167] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [168] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1998**, *294*, 143–152.
- [169] a) P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. (London) A* **1929**, *123*, 714–733; b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; e) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [170] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [171] G. A. Zhurko, *ChemCraft* software, Version 1.7, <http://www.chemcraftprog.com> **2013**.
- [172] T. Lu, *Multiwfn*, Version 2.6.1, <http://www.multiwfn.codeplex.com/releases/view/97295>.
- [173] *DENZO-SMN* Data processing software, Nonius **1998**, <http://www.nonus.nl>.
- [174] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [175] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA*, **1994**.
- [176] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [177] *Diamond*, Version 3.2, <http://www.crystalimpact.com/diamond/>.

# 6

## ANHANG

---

*In diesem Kapitel werden die, im Rahmen dieser Arbeit, verwendeten Abkürzungen und Symbole erläutert, sowie spektroskopische und strukturelle Parameter der synthetisierten Verbindungen in tabellarischer Form gegenübergestellt. Desweiteren werden die Strukturdaten der, durch Einkristallstrukturanalyse erhaltenen, Verbindungen aufgezeigt.*

### **Inhalt des Kapitels**

---

6.1	Abkürzungsverzeichnis	208
6.2	Symbolverzeichnis	209
6.3	Verbindungsverzeichnis	210
6.4	Kristallstrukturdaten	213
6.5	Spektroskopische Daten	217
6.6	Strukturelle Parameter	218

---

## 6.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
abs.	absolut	IR	Infrarot
Ar	Aryl-Gruppe	<i>It</i> Bu	1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	Kat.	Katalysator
Bu	Butyl-Gruppe	KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
CAAC	Cyclisches Alkyl(amino)carben	LB	Lewis-Base
Cat	Catechol	LS	Lewis-Säure
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
cod	Cyclooctadien	<i>m</i> -	<i>meta</i> -
COSY	Correlated Spectroscopy	Me	Methyl-Gruppe
Cp	Cyclopentadienyl-Gruppe	MeCN	Acetonitril
CSD	Cambridge Structural Database	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppe
Cy	Cyclohexyl-Gruppe	MO	Molekülorbital
2D	Zweidimensional	MS	Massenspektrometrie
DCM	Dichlormethan	<i>n</i> -	<i>n</i> - (lineare Alkylgruppe)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	Naph	Naphtyl-Gruppe
DFT	Dichtefunktionaltheorie	NBO	Natural Bond Orbitals
Dip	Diisopropylphenyl-Gruppe	NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
DMF	Dimethylformamid	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
dmpm	Bis(dimethylphosphino)methan	NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
DMSO	Dimethylsulfoxid	<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
DOSY	Diffusion ordered spectroscopy	OLED	organische lichtemittierende Diode
dtbpm	Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)methan	OMe	Methoxy-Gruppe
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl-Gruppe	OTf <sup>-</sup>	Trifluormethansulfonat
Eq.	Äquivalente	<i>p</i> -	<i>para</i> -
ESI	Electrospray ionisation	Ph	Phenyl-Gruppe
ESR	Elektronen Spin Resonanz	Pin	Pinakol
Et	Ethyl-Gruppe	Pr	Propyl-Gruppe
FLP	Frustriertes Lewis-Paar	PSE	Periodensystem der Elemente
GE	Gerüstelektronen	Pyr	Pyridin
HIA	Hydridionenaffinität	R	Rest
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	RF	Rückfluss
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	RT	Raumtemperatur
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- <i>a</i> ]pyrimidin	SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
HR	high resolution	<i>t</i> -	<i>tertiär</i> -
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence	TD-DFT	Time Dependent Density Functional Theory
Htbn	1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en	THF	Tetrahydrofuran
Htbo	1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en	TMP	Tetramethylpiperidin
<i>i</i> -	<i>iso</i> -	UV/Vis	Ultraviolett/Visible
IDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden	pz	Pyrazolyl
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden	Val	Valenz

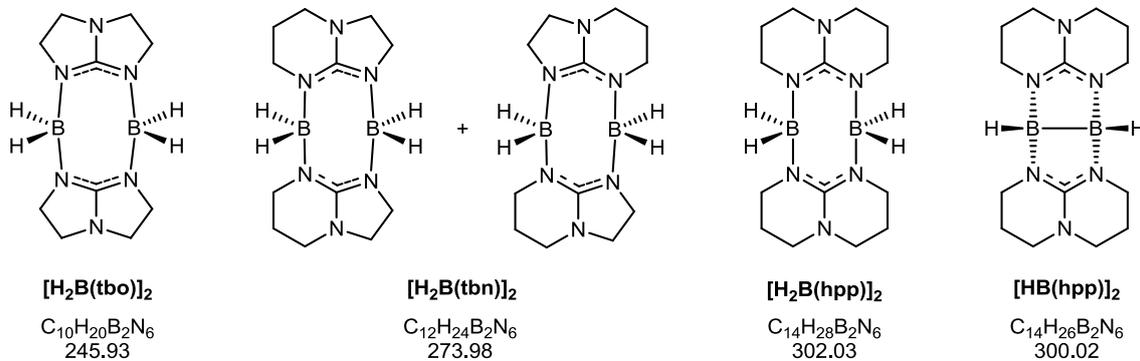
## 6.2 Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit	Bezeichnung
$\alpha$	Winkel	°	Grad
$d$	Bindungsabstand	Å	Ångström
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Quadratmeter pro Sekunde
$D^0$	Standardbindungsdissoziationsenergie	$\text{kJ mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
$\delta$	Chemische Verschiebung im NMR	ppm	parts per million
$E$	Energie	kJ	Kilojoule
$E_A$	Elektronenaffinität	eV	Elektronenvolt
$g$	Lande-Faktor	–/–	–/–
$\Delta_r G^0$	Freie Standardreaktionsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
$\Delta_r H^0$	Standardreaktionsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
$I$	Kernspin	–/–	–/–
$J$	Kopplungskonstante im NMR	Hz	Hertz
$\lambda$	Wellenlänge	nm	Nanometer
$m$	Masse	g	Gramm
$m/z$	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis in der Massenspektrometrie	$\text{kg C}^{-1}$	Kilogramm pro Coulomb <sup>a)</sup>
$n$	Stoffmenge	mol	Mol
$p$	Druck	mbar	Millibar
$r$	Radius	m	Meter
$t$	Zeit	min	Minute(n)
		h	Stunde(n)
		d	Tag(e)
$T$	Temperatur	K	Kelvin
		°C	Grad Celsius
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl im IR	$\text{cm}^{-1}$	Schwingungen pro Zentimeter
$V$	Volumen	ml	Milliliter

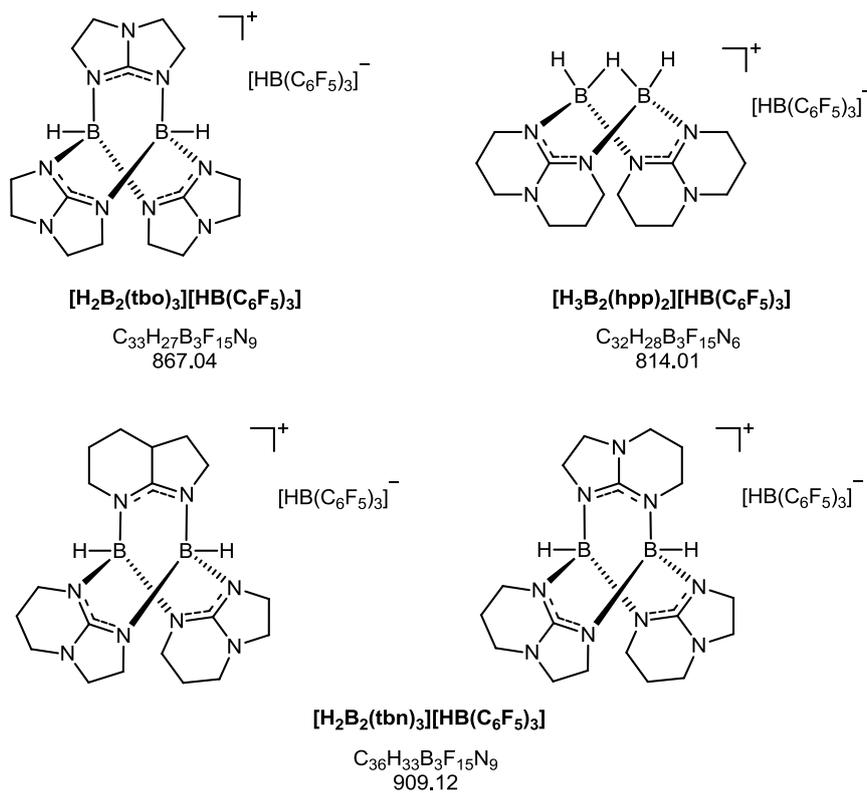
<sup>a)</sup> Die SI-Einheit des Masse-zu-Ladungs-Verhältnis wird in der Massenspektrometrie nicht verwendet. Der Abszissenwert wird in den Massenspektren standardmäßig einheitenlos angegeben.

## 6.3 Verbindungsverzeichnis

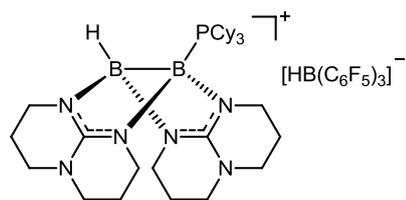
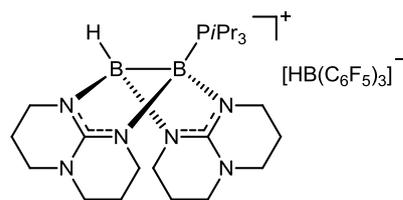
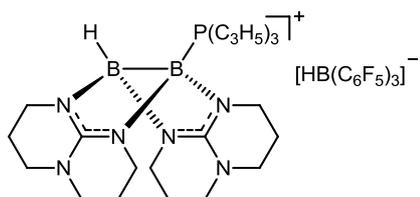
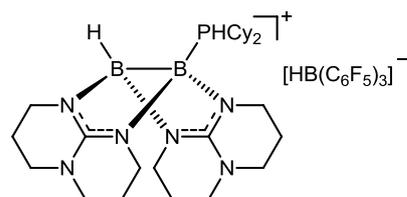
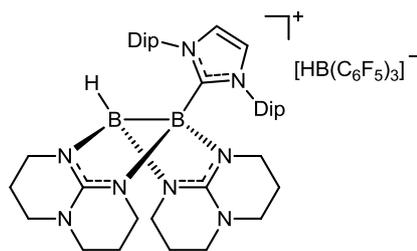
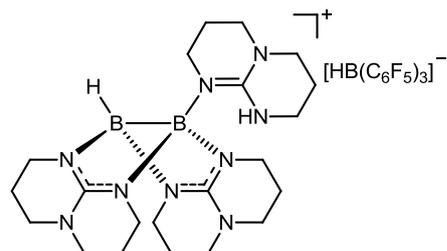
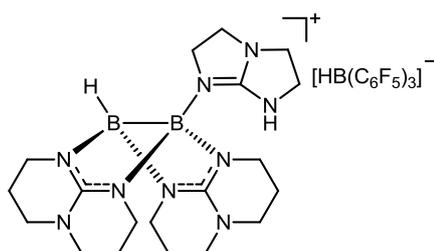
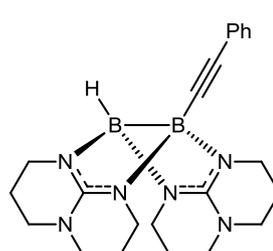
### Diboran(6)-- und Diboran(4)-Verbindungen



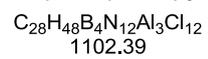
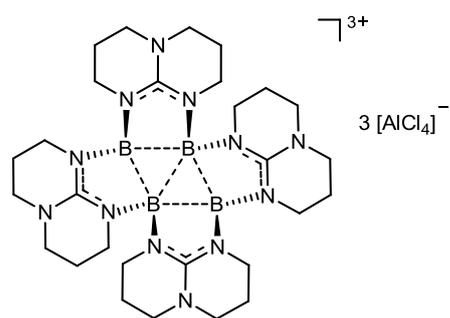
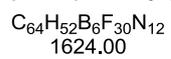
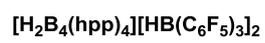
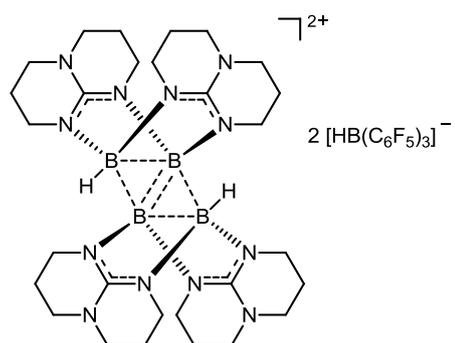
### Kationische Diborane



## Diboranyl-Phosphonium-Verbindungen und Derivate

**[HB(hpp)<sub>2</sub>B-PCy<sub>3</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]**C<sub>50</sub>H<sub>59</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>6</sub>P  
1092.43**[HB(hpp)<sub>2</sub>B-PiPr<sub>3</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]**C<sub>41</sub>H<sub>47</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>6</sub>P  
972.23**[HB(hpp)<sub>2</sub>B-P(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]**C<sub>41</sub>H<sub>41</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>6</sub>P  
966.19**[HB(hpp)<sub>2</sub>B-PHCy<sub>2</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]**C<sub>44</sub>H<sub>49</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>6</sub>P  
1010.28**[HB(hpp)<sub>2</sub>B-IDip][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]**C<sub>59</sub>H<sub>62</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>8</sub>  
1200.59**[HB(hpp)<sub>2</sub>B-hppH][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]**C<sub>39</sub>H<sub>39</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>9</sub>  
951.20**[HB(hpp)<sub>2</sub>B-Htbo][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]**C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>9</sub>  
923.14**[HB(hpp)<sub>2</sub>B-C≡C-Ph]**C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>  
400.14

## Tetraborane



## 6.4 Kristallstrukturdaten

	[H <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (tbo) <sub>3</sub> ][HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	[HB(hpp) <sub>2</sub> B-PCy <sub>3</sub> ][HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]
CSD-Nummer	989693	1411406
Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>27</sub> B <sub>3</sub> F <sub>15</sub> N <sub>9</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>56</sub> B <sub>3</sub> F <sub>15</sub> N <sub>6</sub> P
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	867.07	1089.41
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/n
<i>a</i> / Å	12.736(3)	13.444(3)
<i>b</i> / Å	12.767(3)	22.994(5)
<i>c</i> / Å	14.214(3)	16.500(3)
$\alpha$ / °	111.99(3)	90
$\beta$ / °	102.05(3)	101.75(3)
$\gamma$ / °	97.35(3)	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	2041.0(7)	4993.8(17)
Formeleinheiten pro Zelle ( <i>Z</i> )	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.411	1.449
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.134	0.155
<i>F</i> (000)	876	2252
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.50 x 0.30 x 0.25	0.50 x 0.40 x 0.40
Messbereich $\theta$ / °	2.45 bis 27.56	1.99 bis 30.00
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	17122	28053
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	9307	14520
Verfeinerte Parameter	541	693
Daten / Beschränkungen / Parameter	9307 / 0 / 541	14520 / 0 / 693
Anpassungsgüte ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.952	1.077
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0616 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1593	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0768 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2189
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1177 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1835	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1397 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2443
max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.358	1.111

	[H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> (hpp) <sub>4</sub> ][HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·3CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> (hpp) <sub>4</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>
CSD-Nummer	927270	1442001
Summenformel	C <sub>67</sub> H <sub>56</sub> B <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>30</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> Al <sub>2</sub> B <sub>4</sub> C <sub>18</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1876.80	935.60
Messtemperatur / K	100	100
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	11.293(2)	15.927(3)
<i>b</i> / Å	12.225(2)	14.631(3)
<i>c</i> / Å	14.880(3)	18.396(4)
$\alpha$ / °	95.68(3)	90
$\beta$ / °	97.34(3)	90
$\gamma$ / °	111.40(3)	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1873.3(8)	4286.8(15)
Formeleinheiten pro Zelle ( <i>Z</i> )	1	4
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.664	1.450
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.357	0.606
<i>F</i> (000)	944	1936
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.60 x 0.40 x 0.35	0.50 x 0.50 x 0.25
Messbereich $\theta$ / °	2.10 bis 27.94	2.56 bis 27.50
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	16654	9604
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	8890	4879
Verfeinerte Parameter	558	264
Daten / Beschränkungen / Parameter	8890 / 0 / 558	4879 / 0 / 264
Anpassungsgüte ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.038	1.039
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0605 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1611	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0620 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1425
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0764 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1730	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1218 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1712
max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	1.079	0.776

	[B <sub>4</sub> (hpp) <sub>4</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> ·2.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[HPCy <sub>3</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]
CSD-Nummer	1442000	1481932
Summenformel	C <sub>30.5</sub> H <sub>53</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> Cl <sub>17</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> AlCl <sub>4</sub> P
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1314.68	450.20
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/n	<i>P</i> 2(1)/n
<i>a</i> / Å	24.917(5)	8.9910(18)
<i>b</i> / Å	13.467(3)	18.265(4)
<i>c</i> / Å	37.038(7)	13.991(3)
α / °	90	90
β / °	109.56(3)	91.06(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	11711(4)	2297.2(8)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	8	4
ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.491	1.302
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.878	0.623
<i>F</i> (000)	5344	952
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.50 x 0.50 x 0.40	0.60 x 0.50 x 0.50
Messbereich θ / °	1.93 bis 30.08	1.83 bis 30.08
Indexbereich	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 35 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -52 ≤ <i>l</i> ≤ 52	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	117259	13303
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	34212	6705
Verfeinerte Parameter	1198	221
Daten / Beschränkungen / Parameter	34212 / 0 / 1198	6705 / 0 / 221
Anpassungsgüte ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.940	1.018
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0947 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2207	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0431 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1086
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.2026 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2685	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0607 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1201
max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	2.439	1.212

(F <sub>5</sub> C <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> B←IDip	
CSD-Nummer	-/-
Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>36</sub> BF <sub>15</sub> N <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	900.57
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	9.0810(18)
<i>b</i> / Å	11.942(2)
<i>c</i> / Å	19.217(4)
α / °	79.56(3)
β / °	85.26(3)
γ / °	76.21(3)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1988.7(7)
Formeleinheiten pro Zelle ( <i>Z</i> )	2
ρ <sub>ber.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.504
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.137
<i>F</i> (000)	920
Kristalldimension / mm <sup>3</sup>	0.60 x 0.50 x 0.40
Messbereich θ / °	1.08 bis 29.50
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gemessene Reflexe	20041
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	10895
Verfeinerte Parameter	576
Daten / Beschränkungen / Parameter	10895 / 0 / 576
Anpassungsgüte ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.043
Endgültige <i>R</i> Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0449 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1156
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0723 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1345
max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.321

## 6.5 Spektroskopische Daten

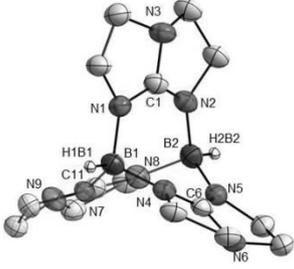
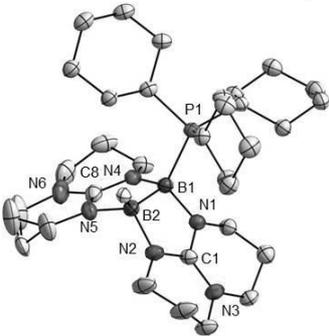
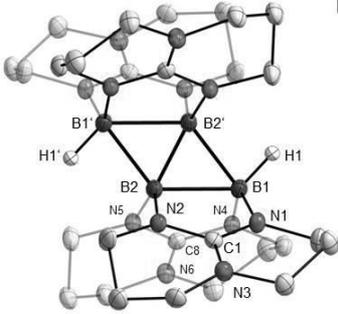
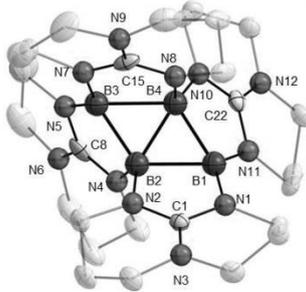
	$\delta(^{11}\text{B})^{\text{a)}$	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{a)}$	$\tilde{\nu}_{\text{BH}}^{\text{b)}$	$\tilde{\nu}_{\text{BN}}^{\text{b)}$
$[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbo})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-6.85 -25.45	- / -	2438/2381	1695/1640
$[\text{H}_2\text{B}_2(\text{tbn})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	7.47 4.37 1.27 -25.47	- / -	2437/2380	1648/1608
$[\text{H}_3\text{B}_2(\text{hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-1.06 -25.41	- / -	2443/2381 1896	1641/1599
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PCy}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-2.48 -25.46	5.64	2358	1640/1601
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PiPr}_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-1.84 -3.40 -25.44	13.19	2347	1640/1601
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-2.27 -4.62 -25.43	-5.76	2374/2347	1654/1646
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-PHCy}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-2.45 -6.29 -25.45	-11.51	2363/2347	1640/1599
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-IDip}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-2.58 -25.47	- / -	2367/2347	1640/1597
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-hppH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	0.91 -4.54 -25.46	- / -	<sup>c)</sup>	<sup>c)</sup>
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-Htbo}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-0.85 -4.93 -25.47	- / -	<sup>c)</sup>	<sup>c)</sup>
$[\text{HB}(\text{hpp})_2\text{B-C}\equiv\text{CPh}]$	-0.06 -1.75	- / -	<sup>c)</sup>	<sup>c)</sup>
$[\text{H}_2\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$	17.56 -8.51 -25.43	- / -	2396	1609/1569
$[\text{B}_4(\text{hpp})_4][\text{AlCl}_4]_3$	- / -	- / -	- / -	1636

<sup>a)</sup> Die NMR-spektroskopischen Daten wurden aus  $[\text{D}_2]$ -DCM-Lösungen erhalten. Es sind die Signale der Kationen und Anionen in ppm angegeben.

<sup>b)</sup> Die B-H- und B=N-Streckschwingungsbanden wurden aus KBr-Presslingen mittels IR-Spektroskopie erhalten. Es sind jeweils die intensivsten Frequenzen der jeweiligen Streckschwingungen in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

<sup>c)</sup> Da es sich lediglich um NMR-Versuche handelt, wurden keine IR-Spektren der Reaktionsprodukte aufgenommen.

## 6.6 Strukturelle Parameter

		Strukturparameter	
	$\nabla^+$	$d_{B-B}$	3.345(7) (B1...B2)
		$d_{B-N}$	1.548(3) (B1-N1), 1.566(7) (B1-N4), 1.546(5) (B1-N7), 1.551(4) (B2-N2), 1.560(8) (B2-N5), 1.535(4) (B2-N8)
		$\angle_{N-B-N}$	110.73(33) (N1-B1-N4), 112.47(33) (N1-B1-N7), 110.43(24) (N4-B1-N7), 110.13(36) (N2-B2-N5), 111.38(30) (N2-B2-N8), 111.94(24) (N5-B2-N8)
[H <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (tbo) <sub>3</sub> ][HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]			
	$\nabla^+$	$d_{B-P}$	2.004(3) (B1-P1)
		$d_{B-B}$	1.749(5) (B1-B2)
		$d_{B-N}$	1.529(4) (B1-N1), 1.544(4) (B1-N4), 1.560(4), (B2-N2), 1.566(4) (B2-N5)
		$\angle_{B-B-P}$	111.66(19) (B2-B1-P1)
		$\angle_{N-B-N}$	115.0(2) (N1-B1-N4), 113.0(2) (N2-B2-N5)
[HB(hpp) <sub>2</sub> B-PCy <sub>3</sub> ][HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]			
	$\nabla^{2+}$	$d_{B-B}$	1.949(3) (B1-B2), 1.949(3) (B1'-B2'), 1.703(4) (B2-B2'), 1.896(3) (B1-B2'), 1.896(3) (B1'-B2)
		$d_{B-N}$	1.529(3) (B1-N1), 1.529(3) (B1-N4), 1.518(3) (B2-N2), 1.519(3) (B2-N5),
		$\angle_{B-B-B}$	65.31(15) (B1-B2'-B2), 65.31(15) (B1'-B2-B2')
		$\angle_{N-B-N}$	116.80(17) (N1-B1-N4), 117.49(17) (N2-B2-N5)
[H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> (hpp) <sub>4</sub> ][HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>			
	$\nabla^{3+}$	$d_{B-B}$	1.937(8) (B1-B2), 1.791(8) (B2-B3), 1.891(8) (B3-B4), 1.801(8) (B4-B1), 1.799(8) (B2-B4)
		$d_{B-N}$	1.414(7) (B1-N1), 1.514(7) (B2-N2), 1.487(7) (B2-N4), 1.454(7) (B3-N5)
		$\angle_{B-B-B}$	121.0(4) (B1-B2-B3), 58.4(3) (B2-B3-B4), 123.1(4) (B3-B4-B1), 57.4(3) (B4-B1-B2)
[B <sub>4</sub> (hpp) <sub>4</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>			

a) Die Strukturdaten wurden den jeweiligen Kristallstrukturdaten entnommen. Bindungslängen sind in Å gegeben, Bindungswinkel in °.

# WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE

---

*Der größte Teil, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse, wurde bereits in Publikationen oder auf nationalen und internationalen Tagungen vorgestellt.*

## Publikationen

- V. „*A Radical Tricationic Rhomboid Tetraborane(4) with Four-Center, Five-Electron Bonding*“  
S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed* **2016**, 55, 4345–4347; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 4417–4420.  
DOI: 10.1002/anie.201600296
- IV. „*Diboranyl Phosphonium Cations: Synthesis and Chemical Properties*“  
S. Litters, M. Ganschow, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5188–5195.  
DOI: 10.1002/ejic.201500861
- 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
- II. „*A Boron-Boron Coupling Reaction between two Ethyl Cation Analogues*“  
S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 1029–1034.  
DOI: 10.1038/nchem.1776
- I. „*Zinc Halide and Alkylzinc Complexes of a Neutral Doubly Base-Stabilized Diborane(4)*“  
N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2657–2661.  
DOI: 10.1002/ejic.201100372

## Poster und Vorträge auf Konferenzen und Tagungen

- VI. *„Chemie basenstabilisierter Diboran-Verbindungen – Von der neutralen B<sub>2</sub>-Verbindung zu kationischen B<sub>4</sub>-Verbindungen“*  
Vortrag im Rahmen des Deutschen Borchemikertreffens **2015**, 09.–11.10.2015, Tübingen, Deutschland.
- V. *„Chemie basenstabilisierter Diboran-Verbindungen – Schritt für Schritt zum wasserstofffreien Reaktionsprodukt“*  
Vortrag im Rahmen des Deutschen Borchemikertreffens **2014**, 10.–12.10.2014, Durbach, Deutschland.
- IV. *„Chemistry of Guanidinate-Stabilized Diboranes – Hydride Abstraction and Deprotonation Reactions“*  
Flash Poster Präsentation im Rahmen der IMEBORON XV **2014**, 24.–28.08.2014, Prag, Tschechien.
- III. *„Auf dem Weg zu Borketten – Eine Bor-Bor-Kupplungsreaktion zwischen zwei Ethyl-Kation-Analogen“*  
Vortrag im Rahmen des Deutschen Borchemikertreffens **2013**, 11.–13.10.2013, Reimlingen, Deutschland.
- II. *„Homocatenation of Boron – A Boron-Boron Coupling Reaction between two Ethyl Cation Analogues“*  
Poster-Präsentation im Rahmen der EuroBoron VI **2013**, 08.–13.09.2013, Radziejowice, Polen.
- I. *„Reaktionen doppelt basenstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen mit dem frustrierenden Lewis-Säure/Base-Paar B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/PtBu<sub>3</sub>“*  
Vortrag im Rahmen des Deutschen Borchemikertreffens **2012**, 05.–07.10.2012, Heigenbrücken, Deutschland.

# EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG

---

*Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Neue Strategien zur Bor-Bor-Bindungsknüpfung: Hydridabspaltung als Initialschritt für die Synthese kationischer Di- und Tetraborane“ 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 erklärt und nichts verschwiegen habe.

---

Ort und Datum

---

Unterschrift (Sebastian Litters)