

Synthese guanidinatstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen und Untersuchung ihrer Nukleophilie

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
M.Sc. Julian Horn
aus Heidelberg

2018

Synthese guanidinatstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen und Untersuchung ihrer Nukleophilie

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
M.Sc. Julian Horn
aus Heidelberg

Tag der Disputation
27. Juli 2018

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel
Priv.-Doz. Dr. Joachim Ballmann

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von September 2013 bis Februar 2018 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 *Tobias Schenk* und *Jean Thusek* im Rahmen der Bachelor-Arbeit und des Anorganisch-Chemischen Forschungspraktikums in der Arbeitsgruppe Himmel unter meiner Anleitung erhalten. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in den, im Anhang dieser Arbeit, genannten Formen veröffentlicht.

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



Für meine Großeltern

“But of bliss and glad life there is little to be said, before it ends; as works fair and wonderful, while they still endure for eyes to see, are ever their own record, and only when they are in peril or broken for ever do they pass into song.”

- Silmarillion, J. R. R. Tolkien

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die Chemie des Bors wird fast ausschließlich von seinem elektrophilen Charakter geprägt. Daher lassen sich viele der seit Jahrzehnten etablierten Hydroborierungs- und Borylierungs-Reaktionen lediglich auf ungesättigte organische Substrate anwenden. Eine der größten Herausforderungen der Bor-Chemie ist deshalb die Darstellung von nukleophilen Bor-Reagenzien. Trotz großer Fortschritte der letzten Jahre ist die Anzahl der isolierbaren nukleophilen Bor-Verbindungen überschaubar. Durch die starke Lewis-Basizität bizyklischer Guanidinate wird ein außerordentlich hoher Elektronenreichtum der Diborane erreicht. Zusätzlich wird durch den verbrückenden Bindungsmodus der Schritt der Dehydrokupplung über eine Vororientierung der Boratome begünstigt. Das doppelt guanidinatstabilisierte Diboran(4) verfügt über eine einzigartige Reaktivität, die durch den nukleophilen Charakter der B–B-Bindung bestimmt wird.

In der vorliegenden Arbeit gelang durch Einführung neuer Substituenten die Isolierung und Charakterisierung einer Reihe von nukleophilen Diboran(4)-Verbindungen. Bei diesen und bereits literaturbekannten Diboranen wurde der Einfluss der Substituenten auf die Eigenschaften der B–B-Bindung auf Basis experimenteller und theoretischer Methoden systematisch untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine hohe Nukleophilie des Moleküls nicht zwingend eine nukleophile B–B-Bindung zur Folge hat. Die Substituenten der beiden Diborane $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{tBuB}(\mu\text{-hpp})]_2$ verfügen über keinen +M-Effekt und weisen nach eingehender Analyse quantenchemisch berechneter Parameter ausschließlich die B–B-Bindung als nukleophile Position auf. Im Gegensatz dazu wird die Nukleophilie von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ primär von den freien Elektronenpaaren der Amin-Gruppen geprägt.

Weiterhin wurden mehrere Synthesemöglichkeiten asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen untersucht. Dabei erwies sich die Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ über das phosphoniumstabilisierte Diboranyl-Kation $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ als die beste Methode. Zusätzlich konnte durch die Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ die Bildung des intermediären Diboranyl-Kations $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ bestätigt werden.

Oxidationsexperimente an $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ führten zum Dimerisierungsprodukt $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$. Als Mechanismus zur Bildung wurde eine Einelektronen-Oxidation der B–B-Bindung mit Umlagerung zu einem Bor-zentrierten Radikal-Kation postuliert, welches anschließend über Radikalkupplung dimerisiert. Das intermediär auftretende Radikal-Kation $[\text{HB}(\mu\text{-H})(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^{\bullet+}$ konnte mit TEMPO abgefangen werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse gewähren ein grundlegendes Verständnis des nukleophilen Charakters von B–B-Bindungen. Dadurch wird die Basis für weitere Folgeexperimente geschaffen, mit denen der nukleophile Charakter der Diborane(4) weiter ausgebaut und für breitere Anwendungsgebiete geöffnet werden kann.

ABSTRACT

The chemistry of boron is almost exclusively defined by its electrophilic character. Many of the hydroboration and borylation reactions which have been established over decades can only be applied to unsaturated organic substrates. One of the greatest challenges in boron chemistry therefore is the synthesis of nucleophilic boron-reagents. Although remarkable progress in recent years has been made, the number of nucleophilic boron-compounds is still limited. Due to the strong Lewis-acidity of bicyclic guanidines a high electron excess on diboranes is obtained. Additionally the bridging coordination mode favors the step of dehydrocoupling via preorientation of the boron atoms. The doubly guanidinate-stabilized diborane(4) has a unique reactivity that is determined by the nucleophilic character of the boron-boron-bond.

This thesis describes the successful isolation and characterization of a series of nucleophilic diborane(4)-compounds by introduction of new substituents. The influence of the substituents on the properties of the boron-boron-bond was systematically investigated for these new compounds as well as for other already documented diboranes. Thereby it was shown, that a highly nucleophilic molecule does not necessarily possess a nucleophilic boron-boron bond. The substituents of the diboranes $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ and $[\textit{n}\text{Bu}(\mu\text{-hpp})]_2$ provide no +M-effect, and thorough analyses of quantum chemical calculations revealed the B–B-bond as their sole nucleophilic position. In contrast, the nucleophilicity of $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ is primarily determined by the free electron pairs of the amine-moieties.

Several synthesis options of asymmetrical diborane(4)-compounds were evaluated. Of these, preparation via the phosphonium-stabilized diboranyl cation $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ as precursor turned out to yield the best results. Furthermore preparation of $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ confirmed the formation of the intermediary diboranyl cation $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$.

Oxidation of $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ lead to the dimerization product $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$. The product formation is postulated to occur by one-electron oxidation of the B–B-bond followed by rearrangement to a boron-centered radical cation, which dimerizes subsequently via radical coupling. The intermediary radical cation $[\text{HB}(\mu\text{-H})(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^{*\cdot+}$ was trapped with addition of TEMPO.

The results allow fundamental insights to the nucleophilic character of the B–B-bond. This establishes the basis for following experiments to further increase nucleophilicity and enable a broad application.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1 Motivation und Zielsetzung	2
1.2 Boran- und Diboran-Verbindungen	3
1.3 Nukleophile Bor-Verbindungen	9
1.3.1 Nukleophile mononukleare Bor-Verbindungen	9
1.3.2 Nukleophile Diboran(4)-Verbindungen mit Mehrfachbindungen.....	12
1.3.3 Nukleophile sp ² -sp ³ -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen	13
1.3.4 Nukleophile sp ³ -sp ³ -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen	15
1.4 Guanidinatstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen	18
2 Ergebnisse und Diskussion	25
2.1 Symmetrische nukleophile Diboran(4)-Verbindungen	26
2.1.1 Synthese und Charakterisierung symmetrischer Diboran(4)-Verbindungen.....	26
2.1.2 Gegenüberstellung der experimentellen Parameter	43
2.1.3 Analyse der Nukleophilie der Bor-Bor-Bindung.....	45
2.1.4 Fazit – Analyse der Nukleophilie der Bor-Bor-Bindung	63
2.2 Synthese asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen	68
2.2.1 Ausgehend von [HB(μ-hpp)] ₂	68
2.2.2 Ausgehend von [HB(μ-hpp) ₂ B(PCy ₃)] ⁺	78
2.2.3 Ausgehend von [(PhCC)B(μ-hpp)] ₂	83
2.2.4 Fazit – Synthese asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen.....	89
2.3 Oxidationsexperimente von [HB(μ-hpp)] ₂	90
2.3.1 Untersuchung zur Darstellung des Oxidationsproduktes von [HB(μ-hpp)] ₂	90
2.3.2 Abfangen des radikalischen Intermediats mit TEMPO	95
2.3.3 Fazit - Oxidationsexperimente	97
3 Zusammenfassung	99
4 Experimenteller Teil	105
4.1 Allgemeine Angaben.....	106
4.2 Analytische Methoden	108
4.3 Quantenchemische Methoden und Programme.....	110
4.4 Synthesevorschriften	111

4.4.2	Symmetrische Diboran(4)-Verbindungen	113
4.4.3	Asymmetrische Diboran(4)-Verbindungen	129
4.4.4	Oxidationsexperimente an Diboran(4)-Verbindungen.....	144
5	Literaturverzeichnis	153
A	Anhänge	169
A.1	Abkürzungsverzeichnis	170
A.2	Symbolverzeichnis	171
A.3	Verbindungsverzeichnis	172
A.4	Kristallstrukturdaten.....	174
A.5	Spektroskopische Daten	177
A.6	Strukturelle Parameter	178
	Liste wissenschaftlicher Beiträge	181
	Danksagung	183
	Versicherung an Eides statt	187

1

EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND

Dieses Kapitel gibt nach einer kurzen Einleitung zu Motivation und Zielsetzung der vorliegenden Dissertation einen Überblick über Hintergründe und aktuelle Aspekte ausgewählter Forschungsgebiete, welche für diese Arbeit relevant sind. Diese umfassen die ungewöhnliche Chemie von Boran- und Diboran-Verbindungen, mit besonderem Fokus auf nukleophile Vertreter dieser Verbindungsklassen.

Inhalt des Kapitels

1.1 Motivation und Zielsetzung	2
1.2 Boran- und Diboran-Verbindungen	3
1.3 Nukleophile Bor-Verbindungen	9
1.3.1 Nukleophile mononukleare Bor-Verbindungen.....	9
1.3.2 Nukleophile Diboran(4)-Verbindungen mit Mehrfachbindungen.....	12
1.3.3 Nukleophile sp^2 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen.....	13
1.3.4 Nukleophile sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen.....	15
1.4 Guanidinatstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen	18

1.1 Motivation und Zielsetzung

Mit dem Aufkommen von Diboran(4)-Verbindungen im Jahr 1925 wurde der Grundstein einer erstaunlichen und gleichzeitig unglaublich vielseitigen Chemie gelegt.^[1] Diborane(4) erwiesen sich als unersetzlich in vielen synthetischen Prozessen und werden in der Organik seit mehr als 60 Jahren ausgiebig eingesetzt.^[2-5] Dabei basieren die meisten Anwendungen auf der inhärent elektrophilen Natur von Bor als Element der 13. Gruppe des Periodensystems. Eine der größten Herausforderungen der Bor-Chemie ist die Darstellung nukleophiler Bor-Reagenzien, um die Bildung von Organobor-Verbindungen mit einer größeren Bandbreite an Substraten zu erreichen. In den letzten Jahrzehnten gab es zwar signifikante Fortschritte, allerdings ist die Anzahl an isolierbaren, nukleophilen Bor-Reagenzien immer noch überschaubar. Zu den wenigen Vertretern zählen das Boryl-Anion von Yamashita, die Boryl-Kupfer-Komplexe von Sadighi und Nozaki, die basenstabilisierten B^I-Verbindungen von Bertrand und Kinjo, sowie der anionische Dimanganborylen-Komplex und das Borol-Anion von Braunschweig.^[4-8] Die meisten Verbindungen sind allerdings entweder schwierig darzustellen oder für eine umfangreiche Anwendung zu spezifisch. Guanidine können als verbrückende Substituenten gleich zwei Borzentren stabilisieren und bieten eine ideale Vororientierung für eine B–B-Bindungsknüpfung. Zusätzlich fungieren sie als besonders starke Elektronendonoren und ermöglichen die Realisierung von Bor-Verbindungen mit einem außergewöhnlich hohen Elektronenreichtum.

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Chemie von doppelt basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen, die durch bityklische Guanidinate stabilisiert werden. Diese Verbindungen weisen einen außergewöhnlich hohen nukleophilen Charakter auf, der im Rahmen dieser Arbeit systematisch analysiert und über Variation der Bor-Substituenten verstärkt werden sollte. Dabei gewonnene Erkenntnisse sollten schließlich in Folgeexperimenten der isolierten Verbindungen bestätigt werden. Zusätzlich sollte die Darstellung asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen im Hinblick auf mögliche Hydridabstraktions- und Dimerisierungsreaktionen untersucht werden. Die so erhaltenen Erkenntnisse sollen zu einem grundlegenden Verständnis der Nukleophilie der B–B-Bindung in basenstabilisierten Diboranen(4) führen.

1.2 Boran- und Diboran-Verbindungen

Bor ist das erste Element der 13. Gruppe des Periodensystems. Trotz seiner hohen Verfügbarkeit haben Bor und seine Verbindungen oftmals Ausnahmen in den gängigen wissenschaftlichen Theorien gebildet. Da der benachbarte Kohlenstoff die Wasserstoff-Verbindung CH_4 aufweist wurde für das Boran die analoge Zusammensetzung BH_3 erwartet. Bis ins 20. Jahrhundert konnte von Bor als einzigem Nichtmetall keine Wasserstoff-Verbindung gesichert werden.^[9] Als erste gelungene Synthese einer Bor-Wasserstoff-Verbindung gilt die von Jones 1879 durchgeführte Reaktion von Magnesiumborid mit Salzsäure.^[10] Über das genaue Produkt herrschte allerdings Jahrzehnte lang Uneinigkeit bis es durch Stock *et al.* letztlich 1912 als ein Gemisch von B_4H_{10} und B_6H_{12} ⁱ identifiziert wurde.^[12] Neben der Abwesenheit des BH_3 -Moleküls stellten auch die gefundenen höheren Borane ein Rätsel dar. Die 1916 aufgestellte Oktettregel konnte die Instabilität des BH_3 -Moleküls dadurch erklären, dass das Boratom lediglich ein Elektronensextett erreichen würde.^[13] Jedoch ist in den gefundenen Boranen ebenfalls kein Oktettzustand am Bor vorhanden. Schließlich wurde von Stock *et al.* das Diboran(6) hergestellt - ein Boran der Zusammensetzung B_2H_6 und Grundkörper der Borane.^[14] Obwohl die Verbindung nur aus acht Atomen besteht, dauerte die Klärung der genauen Struktur und Bindungsverhältnisse über 30 Jahre.

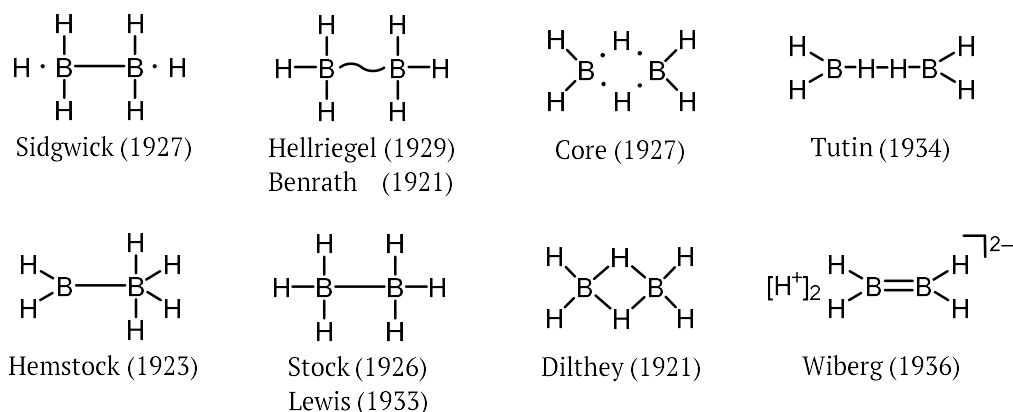


Abbildung 1.1: Auswahl an Strukturvorschlägen des Diboran(6)-Moleküls. Für die Kennzeichnung gilt: Valenzelektronenpaar (—), einzelnes Valenzelektron (•), nicht genauer definierte „elektrostatisch-magnetische Bindung“ (—).

Die beiden am meisten diskutierten Vorschläge waren die dem Ethan analoge Struktur von Stock und Lewis^[1, 15-16], sowie eine verbrückte Struktur nach Dilthey und Core^[17-19] (siehe Abbildung 1.1). 1947 gelang es durch hochauflösende Infrarotspektren die Rotationsfeinstruktur zu ermitteln und eine D_{2h} -Punktgruppe zu bestimmen, wodurch die verbrückte Struktur für B_2H_6

ⁱ Stock *et al.* korrigierten B_6H_{12} zehn Jahre später als ein Gemisch aus B_4H_{10} , B_5H_9 und B_6H_{10} .^[11]

bestätigt wurde.^[20-21] Der endgültige Beweis wurde durch die aufkommende Röntgenstrukturanalyse erbracht und zeigte zwei BH_2 -Einheiten, welche über zwei Wasserstoff-Brücken verbunden sind.^[22-24]

Die letztlich aufgeklärte Struktur von B_2H_6 lässt sich aufgrund seines Elektronenmangels nicht durch normale Lewis-Strukturformeln beschreiben. Anfänglich wurden acht B-H-Bindungen formuliert die nach der Valenzstrichkonvention 16 Elektronen benötigen – dem Diboran(6) stehen allerdings nur 12 Elektronen zur Verfügung.^[25] Eine korrekte Beschreibung nach der Valenzstruktur-Theorie gelang nur unter der Verwendung von 20 Resonanzstrukturen.^[26] Im Gegensatz dazu bot die Molekülorbital-Theorie eine einfachere und gleichzeitig präzisere Beschreibung der Bindungsverhältnisse (siehe Abbildung 1.2).^[27]

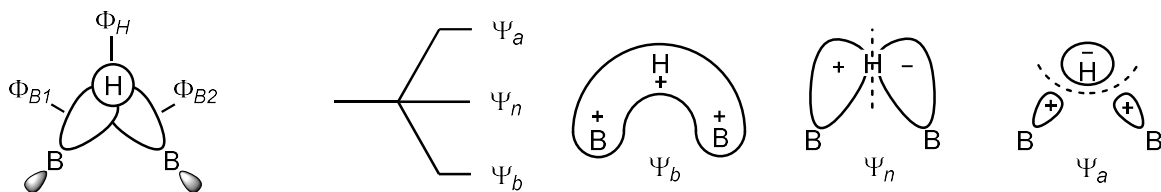


Abbildung 1.2: Qualitative Darstellung der Atomorbital-Überlappung (links) und dazugehöriges Energieniveau-Diagramm mit den entsprechenden Dreizentren-Molekülorbitalen (rechts).

Neben den vier terminalen B-H-Bindungen weist das Diboran(6) noch zwei verbrückende B-H-B-Bindungen auf. Die Bindungssituation des Moleküls wird durch die vorhandenen 12 Valenzelektronen bestimmt. Dabei stellen die beiden Boratome jeweils drei Valenzelektronen und die sechs Wasserstoffe jeweils eines zur Verfügung. Nach Abzug der acht Elektronen für die vier terminalen B-H-Bindungen bleiben noch vier Elektronen für die zwei B-H-B-Bindungen. Für jede Bindung stehen also lediglich zwei Elektronen zur Verfügung, die aber über alle drei Atome verteilt sind. Solche Bindungsverhältnisse werden generell als Mehrzentrenbindungen bezeichnet und in diesem Fall als Dreizentren-Zweielektronen-Bindung spezifiziert (siehe Abbildung 1.3). Die gelungene Beschreibung des Diborans(6) trug zur Durchsetzung der Molekülorbital-Theorie bei, Lipscomb wurde dafür 1976 der Nobelpreis der Chemie verliehen.^[28] Die Fähigkeit Mehrzentrenbindungen auszubilden prägt den Unterschied zwischen höheren Boranen und analogen Kohlenstoff-Verbindungen. Durch Clusterbildung über Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen kann der Elektronenmangel an den Boratomen kompensiert werden.

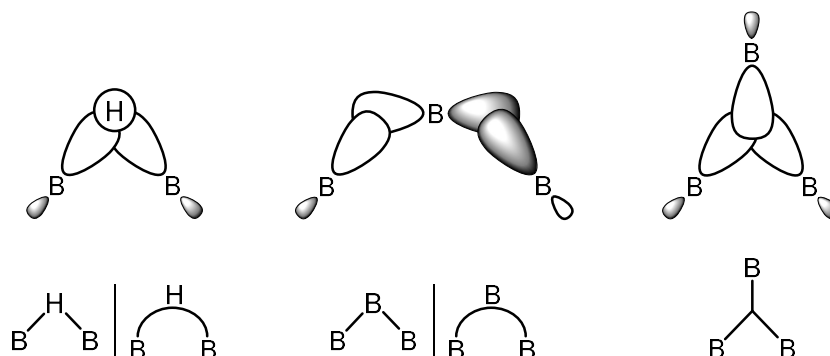


Abbildung 1.3: Darstellung der Bindungssituationen mittels Atomorbital-Wechselwirkungen (oben) und Valenzstrichformeln mit den beiden gebräuchlichen Schreibweisen (unten). Von links nach rechts: offene B-H-B-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung, offene B-B-B-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung und geschlossene B-B-B-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung.

Trotz Klärung der Bindungsverhältnisse blieb die Geometrie der höheren Borane mit ihren käfigartigen Gebilden weiterhin unvorhersehbar. Während die Alkane streng der Summenformel C_nH_{2n+2} folgen wurden bei Boranen die Reihen B_nH_{n+6} , B_nH_{n+4} und B_nH_{n+2} gefunden.^[29] Wobei die Zusammensetzung B_nH_{n+2} nicht direkt beobachtet wurde, sondern die isoelektronischen Carbaborane $C_2B_{n-2}H_n$ und Boranat-Anionen $B_nH_n^{2-}$.^[30-32] Die Borane lassen sich außerdem nach ihrer Geometrie in *closo* (geschlossen), *nido* (nestartig) und *arachno* (spinnenartig) unterteilen. 1976 wurde zusätzlich noch die Klasse der *hypho*-Borane (netzartig) mit der Zusammensetzung B_nH_{n+8} entdeckt.^[33] Schließlich gelang es Williams, Rudolph und Wade die Beziehung zwischen den Boran-Gerüsten zu erkennen und zu erklären. Alle Borane basieren auf dreiecksförmigen Polyedern, bei denen eine, der Reihe entsprechende, Anzahl Eckpunkte entfernt wird. Dies lässt sich durch die unterschiedliche Anzahl zur Verfügung stehender Gerüsteelektronen erklären.^[29, 33-34]

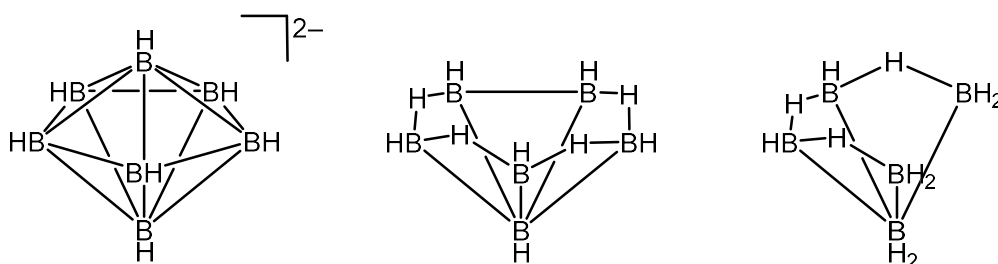


Abbildung 1.4: *Closo*- ($[B_7H_7]^{2-}$), *nido*- (B_6H_{10}) und *arachno*-Boran (B_5H_{11}) mit einem Dekaeder-Grundgerüst.

Die Zahl der Gerüsteelektronen (*closo*: $GE = 2n+2$; *nido*: $GE = 2n+4$; *arachno*: $GE = 2n+6$, *hypho*: $GE = 2n+8$) relativ zur Zahl der Gerüsteelemente (n) bestimmt die Geometrie der Borane (siehe Abbildung 1.4).^[34] Ein *closo*-Boran entspricht einem Polyeder mit einer den Gerüsteelementen entsprechenden Anzahl an Eckpunkten. Die Struktur von *nido*-Boranen leitet sich aus dem

jeweils nächsthöheren Polyeder ab, bei dem der Eckpunkt mit der höchsten Ordnungⁱⁱ unbesetzt bleibt. Für *arachno*- und *hypho*-Borane verfügt der Polyeder-Grundkörper über zwei, bzw. drei Eckpunkte mehr als Gerüstatome. Die weiteren unbesetzten Eckpunkte sind die mit höchster Ordnung in direkter Nachbarschaft des vorherigen entfernten Eckpunktes.^[33]

Mingos zeigte, dass die aufgestellten Wade-Regeln auch auf andere Systeme, wie Übergangsmetall-Komplexe, mit geringer Abwandlung, anwendbar sind (*closo* = $2n+4$ Gerüstelektronen bei Boranen; $14n+2$ Gerüstelektronen bei Übergangsmetallen).^[35-36] So weist $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$ eine *closo*-Struktur einer trigonalen Bipyramide auf und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ eine entsprechende *nido*-Struktur.^[37-38] Zuletzt wurde das Konzept von Jemmis *et al.* vereinheitlicht, um eine Verwendung bei unterschiedlichsten Elementen und Systemen zu ermöglichen. So reduziert sich Jemmis *mno*-Regel bei Beschränkung auf zwei Dimensionen zur Hückel-Regel und bei Beschränkung auf ein einzelnes Polyeder auf die Wade-Regel.^[39-40] Auch äußerst komplexe Systeme wie die Struktur der β -rhomboedrischen Bor-Modifikation lassen sich damit nachvollziehen.^[41]

Diboran(6) ist eine relativ stabile Verbindung mit beiden Boratomen in der Oxidationsstufe +III und wurde bereits frühzeitig von Brown *et al.* für Hydroborierungsreaktionen eingesetzt.^[2] Im Gegensatz dazu ist das Diboran(4) B_2H_4 , welches formal durch eine H_2 -Abspaltung aus dem Diboran(6) entsteht, eine äußerst instabile, reaktive Verbindung. Die auf quantenchemischen Untersuchungen basierenden Strukturvorschläge ergaben zwei energetisch ähnliche Energieminimumsstrukturen, die über unterschiedliche Symmetrien und B–H-Bindungsmodi verfügen (siehe Abbildung 1.5).^[42] Durch Photoionisations-Massenspektrometrie wurde eine doppelt verbrückte C_{2v} -symmetrische Struktur des Grundzustands für B_2H_4 ermittelt.^[43] Derivate von Diboran(4) verfügen allerdings in der Regel über eine elektronenpräzise B–B-Bindung mit einer D_{2h} - oder D_{2d} -Symmetrie, wie in Abbildung 1.5 für B_2F_4 und B_2Cl_4 aufgezeigt.^[44-51]

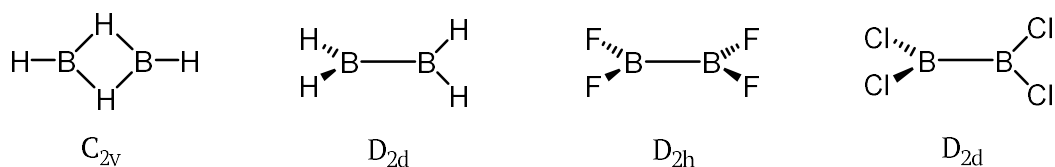


Abbildung 1.5: Berechnete Geometrien für B_2H_4 (links) und B_2X_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$; rechts). Die verbrückende Struktur mit C_{2v} -Symmetrie stellt die Energieminimumsstruktur von B_2H_4 dar.

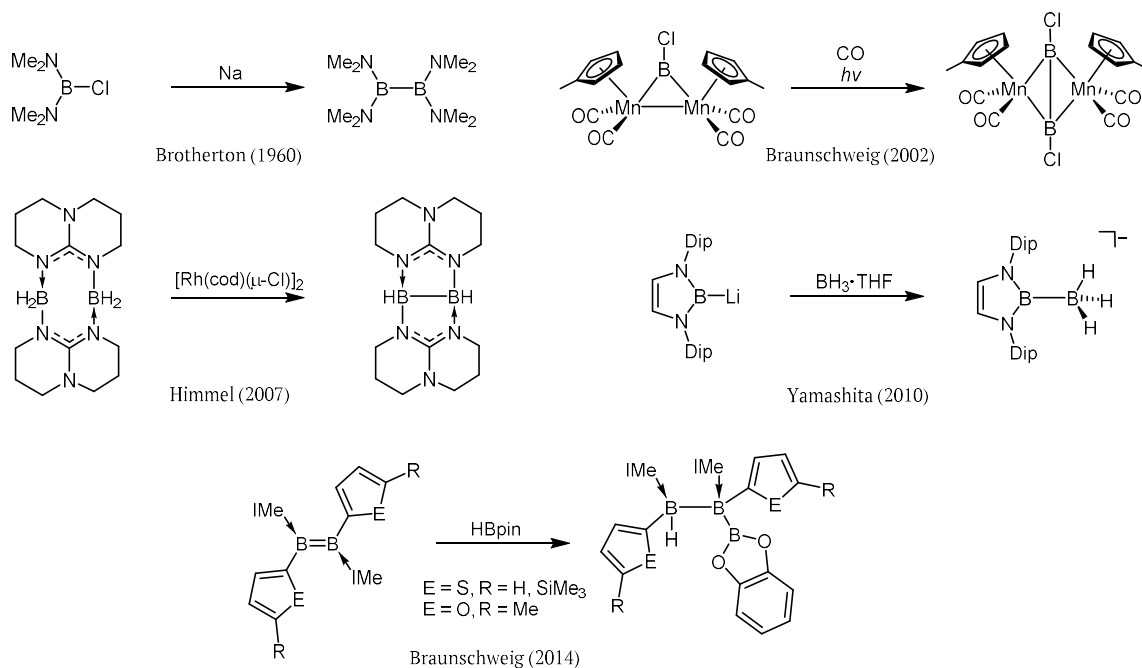
ⁱⁱ Die Ordnung eines Eckpunkts entspricht der Anzahl an direkt benachbarten Eckpunkten innerhalb des Gerüsts.

Obwohl die Bindungsenthalpie der B–B-Bindung mit $D^0 = 293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den Werten der homonuklearen Bindungen von Kohlenstoff ($D^0 = 345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Silizium ($D^0 = 222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) liegt, ist sie deutlich instabiler. Dies beruht thermodynamisch auf einer Präferenz zu den deutlich stabileren B–O- ($D^0 = 536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), B–N- ($D^0 = 446 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und B–C-Bindungen ($D^0 = 372 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und kinetisch auf den leeren Bor-zentrierten p-Orbitalen, die einen guten Angriffspunkt für Nucleophile darstellen.^[52] Darüber hinaus kommt es oftmals auch ohne zusätzliche Reaktionspartner zu einer Zersetzung von elektronenpräzisen B–B-Bindungen unter Disproportionierung und Ausbildung von Bor-Clustern. Durch π -Donor-Substituenten oder Lewis-Basen-Addukte, welche das elektrophile p-Orbital absättigen gelingt eine Stabilisierung der Diboran(4)-Spezies.^[52-59]

Durch ihre hohe Elektrophilie addieren Diboran(4)-Verbindungen bereitwillig an ungesättigte organische Substrate. Aufgrund der breiten Anwendbarkeit in der organischen Synthese stellt dies die häufigste und am besten untersuchte Anwendung von Organobor-Verbindungen dar.^[60-64] Der erste präparativ zugängliche Vertreter der Diboran(4)-Verbindungen war B_2Cl_4 , welches aufgrund seiner geringen thermischen Stabilität trotz seiner Reaktivität nur begrenzten Einsatz fand.^[47, 51, 65-66] Die Darstellung weiterer Vertreter war, aufgrund der nötigen elektronenpräzisen B–B-Bindungsknüpfung, mit hohem Aufwand verbunden. Erst mit der Synthese von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ durch die von Brotherton entwickelte reduktive Kupplung von Halogenboranen rückten Borverbindungen von der Außenseiter-Rolle in den Fokus der Wissenschaft.^[67] Ausgehend vom Tetraamino-Diboran(4) ließ sich eine Vielzahl an Derivaten herstellen, unter anderem $\text{B}_2(\text{tBu})_4$, das erste Diboran ohne π -Donor-Substituenten. Hier ist die Sterik der Alkyl-Gruppen ausschlaggebend für eine kinetische Hemmung der Disproportionierung durch Abschirmung der p-Orbitale der Boratome.^[68] Auch wenn Tetramethoxy-Diboran(4) bereits 1937 durch eine Wurzfittig-analoge Reduktion von $\text{ClB}(\text{OMe})_2$ mit Natriumamalgam erhalten werden konnte, ermöglichte die Substitution der Amin-Gruppen von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ durch Alkoxy-Einheiten eine effizientere und flexiblere Darstellung.^[69-70] Tetraalkoxy-Diborane(4) finden erhebliche Anwendung bei katalytischen Borylierungs-Reaktionen wie der Suzuki-Miyaura-Kupplung, allem voran die Vertreter B_2cat_2 , B_2neop_2 und B_2pin_2 .^[71]

Bei der Stabilisierung einer sp^2 -hybridisierten Diboran(4)-Verbindung durch Addition von Lewis-Basen werden die Boratome in eine tetraedrische sp^3 -Konfiguration mit einer zusätzlichen dativen Bindung überführt. So konnten trotz der Instabilität von B_2H_4 dessen basenstabilisierte Addukte wie $\text{B}_2\text{H}_4(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{B}_2\text{H}_4(\text{PF}_3)_2$ erhalten werden.^[53-54, 72]

Entscheidend für die Darstellung von Diboran(4)-Verbindungen ist deren Zugänglichkeit über die Knüpfung elektronenpräziser B–B-Bindungen. Im Gegensatz zur Knüpfung homonuklearer Kohlenstoff-Bindungen ist das Repertoire für zur Knüpfung homonuklearer Bor-Bindungen äußerst begrenzt (siehe Schema 1.1). Die am längsten etablierte Methode ist die bereits erwähnte, von Brotherton entwickelte, Reduktion von Halogenboranen.^[67] Erst kürzliche Entwicklungen ermöglichten Alternativen, mit denen eine größere Auswahl an Bor-Reagenzien miteinander verbunden werden kann. So gelang Braunschweig *et al.* 2002 die Kupplung zweier Borylenfragmente in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls, wobei die Trennung des Kupplungsproduktes vom Metallzentrum bislang allerdings nicht realisiert werden konnte.^[7, 73-74] Himmel *et al.* konnten eine elektronenpräzise B–B-Bindung über Übergangsmetall-katalysierte Dehydrokupplung knüpfen.^[75] Die Methode wurde daraufhin von der Gruppe Braunschweig zur Darstellung von B₂cat₂ und B₂pin₂ aus HBcat und HBpin genutzt.^[76-79]



Schema 1.1: Bekannte Methoden zur Knüpfung elektronenpräziser B–B-Bindungen: Reduktion von Halogenboranen (Brotherton *et al.*, 1960), Borylenkupplung (Braunschweig *et al.*, 2002), Dehydrokupplung (Himmel *et al.*, 2007), Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukt (Yamashita *et al.*, 2010) und Hydroborierung von Diborenen (Braunschweig *et al.*, 2014).

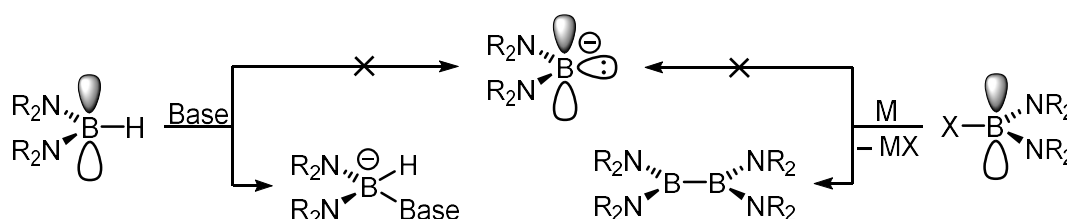
Über das nukleophile Boryl-Anion von Yamashita *et al.* können B–B-Bindungen in Form von Lewis-Säure-Base-Addukten geknüpft werden.^[80] Dies verdeutlicht die Tragweite nukleophiler Bor-Reagenzien unter anderem für das, noch in den Kinderschuhen steckende, Gebiet der B–B-Bindungsknüpfung. Zuletzt lassen sich Substrate mit B–B-Mehrfachbindungen, analog zu Alkenen, hydroborieren. Dies konnte von der Gruppe Braunschweig 2014 für die Umsetzung eines Diborens mit HBpin gezeigt werden. Die resultierende Triboran-Spezies weist, entsprechend den Erwartungen, eine B–B-Einfachbindung auf.^[81]

1.3 Nukleophile Bor-Verbindungen

Mit der Borylierung organischer Substrate sind Bor-Reagenzien unersetzlich für die synthetische Chemie. Nach Einführung einer R_2B -Einheit kann diese anschließend durch eine Vielzahl an funktionellen Gruppen ersetzt werden.^[82] So finden Bor-Verbindungen beispielsweise große Anwendung bei Hydroborierungen, Reaktionen mit Lewis-azidem Bor-Katalysator und Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen.^[2-3, 83-87] Die, aufgrund des inhärenten Elektronenmangels, Lewis-azide Natur des Bors schränkt die Nutzung allerdings auf elektrophile Substrate ein.^[88] Daher stellt die Entwicklung nukleophiler Bor-Reagenzien eines der größten Ziele der Bor-Chemie dar. Trotz großer Fortschritte in den letzten zehn Jahren ist die Anzahl an isolierbaren nukleophilen Bor-Verbindungen immer noch überschaubar.^[89-91] Die Verfügbarkeit nukleophiler Bor-Verbindungen erleichtert außerdem die Knüpfung von elektronenpräzisen B–B-Bindungen, indem diese als Addukt aus einem nukleophilen und einem elektrophilen Boran gebildet werden können.^[80] Nukleophile Bor-Verbindungen lassen sich in mehrere Spezies unterteilen: Mononukleare Bor-Verbindungen, Diborane(4) mit Mehrfachbindungen, sp^2 - sp^3 -hybridisierte Diborane(4) und schließlich sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diborane(4).

1.3.1 Nukleophile mononukleare Bor-Verbindungen

Auf den ersten Blick sollten mononukleare Boryl-Anionen gut aus Boranen oder Halogenboranen darstellbar sein. Wie in Schema 1.2 gezeigt entsteht bei Umsetzung mit einer Base, bzw. Reduktion mit Alkalimetallen allerdings nicht das entsprechende Boryl-Anion, sondern ein sp^3 -hybridisiertes Boranat oder eine Diboran(4)-Verbindung.



Schema 1.2: Strategien zur Erzeugung eines Boryl-Anions ausgehend von einem Boran (links) oder Halogenboran (rechts). Anstatt des Boryl-Anions entsteht ein Lewis-Säure-Base-Addukt (links) oder durch Radikalkupplung ein Diboran(4) (rechts).

Der Durchbruch bei der Darstellung mononukleare Boryl-Anionen gelang 2006 mit der Synthese des Boryl-Lithiums von Yamashita *et al.* (siehe Abbildung 1.6).^[88, 92-93] Auch wenn bereits vorher vergleichbare Verbindungen berichtet wurden, konnten diese nicht isoliert oder strukturell charakterisiert werden. Dazu zählen unter anderem das phosphinstabilisierte Dihydroboryl-

Anion von Schmidbauer *et al.* oder die Borylkupfer-Spezies, die bereits 2000 von Hosomi *et al.* und Miyaura *et al.* bei der Kupfer-katalysierten Borylierung ungesättigter Carbonyle postuliert und 2005 von Sadighi *et al.* charakterisiert wurde (siehe Abbildung 1.6).^[5, 94-96] Mit Boryl-Lithium konnten neue Reaktivitäten von Bor erreicht werden, wie die erstmalige Darstellung von Boryl-Komplexen mit elektropositiven Metallen wie Magnesium, Aluminium oder Silizium.^[4, 97-99] Weiterhin gelang Nozaki *et al.* die Darstellung der beiden Kupfer-Boryl-Verbindungen $[(N(\text{Dip})\text{CH}_2)_2\text{B}-\text{Cu}-\text{Br}]$ und $[(N(\text{Dip})\text{CH}_2)_2\text{B}-\text{Cu}-\text{CN}]$ über Reaktion von Boryl-Lithium mit Kupferbromid, bzw. Kupfercyanid.^[100-101]

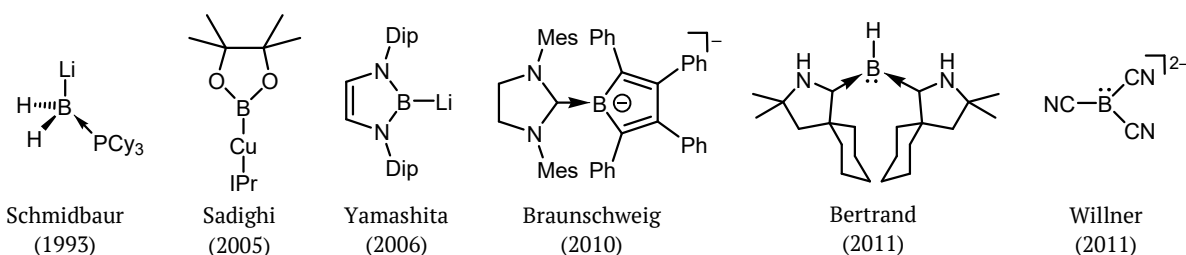


Abbildung 1.6: Lewis-Strukturformeln einer Auswahl nukleophiler, mononuklearer Borverbindungen.

Mit der breiten Verfügbarkeit von N-heterozyklischen Carbenen (NHC) fanden diese, aufgrund ihrer starken σ -Donor- und schwachen π -Akzeptorfähigkeit, rasch Einzug in die Bor-Chemie.^[102-103] Die geringe π -Akzeptorfähigkeit des Carbens benachteiligt eine 1,2-Umlagerung eines Substituenten von Bor auf das benachbarten elektrophilen Kohlenstoffatom.^[104] Die ersten Vertreter der NHC-stabilisierten Borane verfügten allerdings über ein tetravalentes Bor, welches nur geringen nukleophilen Charakter aufweist.^[105-107] Bald darauf wurden die elektronenreichen NHCs zur gezielten Darstellung von Boryl-Anionen eingesetzt. Durch Reduktion eines NHC-stabilisierten *B*-Chloropentaphenylborols mit KC_8 konnten Braunschweig *et al.* erstmal ein Borol-Anion darstellen (siehe Abbildung 1.6).^[8] Borol verfügt über vier π -Elektronen von den Kohlenstoffatomen und lässt sich als Anti-Aromat klassifizieren. Wenn das leere p-Orbital des Boratoms allerdings zwei Elektronen aufnimmt wird das resultierende Borol-Dianion mit sechs π -Elektronen zum Aromat. Die geringere Stabilität des Borol-Monoanions von Braunschweig *et al.* wird durch die dative Bindung des NHCs ausgeglichen. Umsetzung mit Methyljodid belegt die Nukleophilie durch eine Methylierung des Boratoms und steht im Einklang mit einem Bor-zentrierten HOMO.^[90] Ein aromatisches Borol-Dianion wurde kürzlich von Sekiguchi *et al.* veröffentlicht.^[108] Die Gruppe von Bertrand erzeugte ein Bis(cyclo(alkyl)(amino)carben)borylen ($\text{HB}(\text{CAAC})_2$) mit einer Borylen-Einheit, welche Bor in der Oxidationsstufe +I aufweist.^[109-110] Die hierbei verwendeten NHCs verfügen über nur ein Stickstoff-Heteroatom im Ring und weisen eine stärkere π -Akzeptorwirkung auf. Das in Abbildung 1.6 dargestellte Borylen ist mit seinen zwei

NHC-Substituenten isoelektronisch zu einem Amin und verfügt über einen Lewis-basischen Charakter.

Das Dianion $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$, eine ähnliche Bor-Verbindung in der gleichen Oxidationsstufe, konnte von Willner *et al.* ohne NHC-Gruppen dargestellt werden (siehe Abbildung 1.6).^[111-115] Die eingesetzten Cyanid-Gruppen fungieren ebenfalls als π -Akzeptor-Substituenten und stabilisieren das besetzte p-Orbital des Boratoms.^[114] Untersuchungen der Nukleophilie durch Umsetzungen mit Wasser, Ethyliodid oder Allylchlorid ergaben jeweils das entsprechende monoanionische Addukt mit dem Elektrophil.^[115] Formaler Austausch eines Cyanid-Substituenten mit einem NHC ergibt ein Boryl-Monoanion, welches mit verschiedenen NHC-Gruppen dargestellt werden konnte.^[116-117] Erwähnenswerte nukleophile Bor-Verbindungen sind darüber hinaus der anionische Dimanganborylenkomplex von Braunschweig *et al.* und das Magnesium-Boryl von Hill *et al.*^[118-121] Bei beiden Verbindungen konnte bei der Umsetzung mit Methyljodid die Ausbildung einer B–C-Bindung, als Folge eines nukleophilen Boratoms, beobachtet werden.

Als erstaunliche Anwendung von Borylenen konnte zuletzt sogar erstmals eine metallfreie Aktivierung von elementarem Stickstoff erreicht werden. Wie in Abbildung 1.7 gezeigt, sind Borylene in der Lage die Wechselwirkungen des Stickstoffs mit gefüllten und leeren Metall-zentrierten Orbitalen von Übergangsmetallen nachzuahmen. Essentiell ist dabei die Rückbindung in die antibindenden π^* -Orbitale des Stickstoffs zur Schwächung der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung.^[122-123]

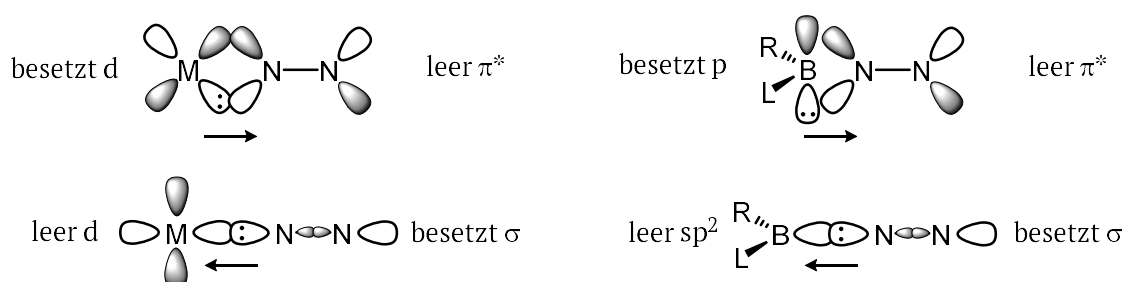


Abbildung 1.7: Vergleich der Orbital-Wechselwirkung von Stickstoff mit einem Übergangsmetall (links) und einem Borylen (rechts).

Die Gruppe von Braunschweig setzten $(\text{CAAC})\text{B}(\text{Br})\text{Dur}$ als Vorläuferverbindung ein und reduzierten es mit KC_8 zum transienten Borylen $(\text{CAAC})\text{BDur}$, welches direkt mit N_2 reagiert.^[124] Das entstehende $\{[(\text{CAAC})\text{BDur}]_2(\mu\text{-N}_2)\}$ zeigt nach Analyse der Kohn-Sham-Orbitale eine signifikante B–N-Rückbindung.^[124]

1.3.2 Nukleophile Diboran(4)-Verbindungen mit Mehrfachbindungen

In Analogie zu den elektronenreichen Alkenen und Alkinen wurde die Synthese der entsprechenden isoelektronischen Diborene und Diborine angestrebt. Erste Erfolge gelangen dabei Power *et al.* durch die Synthese des Diboren-Dianions $[(\text{Mes})_2\text{B}=\text{B}(\text{Mes})\text{Ph}]^{2-}$.^[125-127]

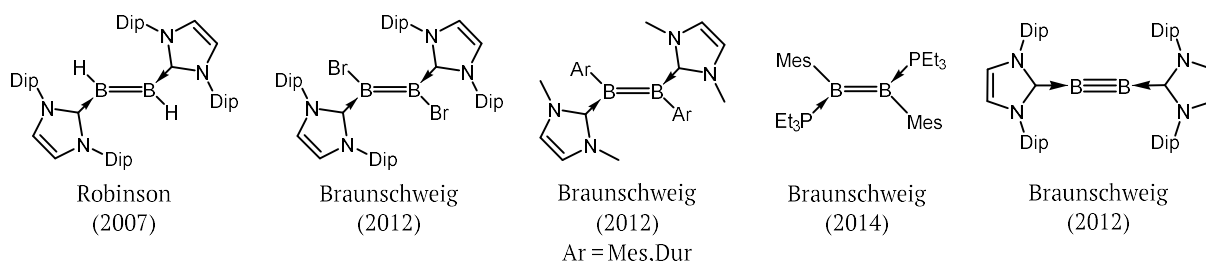


Abbildung 1.8: Lewis-Strukturformeln einer Auswahl nukleophiler Diborene und Diborine.

Die Darstellung neutraler Diborene gelang erstmals der Gruppe von Robinson durch Reduktion von $\text{NHC}\rightarrow\text{BBr}_3$ zum Diboren $\text{Br}(\text{IDip})\text{B}=\text{B}(\text{IDip})\text{Br}$ (siehe Abbildung 1.8).^[128] Aufgrund der langsamen Dimerisierung bedingt durch die sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden sind Nebenreaktionen, wie Wasserstoffabstraktion und C-H-Aktivierung, durch intermediäre Borylenspezies begünstigt.^[128-132] Braunschweig *et al.* gingen von dem schwer handhabbaren Diboran B_2Br_4 aus und reduzierten es nach Addition zweier NHC-Einheiten zum Diboren $\text{NHC}(\text{Br})\text{B}=\text{B}(\text{Br})\text{NHC}$.^[133] Dabei konnte sogar das erste bei Raumtemperatur stabile Diborin $\text{NHC}\rightarrow\text{B}\equiv\text{B}\leftarrow\text{NHC}$ beobachtet werden.^[133] Die lineare Anordnung steht im Einklang mit dem, nach quantenchemischen Untersuchungen erwarteten, Singulett-Charakter, sowie den Ergebnissen von Matrixexperimenten mit $\text{OCB}\equiv\text{BCO}$.^[134-135] Höhere Homologe der Gruppe 13 weisen dagegen einen Triplett-Charakter mit einer *trans*-Abwicklung auf.^[136] Trotz kontroverser Diskussionen um den Dreifachbindungscharakter des Diborins scheint dessen chemische Reaktivität die Bindungsordnung zu bestätigen.^[134, 137-139] Eine Verbesserung der selektiven Synthese von Diborenen stellt die reduktive Kupplung von $\text{NHC}\rightarrow\text{B}(\text{Ar})\text{Hal}_2$ dar, mit verhältnismäßig kleinen NHC-Donorliganden für einen schnellen Dimerisierungsprozess und Aryl-Substituenten zur kinetischen Stabilisierung der resultierenden Diborene.^[140] Zuletzt wurde von Braunschweig *et al.* auch ein Diboren realisiert, welches durch Phosphine anstelle von NHC-Substituenten stabilisiert wird.^[141] Dabei wurde das Halogen-verbrückte, einfache Phosphinaddukt von 1,2-Dibromo-1,2-dimesityldiboran(4) in Anwesenheit von Phosphin mit KC_8 reduziert.^[141]

Die Oxidierbarkeit der Diborene zu Radikal-Kationen zeigt ihren elektronenreichen Charakter, der sich durch die Substituenten beeinflussen lässt.^[141] Aufgrund ihrer Nukleophilie konnte eine neue Form der B-B-Bindungsknüpfung durch Hydroborierung von Diborenen entdeckt werden (siehe Schema 1.1).^[81] Durch Verwendung kleinerer, fünfgliedriger Heteroarene anstelle der

großen, alkylsubstituierten Arylgruppen wurde der sterische Anspruch des Diborens verringert, bei gleichzeitiger Erhöhung seiner Elektronendichte.^[81] Zuletzt konnte der Elektronenreichtum der Diborene durch die Olefin-artigen η_2 -*side-on*-Komplexe mit Silber und Kupfer, sowie der [2+2]-Cycloaddition von CO₂ unter Beweis gestellt werden.^[140, 142-143]

1.3.3 Nukleophile sp^2 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen

Eine weitere etablierte Methode zur Erzeugung nukleophiler Bor-Reagenzien ist die einseitige Addition einer Lewis-Base an ein sp^2 - sp^2 -Diboran(4). Die daraus resultierende Polarisierung der B–B-Bindung erzeugt einen nukleophilen Charakter am verbleibenden sp^2 -hybridisierten Boratom, welcher stark genug ist ein organisches Elektrophil anzugreifen.^[86, 91] Trotz des Aufkommens isolierbarer Boryl-Anionen in den letzten Jahren stellt diese Methode noch immer einen milden und effektiven Weg dar ein synthetisches Äquivalent eines solchen Boryl-Anions zu erhalten.^[144-146]

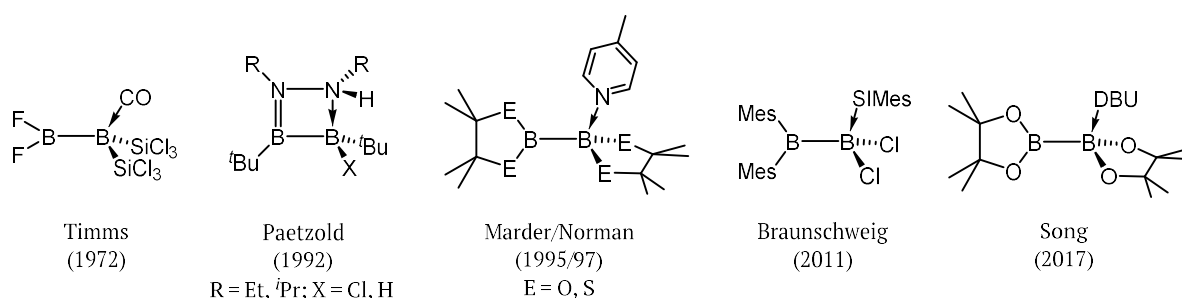


Abbildung 1.9: Lewis-Strukturformeln einer Auswahl neutraler sp^2 - sp^3 -hybridisierter Diborane (4).

Je nach Ladung der eingesetzten Lewis-Base erhält man neutrale oder anionische Diborane. Im Folgenden wird zuerst auf die neutralen Addukte eingegangen. Nach ersten Berichten der Gruppe Schlesinger von einem Tetrachlorodiboran-Monoetherat im Jahr 1949 konnte ein solches Monoaddukt erst 1972 von Timms *et al.* endgültig nachgewiesen werden.^[147-148] Von Paetzold *et al.* wurden 1992 mehrere zyklische Diborane aus der Reaktion von 1,2-Dichloro-1,2-di(*tert*-butyl)diboran(4) mit 1,2-Dialkylhydrazinen in Gegenwart von Amin-Basen zur anschließenden Deprotonierung und Ammoniumchlorid-Abspaltung hergestellt.^[149] Die schwache Bindung der Lewis-Base an das sp^3 -hybridisierte Boratom wird hier durch den Chelat-Effekt ausgeglichen. Mit Erschließung der Diborane B₂cat₂ und B₂pin₂ wurden diese, aufgrund der stabilisierenden Effekte der π -donierenden zyklischen Boronat-Ester, bzw. Thioester, stabilen Diborane(4) für die Darstellung der entsprechenden Lewis-Basen Monoaddukte verwendet. Damit gelang Mader *et al.* erstmals die strukturelle Analyse eines azyklischen sp^2 - sp^3 -hybridisierten Diborans(4).^[150-151] Die Gruppe von Braunschweig verfolgte einen ähnlichen Ansatz mit der NHC-Stabilisierung von

1,2-Dichloro-1,2-dimesityldiboran(4), erhielt jedoch das entsprechende 1,1-Dichlorodiboran als Produkt einer [1,2]-Umlagerung.^[132] Zu den aktuellen Entwicklungen zählt die Bor-vermittelte metallfreie Reduktion von Oxo-Gruppen. Bei der Umsetzung von B_2pin_2 mit starken Basen wie DBU entsteht ein sp^2 - sp^3 -hybridisiertes Diboran(4), durch das die C=O-Bindung anschließend, mit Wasser als Wasserstoff-Quelle, zum Alkohol reduziert wird.^[152]

Das erste anionische sp^2 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4) wurde 1970 von Musgrave *et al.* berichtet und durch Umsetzung von Tetrabutoxydiboran mit Lithiumbutoxid dargestellt (siehe Abbildung 1.10).^[153] Die Charakterisierung erfolgte allerdings lediglich mittels Elementaranalyse. Die nächste derartige Verbindung konnte erst 1997 von Power *et al.* gesichert werden. Die Darstellung erfolgte allerdings nicht durch Addition eines anionischen Nucleophils, sondern durch Insertion eines kurzlebigen Boryl-Anions in die C-H-Bindung einer Mesityl-Gruppe des 2,6-Di(mesityl)phenyl-Substituenten.^[154]

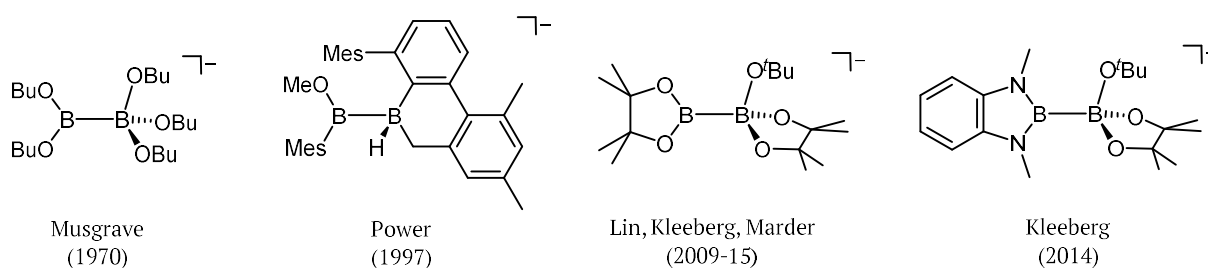


Abbildung 1.10: Lewis-Strukturformeln einer Auswahl anionischer sp^2 - sp^3 -hybridisierter Diborane(4).

Bei der Kupfer-katalysierten Borylierung ungesättigter organischer Substrate mit B_2pin_2 wurde frühzeitig ein sp^2 - sp^3 -hybridisiertes Borylborat als Intermediat vermutet.^[96, 155-156] 2015 führte die Gruppe von Mader eine systematische Untersuchung zur gezielten Darstellung und Isolierung vermuteter Intermediate durch und konnte verschiedene anionische Addukte von B_2pin_2 mit $[O^tBu]^-$, Me^- und F^- charakterisieren.^[157] Zusätzlich wurde die nukleophile Reaktivität in Folgeexperimenten mit Aryliodiden und Aryldiazoniumsalzen durch die Bildung der entsprechenden Arylboronateestern belegt.^[157-159]

Ein auf einer anderen Syntheseroute erzeugtes Borylborat stammt von Yamashita *et al.* Dabei wurde die nukleophile Natur des Boryllithiums genutzt, um ein Lewis-Säure-Base-Addukt mit dem elektrophilen Boran BH_3 zu erzeugen (siehe Schema 1.1).^[80] In ihrer Reaktivität ist die Verbindung allerdings deutlich unterschiedlich zu den Addukten der Boronat-Ester und ähnelt BH_4^- und $NHC \rightarrow BH_3$.^[80]

Zur Untersuchung der Reaktivität asymmetrischer Diborane setzte die Gruppe Kleeberg ($C_6H_4(NR)_2BBpin$) mit [18]Krone-6-Kalium-*tert*-butanolat um. Dabei wurde die Lewis-azidre Bpin-Einheit in ein sp^3 -hybridisiertes Bor-Atom überführt und die $B((NR)_2C_6H_4)$ -Gruppe in Folgeaktionen auf Kupfer übertragen.^[160] Entgegen gängiger Praxis erzeugten Wang *et al.* das Borylborat $[pinBB(Ph)pin]^-$ mit dem Ziel es bei frustrierten Lewis-Paaren (FLP) als Lewis-Base einzusetzen.^[161] Für das, nur aus Bor-Spezies bestehende, FLP $Li[pinBB(Ph)pin]/B(C_6F_5)_3$ konnte eine Aktivierung von Wasserstoff und Ethen gezeigt werden. Zuletzt gelang Yamashita *et al.* die Darstellung des Radikalanions $[pinBBMes_2]^{*+}$ durch Einelektronen-Reduktion des entsprechenden Diborans(4). Bei Raumtemperatur kommt es zu einer Zersetzung des Radikalanions zu $[pinBB(H)Mes_2]^-$, unter Wasserstoff-Abstraktion des Lösungsmittels.^[162]

1.3.4 Nukleophile sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen

Sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen lassen sich durch doppelte Anlagerung von Lewis-Basen an einem elektrophilen sp^2 - sp^2 -hybridisierten Diboran(4) herstellen. Über diese Syntheseroute, sowie weitere Wege mit B–B-Bindungsknüpfung, lassen sich eine Vielzahl derartiger Verbindungen realisieren, im Folgenden wird jedoch ausschließlich über nukleophile Vertreter berichtet.^[89]

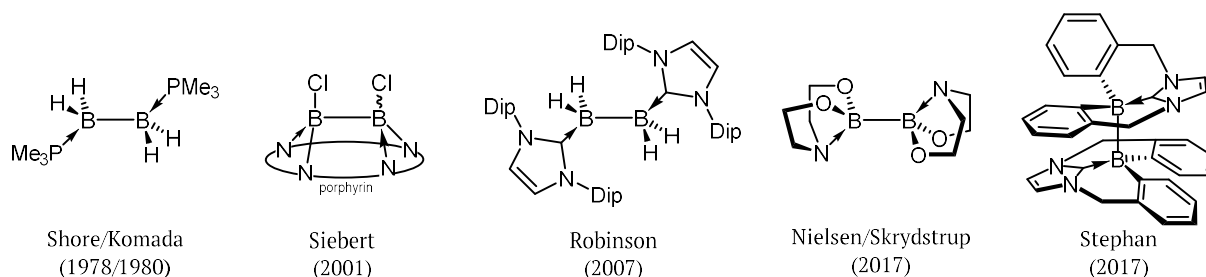


Abbildung 1.11: Lewis-Strukturformeln einer Auswahl sp^3 - sp^3 -hybridisierter Diborane(4).

Der einfachste Vertreter, das doppelte Phosphinaddukt $[(PPh)_3BH_2]_2$, wurde erstmals 1962 von Graybill und Ruff dargestellt und zehn Jahre später von Hunt *et al.* röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (siehe Abbildung 1.11).^[55, 72] Da das Diboran(4) B_2H_4 instabil ist, wurde das Phosphinaddukt durch *in-situ* Abspaltung eines B_2H_4 -Fragments aus höheren Boranen erzeugt.^[72, 163] Die Gruppe Shimoi und Kodama untersuchten das von Shore dargestellte Trimethylphosphin-Addukt von B_2H_4 auf seine Koordinationschemie.^[58] Dabei konnten Übergangsmetall-Komplexe mit Chrom, Kupfer, Zink und Wolfram isoliert werden, welche eine Koordination über die

borgebundenen Wasserstoffatome aufweisen.^[164-167] Im Gegensatz dazu ergab eine Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eine Spaltung der B–B-Bindung zu $(\text{PMe}_3)\text{HB}(\kappa^2\text{-Co}_2\text{CO}_7)$.^[168]

Sogar ein Porphyrin-Ring kann zur Stabilisierung eines Diboran(4) genutzt werden. Erste Experimente mit BCl_3 und BF_3 führten anfangs zu Sauerstoff-verbrückten Spezies, aufgrund der Anwesenheit von Wasser-Resten.^[169-171] Durch Umsetzung von Dilithium-tetra(*p*-tolyl)porphyrin (Li_2ttp) mit B_2Cl_4 konnten Siebert *et al.* das, in Abbildung 1.11 dargestellte, Diboran [$\text{B}_2\text{Cl}_2(\eta^4\text{-ttp})$] erhalten.^[172] Die B–B-Bindung lässt sich schließlich auch in der Koordinationssphäre des Porphyrin-Liganden knüpfen. Bei der Umsetzung des Lithiumporphyrinats mit wasserfreiem BCl_3 entsteht $[(\text{BCl}_2)_2\text{ttp}]$, welches anschließend mit $\text{NaK}_{2,8}$ -Legierung unter B–B-Bindungsknüpfung reduziert wird.^[172] Die Chlorid-Substituenten ließen sich in Folgeexperimenten durch Fluorid-, Iodid-, *n*-Butyl- und μ -Catecholat-Gruppen ersetzen.^[172-173] Weitere Halogenidabstraktion und gleichzeitige Reduktion von $[\text{B}_2\text{Cl}_2(\kappa^4\text{-ttp})]$ mit Magnesiumanthracenid führte jedoch nicht zum planaren Diboran $[\text{B}_2(\text{ttp})]$, sondern ergab eine Diboranyl(4)-Spezies derselben Summenformel mit reduziertem Porphyrin-Liganden.^[173] Brothers und Ghosh *et al.* erweiterten die Forschung auf Corrole.^[174-178] Dabei konnte bislang keine B–B-Bindung isoliert werden, sondern lediglich eine B–H–B-Einheit als Folge einer Protonierung der intermediären, reaktiven B–B-Bindung.^[176-177]

Robinson *et al.* gelang die Darstellung eines NHC-stabilisierten Tetrahydrido-Diborans(4) durch Reduktion von $\text{NHC}\rightarrow\text{BBr}_3$. Als ein weiteres Produkt der Reaktion konnte das bereits genannte Diboran beobachtet werden.^[128] Durch Adduktbildung von B_2Cl_4 mit zwei NHC-Einheiten stellte die Gruppe Braunschweig ein ähnliches $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -hybridisiertes Diboran(4) her, lediglich mit Bromo- anstelle der Hydrido-Substituenten.^[153] Das Diboran(4) von Skrydstrup *et al.* wird aus $\text{B}_2(\text{OH})_4$ durch Kondensationsreaktion mit Diethanolamin gebildet.^[179] Bei der Reaktion entstehendes Wasser reagiert direkt *in-situ*, unter H_2 -Eliminierung, mit dem Diboran(4) und führt zur Ausbildung einer B–O–B-Brücke.^[179] Die Gruppe Stephan setzte $\text{NHC}\rightarrow\text{BH}_3$ mit Triphenylmethyl-Kationen als Hydridabstraktionsmittel um und konnte dadurch ein sp^2 -hybridisiertes Borenium-Kation mit zwei B–C-Bindungen zu den NHC-Benzyl-Gruppen erhalten.^[180] Eine anschließende reduktive Kupplung mit Cp_2^*Co führt zur Dimerisierung unter Ausbildung einer B–B-Bindung mit zwei tetravalenten Boratomen.^[180] In Folgeexperimenten konnte gezeigt werden, dass sich die B–B-Bindung mit TEMPO, Dibenzoylperoxid und elementarem Schwefel spalten lässt.^[180]

Durch Reduktion von 9,10-Dihydroanthracen in Anwesenheit von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ gelang Wagner *et al.* die Darstellung des $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -hybridisierten Diborans(4) $[(\text{NMe}_2)_2\text{B}_2(\mu\text{-Anthracen})]$.^[181] Umsetzungen mit HCl oder 1-*iso*-Propyl-2-mercaptoimidazol (Hmt^{iPr}) führten zu den

basenstabilisierten sp^3 - sp^3 -hybridisierten Diboranen(4) $[(NHMe_2)_2Cl_2B(\mu-C_{14}H_{10})]$, bzw. $[(\mu\text{-}mt^{iPr})_2B_2(\mu-C_{14}H_{10})]$.^[181] Massenspektrometrische Untersuchungen deuten auf schwache Bor-Anthracen-Bindungen hin, welche die Abspaltung eines Diborens ermöglichen könnten.^[181] Bei der bereits erwähnten Hydroborierung eines Diborens von Braunschweig *et al.* entsteht ein ungewöhnliches Triboran, welches als ein Boryl-substituiertes, basenstabilisiertes Diboran(4) betrachtet werden kann.^[81] Die Gruppe Weller berichtete 2013 über das basenstabilisierte Diboran(4) $[H_2B(NMe_3)]_2$, das aus einer Rhodium-katalysierten Dehydrokupplung von $H_3B\leftarrow NMe_3$ gebildet wurde.^[182]

Fontaine *et al.* gelang die Darstellung des verbrückt-stabilisierten Diborans(4) $[HB(\mu-NMe_2C_6H_4)]_2$ durch thermische H_2 -Eliminierung einer Diboran(6)-Vorläuferverbindung.^[183] Der postulierte Reaktionsmechanismus beinhaltet die intramolekulare Deprotonierung einer intermediären B–H–B-Bindung der Vorläuferverbindung mit B–B-Bindungknüpfung. Anschließend kommt es zur Eliminierung eines borgebundenen, hydridischen Wasserstoffatoms und dem stickstoffgebundenen, protischen Wasserstoffatom.^[183]

1.4 Guanidinatstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen

Die Arbeitsgruppe Himmel beschäftigt sich seit 2007 mit guanidinatstabilisierten, binuklearen Verbindungen der Gruppe 13. Nach anfänglichen Versuchen diese Systeme für reversible Wasserstoffspeicherung nutzbar zu machen, zeigte sich frühzeitig die einzigartige Reaktivität dieser elektronenreichen Diborane(4), welche im weiteren Verlauf immer stärker in den Vordergrund rückte.

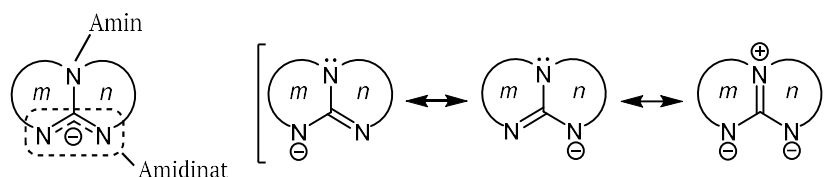


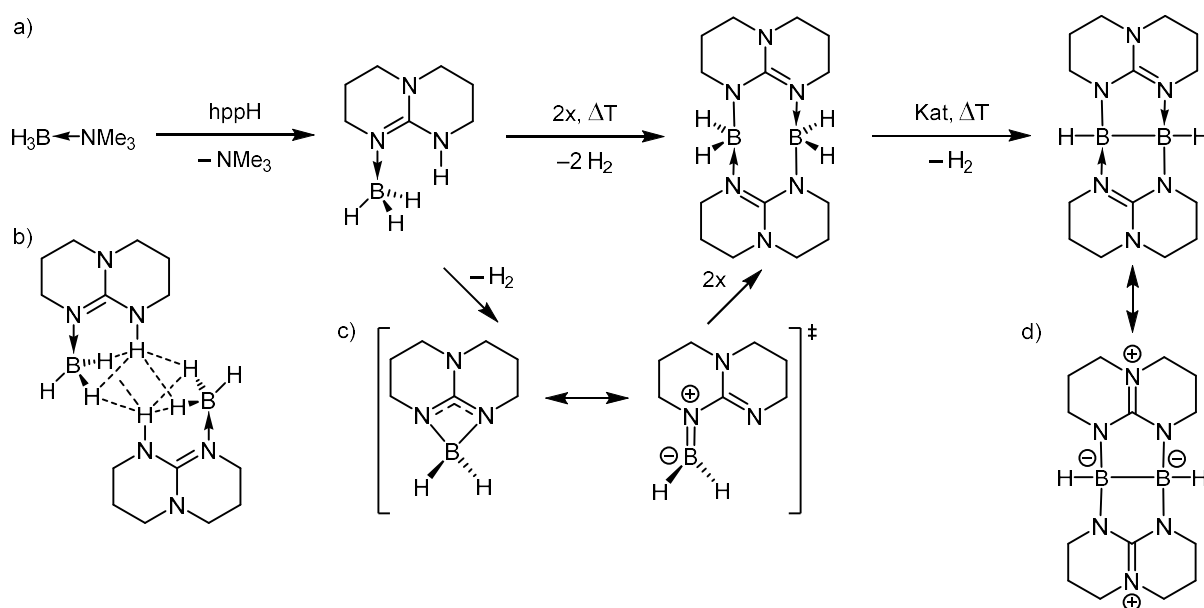
Abbildung 1.12: Lewis-Strukturformel eines bityklischen Guanidinats und dessen mesomere Grenzformeln.

Guanidine sind äußerst stark elektronenschiebende Liganden deren Koordinationschemie bereits eingehend untersucht wurde.^[184] Bityklische Guanidin-Systeme sind sterisch rigide und verhindern damit Isomerisierungen durch Rotation um die N–C-Bindungen (siehe Abbildung 1.12). Zusätzlich wird das freie Elektronenpaar des Amin-Stickstoffatoms in eine zur Ringebene senkrechte Position gezwungen, wodurch eine bessere Konjugation mit den Amidinstickstoffatomen gegeben ist. Mit dem Anion des Guanidins hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin)ⁱⁱⁱ wurde bereits eine Vielzahl an Übergangsmetall-Komplexen realisiert.^[185-197] Dabei zeigt hpp⁻ die Fähigkeit Metalle über verschiedene Koordinationsmodi zu stabilisieren, wobei ein verbrückender $\kappa^1E-\kappa^2E'$ -Modus ideal für eine geeignete Positionierung der beiden Trielatome ist. So konnte von der Gruppe von Jordan mit dem Diellan(6) [Me₂Al(μ -hpp)]₂ bereits eine guanidinatstabilisierte Gruppe-13-Verbindung dargestellt werden.^[198]

Mit Gallium konnte zwar das Lewis-Basen-Addukt hppH→GaH₂Cl und dessen Dimerisierungsprodukt [HClGa(μ -hpp)]₂ dargestellt werden, nicht aber das Digallan(4) [HGa(μ -hpp)]₂ mit einer Ga–Ga-Bindung.^[199-200] Auch wenn dieser Schritt der Wasserstoffabspaltung gemäß quantenchemischer Untersuchungen exergon ablaufen sollte, erfordern die Galliumverbindungen einen hohen experimentellen Aufwand.^[201] Daher rückten die Untersuchungen an leichter handhabbaren Bor-Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen und elektronenpräzisen B–B-Bindungen stärker in den Fokus.

ⁱⁱⁱ In der Literatur wird oftmals die Abkürzung tbd anstelle von hppH verwendet. Um Verwechslungen mit anderen Guanidinen auszuschließen wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Bezeichnung hppH verwendet.

Durch Umsetzung des Aminoborans $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NMe}_3$ mit hppH findet eine Lewis-Basen-Austauschreaktion statt und NMe_3 wird durch das stärker basische hppH substituiert (siehe Schema 1.3a).^[75, 202-203] Das Produkt $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{hppH}$ konnte röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden und verfügt über intra- und intermolekulare H–H-Wechselwirkungen, wie in Schema 1.3b dargestellt.^[75, 204] Aufgrund der daraus resultierenden räumlichen Nähe zweier Moleküle verfügt die anschließende thermische Wasserstoffabspaltung nur über eine geringe Aktivierungsbarriere. Dabei wurde die Bildung eines dien-artiges Intermediats postuliert, das im Zuge einer [4+4]-Cycloaddition zum Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ dimerisiert (siehe Schema 1.3c).^[75, 205]



Schema 1.3: a) Darstellung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ durch Übergangsmetall-katalysierte Dehydrokupplung des Diborans(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. b) Räumliche Vororientierung des hppH-stabilisierten Borans durch intra- und intermolekulare H–H-Wechselwirkungen. c) Postuliertes dien-artiges Intermediat mit anschließender [4+4]-Cycloaddition zu $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. d) Mesomere Grenzformel von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit negativer Formalladung an den Boratomen.^{iv}

Das Diboran(6) lässt sich durch eine Dehydrokupplung in das Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit einer elektronenpräzisen B–B-Einfachbindung überführen.^[205] Dabei konnte durch den Einsatz von Gruppe-9-Präkatalysatoren in niedrigen Oxidationsstufen, wie $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}]$, bei 110 °C eine ideale Reaktionsumsetzung erreicht werden.^[206] Vergiftungsexperimente und kinetische Untersuchungen der Dehydrokupplung zeigten, dass sowohl heterogene als auch homogene Prozesse bei der Katalyse eine Rolle spielen.^[207] Eine weitere Wasserstoff-Abspaltung zum Diboren $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ konnte nicht erreicht werden und ist nach quantenchemischen Untersuchungen endotherm.^[201]

^{iv} Im Rahmen dieser Arbeit wird bei den Lewis-Strukturformeln von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ auf die Angabe mesomerer Grenzformeln verzichtet und lediglich eine delokalisierte N–C–N Doppelbindung verwendet.

Das Diboran(6) und das Diboran(4) konnten mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden und zeigen deutliche Unterschiede in ihrer Geometrie. Das Diboran(6) verfügt über eine sesselförmige Konformation mit einem B–B-Abstand von 3.065(4) Å, während Diboran(4) dachartig aufgespannt ist mit einer B–B-Bindungslänge von 1.772(3) Å.^[175, 205] Von der Bindungslänge entspricht die B–B-Bindung im Diboran(4) einer Einfachbindung, ähnlich zu $B_2(NMe_2)_4$ (1.762(1) Å) und $B_2(OMe)_4$ (1.720(6) Å).^[208] Der für Bor-Verbindungen außergewöhnlich hohe Elektronenreichtum wird in der, in Schema 1.3d dargestellten, mesomeren Grenzformel mit negativen Formalladungen auf den Boratomen ersichtlich.

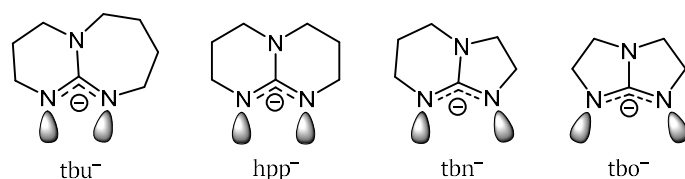


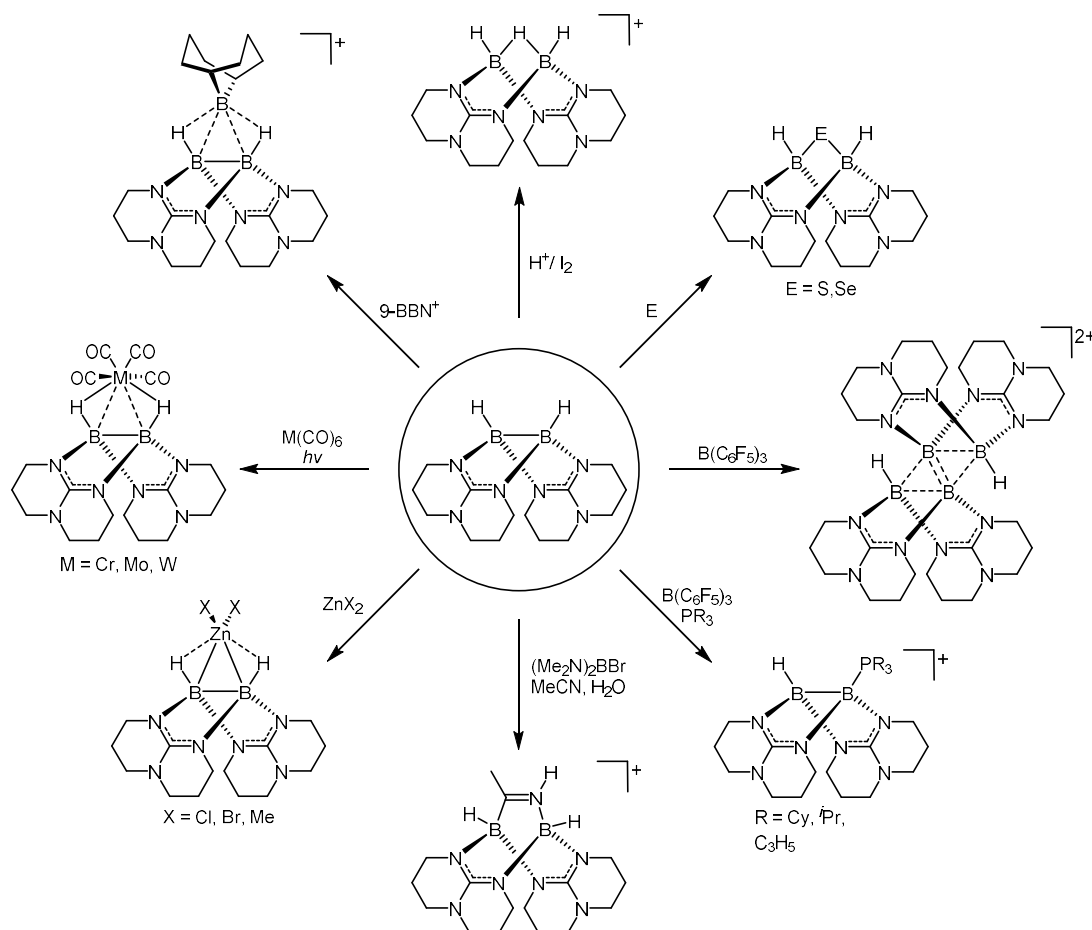
Abbildung 1.13: Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Guanidinat-Anionen bei Variation der Ringgrößen.

Neben hppH lassen sich auch andere bitykliche Guanidinate zur Stabilisierung eines Diborans(4) verwenden. Durch Variation der Ringgrößen (m,n – siehe Abbildung 1.12) werden die sterischen und elektronischen Eigenschaften bestimmt.^[206] Dies zeigt sich an der Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Monoanionen, wie in Abbildung 1.13 dargestellt. Mit kleineren Ringgrößen wächst der N–C–N-Winkel und die freien Elektronenpaare zeigen weiter nach außen, womit wiederum ein größerer Abstand zwischen den Boratomen einhergeht. Somit lässt sich durch die Wahl der Guanidinat-Substituenten die B–B-Bindungsknüpfung beeinflussen. Eine Quantifizierung erfolgte mittels quantenchemischer Berechnungen der Gibbs-Energie für die Dehydrierung von $[H_2B(\mu\text{-guanidinat})]_2$ zu $[HB(\mu\text{-guanidinat})]_2$. Für hpp (6,6) verläuft die Dehydrierung mit $\Delta_R G^0 = -30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ exergon, während die entsprechenden Werte für tbd (7,5), tbn (6,5) und tbo (5,5) $\Delta_R G^0 = 10, 25$ und $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen.^[206]

Mit tbn (5,6) und tbo (5,5) konnten ebenfalls das basenstabilisierte BH_3 sowie das Diboran(6) dargestellt und charakterisiert werden.^[204] Allerdings ließ sich keine Dehydrokupplung zum entsprechenden Diboran(4) anschließen.^[204] Im Gegensatz zu $[H_2B(\mu\text{-hpp})]_2$ liegen die beiden Diboran(6)-Verbindungen in einer Boot-Konformation vor und weisen mit 3.080(4) Å für tbn und 3.313(2) Å für tbo einen größeren B–B-Abstand auf.^[204] Unter Verwendung von Phosphin-Liganden konnte das Diboran(6)-Dikation $[H_2B(\mu\text{-dmpm})_2BH_2]^{2+}$ mit einem B–B-Abstand von 3.73(1) Å dargestellt werden, aber gleichermaßen ohne anschließende Dehydrokupplung zum Diboran(4).^[209] Die Zerlegung der Dehydrokupplung in zwei Teilschritte, eine Hydridabstraktion zu $[H_3B_2(\mu\text{-guanidinat})]^+$ und darauf folgend eine Deprotonierung zum Diboran(4), konnte für hpp erfolgreich durchgeführt werden. Mit tbn und tbo gelang über diesen Weg allerdings ebenso

keine Synthese des entsprechenden Diborans(4), sondern es entstanden die dreifach verbrückten Diboran-Kationen $[\text{H}_2\text{B}_2(\mu\text{-tbn})_3]^+$ und $[\text{H}_2\text{B}_2(\mu\text{-tbo})_3]^+$.^[207] Grundsätzlich sind doppelt basenstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen auch mit anderen Guanidinen möglich, wenn ein Molekül mit vorhandener B–B-Bindung als Ausgangsverbindung eingesetzt wird. So lässt sich $[\text{[(Me}_2\text{HN)B}(\mu\text{-guanidinat})_2]^{2+}}$ durch Umsetzung von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ mit Htbn oder hppH erhalten.^[204, 210] Bei langer Aufbewahrung in Lösung findet ein Austausch der NHMe_2 -Gruppen mit den Chlorid-Anionen statt, was sich auf die starke Wechselwirkung zwischen den Ammonium-Wasserstoffatomen und den Chlorid-Anionen zurückführen lässt.^[211] Der Versuch einer thermischen Abspaltung der Amin-Gruppen, auch nach Anionenaustausch mit OTf^- , führte lediglich zu einer Zersetzung der Diboran-Einheit.^[212]

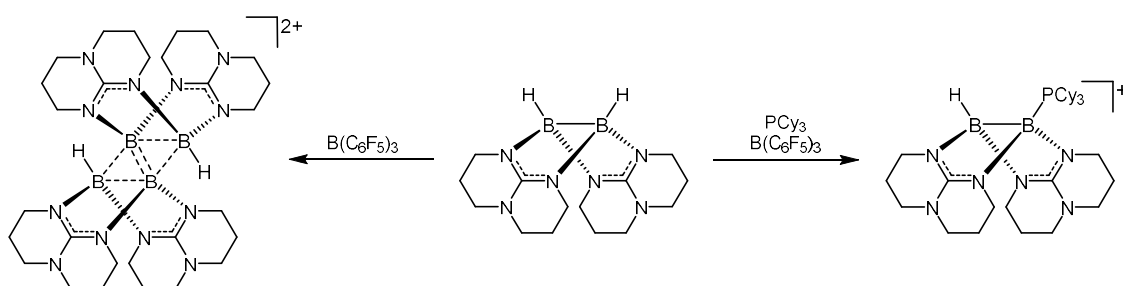
Das Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ stellt somit die einzige neutrale, guanidinatstabilisierte B^{II} -Verbindung dar, deren Reaktivität detailliert untersucht werden konnte. Eine Übersicht über einige der durchgeführten Umsetzungen mit ihren jeweiligen Produkten ist in Schema 1.4 dargestellt.



Schema 1.4: Übersicht über ausgewählte Reaktionen von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ und die jeweiligen Produkten der Umsetzung. Von der Mitte oben im Uhrzeigersinn: Protonierung der B–B-Bindung, Oxidative Addition der B–B-Bindung, Hydridabstraktion mit anschließender Dimerisierung, Hydridabstraktion mit Phosphoniumstabilisierung, Diborierung von Nitrilen, Koordination von Zinkhalogeniden, bzw. -organen über die B–B-Bindung, Koordination von Übergangsmetallcarbonylen über die borgebundenen Wasserstoffatome und Addition von Boreniumkationen unter Ausbildung eines kationischen B_3 -Ringsystems.

Die Protonierung der B–B-Bindung in $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ lässt sich durch Umsetzung mit einer Brønsted-Säure oder elementarem Iod erreichen.^[213] Dabei wird die elektronenpräzise B–B-Bindung durch eine B–H–B-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung ersetzt.

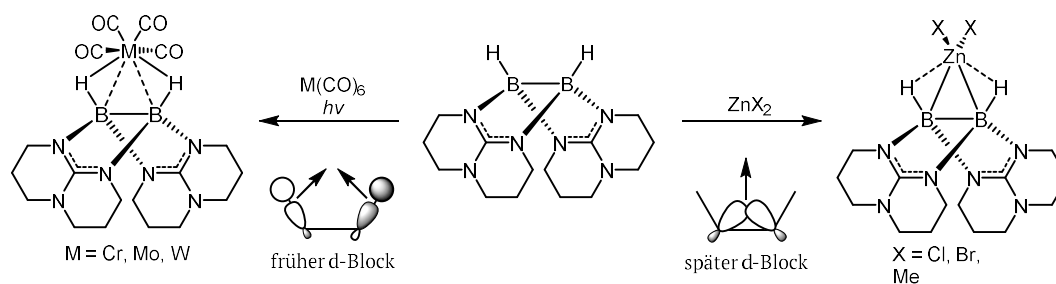
Motiviert durch die Protonierung, die formal eine oxidative Addition von H^+ darstellt, wurde die Reaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit elementarem Schwefel untersucht. Dabei kommt es zu einer oxidativen Addition des Schwefels in die B–B-Bindung. Bei der exergonen Reaktion wird B^{II} zu B^{III} oxidiert und elementarer Schwefel zu $\text{S}^{-\text{II}}$ reduziert. Der Farbverlauf der Reaktion deutet auf eine schrittweise Zerlegung eines S_8 -Ringes mit mehreren Intermediaten hin.^[206] Mit dem höheren Homolog Selen konnte ebenfalls das analoge Produkt erhalten werden.^[214]



Schema 1.5: Hydridabstraktion an $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ohne Zugabe einer Lewis-Base (links) und mit Zugabe einer Lewis-Base (rechts).

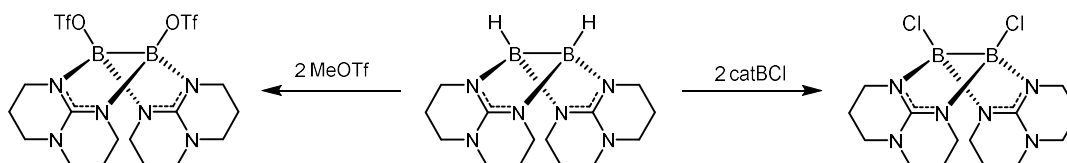
Um die Wasserstoffabspaltung des Diborans(4) zum Diboren(4) zu untersuchen, wurde zuerst der Schritt der Hydridabstraktion an $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ durchgeführt. Das dabei entstehende Diboranyl-Kation $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ weist allerdings eine erstaunliche Reaktivität auf und dimerisiert zum B_4 -Dikation $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ (siehe Schema 1.5).^[215] Die Bindungssituation der B_4 -Raute lässt sich als zwei benachbarte B–B–B-Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen verstehen.^[215] Durch Stabilisierung des intermediären Diboranyl-Kations mit Lewis-Basen wie PCy_3 konnte das phosphoniumstabilisierte Diboranyl-Kation erhalten werden.^[216] Bei der Umsetzung mit der, im Vergleich zu $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, stärkeren Lewis-Säure $[\text{Acridin-BCl}_2][\text{AlCl}_4]$ entsteht das Radikaltrikation $[\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{\bullet 3+}$ mit einem zusätzlichen, innerhalb des B_4 -Gerüsts delokalisierten, Elektron.^[217-218]

Der Elektronenreichtum des guanidinatstabilisierten Systems konnte auch in der Diborierung von Nitrilen gezeigt werden.^[219] Die Reaktion läuft ohne Übergangsmetallkatalysatoren ab, lediglich der Zusatz eines elektrophilen Borans wird zur Aktivierung des Nitrils benötigt. Durch Aufarbeitung mit geringen Wasseranteilen lässt sich die Boryl-Gruppe anschließend von der Nitril-Gruppe abspalten.^[219] Die Wahl des elektrophilen Borans ist essentiell, verwendet man 9-BBN oder HBCat reagiert dieses direkt mit dem nukleophilen Diboran(4) zu einem B_3H_6^+ -analogen Bor-Dreiring.^[220-221]



Schema 1.6: Unterschiedliche Koordinationsmodi für die Komplexbildung von Diboran(4). Mit frühen Übergangsmetallen findet primär eine Koordination über die hydridischen Wasserstoffatome statt (links) und mit späten Übergangsmetallen über die B–B-Bindung (rechts).

Da Diboran(4) isoelektronisch zu Ethan ist, lassen sich Metallkomplexe als Modellsysteme für schwach bindende Alkan-Komplexe heranziehen.^[222] In den Arbeiten von Shimoi und Kodama (siehe Kapitel 1.3) zeigte sich für $\text{B}_2\text{H}_4(\text{PME}_3)_2$ vorrangig eine Koordination über die hydridischen Wasserstoffatome, was diese Vergleichbarkeit zu Alkanen aufgrund der unterschiedlichen Polarität der C–H-Bindung offensichtlich verringert. Für das nukleophilere $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurden verschiedene Bindungsmodi in Abhängigkeit des verwendeten Metalls beobachtet (siehe Schema 1.6).^[223] So weist der Komplex mit dem späten d-Block Element Zink $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2(\text{ZnX}_2)$ eine Koordination über die B–B-Bindung auf.^[224] Im Gegensatz dazu wurde mit frühen d-Block Elementen, wie Chrom, Molybdän und Wolfram, Komplexe über die hydridischen Wasserstoffatome erhalten.^[222]



Schema 1.7: Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit MeOTf zu $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (links) und mit catBCl zu $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (rechts).

Zuletzt konnte auch die beidseitige Substitution der hydridischen Wasserstoffatome erreicht werden. So führt die Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit MeOTf zu $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ unter Methan-Freisetzung, während eine Chlorid-Substitution durch Reaktion mit B-Chlorocatecholboran erhalten werden konnte (siehe Schema 1.7).^[221, 225] In Folgeexperimenten konnte darüber hinaus ein Austausch der Chlorid-Substituenten mit Alkylgruppen gezeigt werden.^[221]

Der Elektronenreichtum von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ führt zu einer, vor allem für Bor-Verbindungen, erstaunlichen Reaktivität, die in unterschiedlichsten Reaktionen belegt und eingesetzt werden konnte. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese weiterer Derivate und vertieft das Verständnis, wie sich die Nukleophilie durch die Substituenten einstellen lässt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollen schließlich für neue experimentelle Ansätze genutzt werden.

2

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen der experimentellen Arbeiten und theoretischen Untersuchungen erhalten wurden. Zunächst wird die Synthese und Charakterisierung symmetrischer Diboran(4)-Verbindungen mit variierenden Substituenten vorgestellt. Anschließend wird der Einfluss der Substituenten auf Basis quantenchemischer Parameter aufgezeigt. Die gewonnenen Erkenntnisse werden im Folgenden für die Synthese asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen und die Oxidation von Diboran(4) genutzt.

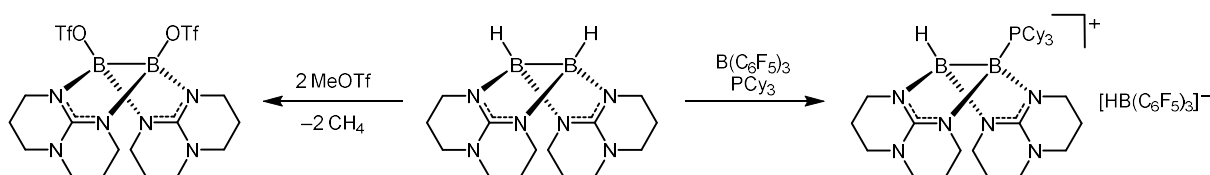
Inhalt des Kapitels

2.1 Symmetrische nukleophile Diboran(4)-Verbindungen	26
2.1.1 Synthese und Charakterisierung symmetrischer Diboran(4)-Verbindungen	26
2.1.2 Gegenüberstellung der experimentellen Parameter	43
2.1.3 Analyse der Nukleophilie der Bor-Bor-Bindung	45
2.1.4 Fazit – Analyse der Nukleophilie der Bor-Bor-Bindung	63
2.2 Synthese asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen	68
2.2.1 Ausgehend von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$	68
2.2.2 Ausgehend von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$	78
2.2.3 Ausgehend von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	83
2.2.4 Fazit – Synthese asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen	89
2.3 Oxidationsexperimente von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$	90
2.3.1 Untersuchung zur Darstellung des Oxidationsproduktes von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$	90
2.3.2 Abfangen des radikalischen Intermediats mit TEMPO	95
2.3.3 Fazit - Oxidationsexperimente	97

2.1 Symmetrische nukleophile Diboran(4)-Verbindungen

2.1.1 Synthese und Charakterisierung symmetrischer Diboran(4)-Verbindungen

Wie bereits bei der Darstellung des phosphoniumstabilisierten Diboranyl-Kations gezeigt werden konnte, lässt sich das durch Hydridabstraktion erzeugte Diboranyl-Kation mit einer Lewis-Base stabilisieren. Während die Umsetzung mit $B(C_6F_5)_3$ nur eines der beiden hydridischen Wasserstoffe abstrahiert, kann durch die Verwendung von MeOTf als Hydridabstraktionsmittel eine beidseitige Hydridabstraktion erreicht werden.^[225] Dabei wirkt das Triflat-Anion als Lewis-Base und stabilisiert zusätzlich das Borenium-Kation unter Ausbildung einer B–O-Bindung. Das dabei entstehende neutrale Diboran(4) $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ ist in Schema 2.1 gezeigt. Ein 1,2-Diboran(4)diyl-bis(triflat) wurde bereits 1991 von Nöth *et al.* synthetisiert, allerdings handelt es sich dabei um das sp^2 -hybridisierte $B_2(NMe_2)_2(TfO)_2$, wohingegen im vorliegenden Fall sp^3 -hybridisierte Boratome vorhanden sind.^[226]

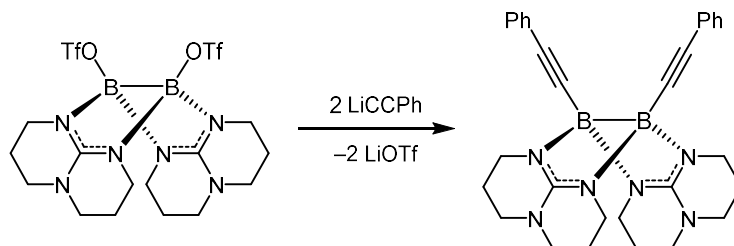


Schema 2.1: Ein- und zweiseitige Hydridabstraktion an $[HB(\mu\text{-hpp})]_2$ mit anschließender Stabilisierung durch eine Lewis-Base. Als Produkte wurden $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ (links), bzw. $[HB(\mu\text{-hpp})_2B(PCy_3)]^+$ (rechts) gebildet.

Das 1,2-Diboran(4)diyl-bis(triflat) öffnet den Zugang zur Synthese von symmetrisch substituierten, doppelt basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen. Durch Umsetzung von $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ mit weiteren Lewis-Basen können, begünstigt durch die gute Stabilisierung des freien Triflat-Anions, Lewis-Basen-Austauschreaktionen herbeigeführt werden.

2.1.1.1 Synthese und Charakterisierung von $[(PhCC)B(\mu\text{-hpp})]_2$

Zunächst wurde die Umsetzung von $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Lithiumphenylacetylid zu $[(PhCC)B(\mu\text{-hpp})]_2$ untersucht (siehe Schema 2.2). Hierfür wurde das Diboran(4)diyl-bis(triflat) in DCM gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von Lithiumphenylacetylid in THF versetzt.



Schema 2.2: Synthese von $[(PhCC)B(\mu\text{-hpp})]_2$ durch Umsetzung von $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Lithiumphenylacetylid.

Das Reaktionsgemisch wurde nach 30 Minuten unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand mehrfach mit Methanol, Toluol und *n*-Pentan gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde erneut in DCM aufgenommen und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Dabei konnten elementaranalysenreine Kristalle der Zielverbindung in 36 % Ausbeute erhalten werden.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung in d_2 -DCM weist ein Singulett bei $\delta = -5.50\text{ ppm}$ auf, eine deutliche Veränderung von ca. $\delta = 10\text{ ppm}$ im Vergleich zum Edukt mit $\delta = 4.66\text{ ppm}$. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist keine Veränderung der Signal-Multiplizität feststellbar und auch das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum verfügt über keine zusätzlichen Signale im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum. Beides deutet darauf hin, dass das Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum keiner B–H-Spezies zuzuordnen ist. Im ^1H -NMR-Spektrum sind eindeutig die Signale der hpp-Gruppen zu erkennen. Diese liegen zwischen $\delta = 3.61$ und 3.08 ppm für die N–CH₂-Gruppen und zwischen $\delta = 1.95$ und 1.88 ppm für die CH₂-Gruppen. Zusätzlich sind die Signale der Phenylgruppe im aromatischen Bereich des Spektrums auszumachen. Das, nach der Struktur erwartete, Integralverhältnis zwischen hpp- und Phenyl-Wasserstoffatomen von 24 zu 10 liegt auch im Spektrum vor. Ein einfacher Satz von hpp-Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum deutet auf eine symmetrische Verbindung hin (siehe Abbildung 2.1). Die entsprechenden Signale liegen bei $\delta = 156.53$ (C_q), 47.18 (N–CH₂), 41.73 (N–CH₂) und 22.60 ppm (CH₂). Weiterhin sind auch die Signale der Phenyl-Kohlenstoffatome bei $\delta = 131.19$ (*o*-Ph), 127.78 (*m*-Ph), 127.25 (*i*-Ph) und 125.55 ppm (*p*-Ph) im Spektrum zu erkennen. Die Signale der Alkin-Einheit sind nur schwer per NMR-Messung detektierbar. Die Kopplung mit dem $I = 3/2$ Kern von ^{11}B verringert durch dessen Quadrupol-Moment die Spin-Spin-Relaxation der Kohlenstoff-Kerne und führt zu einer Verbreiterung der Signale.^[227-228] Das Signal des Phenyl-gebundenen Kohlenstoffatoms lässt sich eindeutig über die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit den *o*-Phenyl-Wasserstoffatomen in einem $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum ausmachen und liegt bei $\delta = 99.38\text{ ppm}$. Für das borgebundene Kohlenstoffatom ist die Kopplung zu den *o*-Phenyl-Wasserstoffatomen allerdings eine $^4J_{\text{CH}}$ -Kopplung und somit zu schwach für eine Detektion. Durch Verringerung der Temperatur lässt sich die Spin-Gitter-Relaxationszeit erhöhen und eine schmalere Linienbreite erreichen.^[229] So erkennt man durch eine NMR-Messung bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein breites Kohlenstoff-Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 106.80\text{ ppm}$ (siehe Ausschnitt Abbildung 2.1). Ein weiterer Beleg für die erfolgte Basen-Austauschreaktion ist das ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches vor der Aufarbeitung. Hier zeigt das Signal bei $\delta = -79.20\text{ ppm}$, dass die Triflat-Gruppe, im Gegensatz zum Edukt, als freies Anion vorliegt.

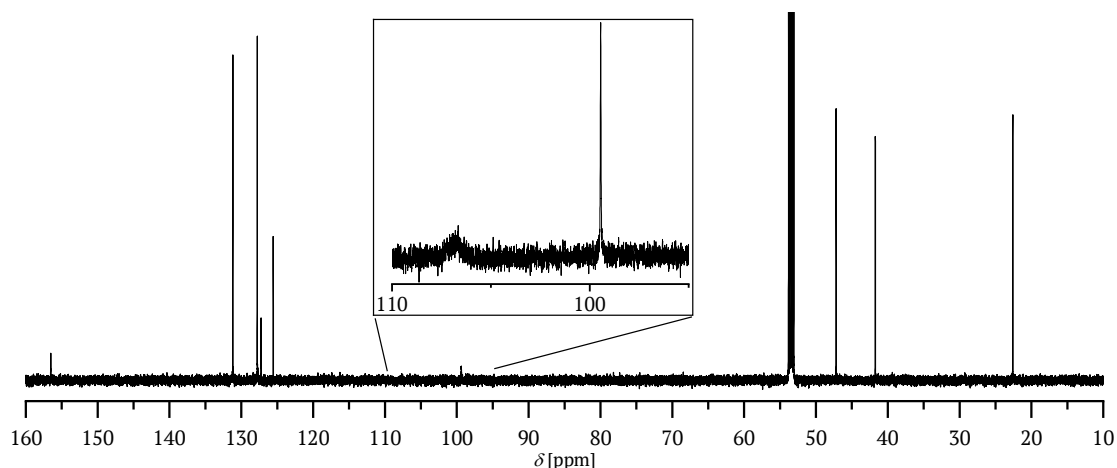


Abbildung 2.1: Bei 5 °C gemessenes ^{13}C -NMR-Spektrum (150.9 Mhz, d_2 -DCM) von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. Der eingefügte, vergrößerte Bereich enthält die beiden Alkin-Kohlenstoff-Signale.

Das Infrarot-Spektrum der Verbindung zeigt mehrere Banden im Bereich von C–H-Valenzschwingungen (siehe Abbildung 2.2). Hiervon lassen sich die Bande bei $\tilde{\nu} = 3073 \text{ cm}^{-1}$ der $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}$ - und die Banden bei $\tilde{\nu} = 2854$ und 2933 cm^{-1} den $\text{C}_{\text{hpp}}\text{-H}$ -Valenzschwingungen zuordnen.^[75] Die starke Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1573 \text{ cm}^{-1}$ entspricht der C=N-Valenzschwingung der Guanidinat-Einheiten.^[75] Eine Bande im typischen Bereich für B–H-Valenzschwingungen von $\tilde{\nu} = 2200$ bis 2400 cm^{-1} ist im Infrarot-Spektrum nicht erkennbar.^[230] Die Bande bei $\tilde{\nu} = 2144 \text{ cm}^{-1}$ entspricht keiner B–H-Schwingung, sondern der C≡C-Valenzschwingung.^[231] Im Vergleich zum Lithiumphenylacetylid liegt eine Blauverschiebung von $\Delta\tilde{\nu} = 114 \text{ cm}^{-1}$ vor.

Bei zwei Ethinyl-Einheiten in einem C_2 -symmetrischen Molekül sollten separate In-Phase- und Außer-Phase-Valenzschwingungen auftreten. Für die Zuordnung der Banden wurde das Infrarot-Spektrum daher mit quantenchemischen Methoden simuliert.^v Die errechneten C≡C-Valenzschwingungen liegen bei $\tilde{\nu} = 2175$ und 2178 cm^{-1} , was einer guten Übereinstimmung mit dem experimentell gemessenen Wert von $\tilde{\nu} = 2144 \text{ cm}^{-1}$ entspricht. Die beiden verschiedenen Moden liegen aber innerhalb der Auflösungsgrenzen des Infrarot-Spektrometers und sind somit nicht trennbar.

^v Als Funktional wurde B3LYP mit Dispersionskorrektur DFT-D3 in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVPP verwendet.

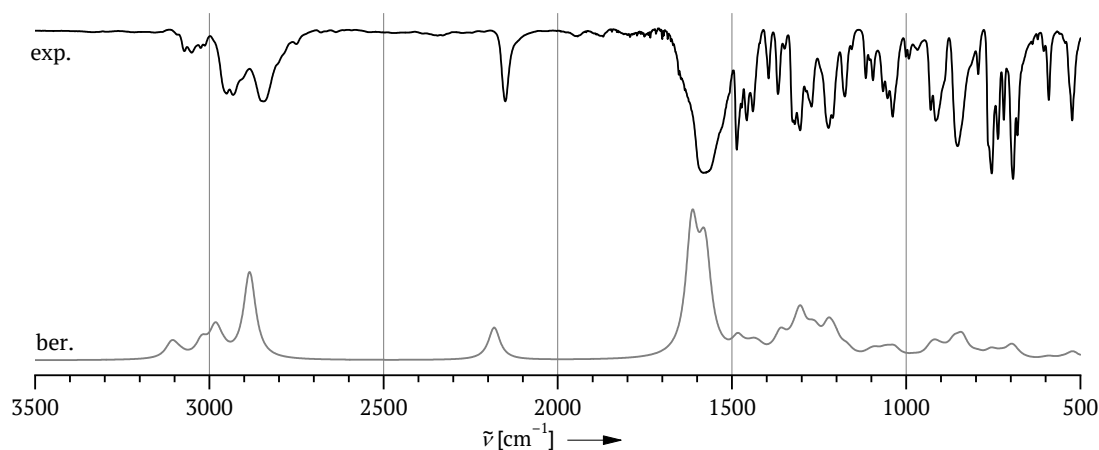


Abbildung 2.2: Vergleich zwischen experimentellem (oben) und simuliertem Infrarot-Spektrum (unten) von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$.

Im HR-EI⁺-Massenspektrum entspricht das Signal mit dem höchsten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis dem Molekül-Ionen-Signal bei $m/z = 500.3030$ (85 %). Das Basis-Signal des Spektrums liegt bei $m/z = 471.2681$ (100 %) und lässt sich durch eine Fragmentierung von $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ erklären. Durch das Isotopenverhältnis von ^{10}B zu ^{11}B (0.2 zu 0.8) lässt sich anhand der Intensität des um $m/z = 1$ geringeren Signals die Anzahl der Boratome in der Verbindung bestimmen (siehe Abbildung 2.3). Das Isotopenmuster beider Signale entspricht einem Isotopenmuster einer Verbindung mit zwei Boratomen. Für das Molekül-Ionen-Signal ist ein Vergleich zwischen experimentellem und simuliertem Isotopenmuster in Abbildung 2.3 gezeigt.

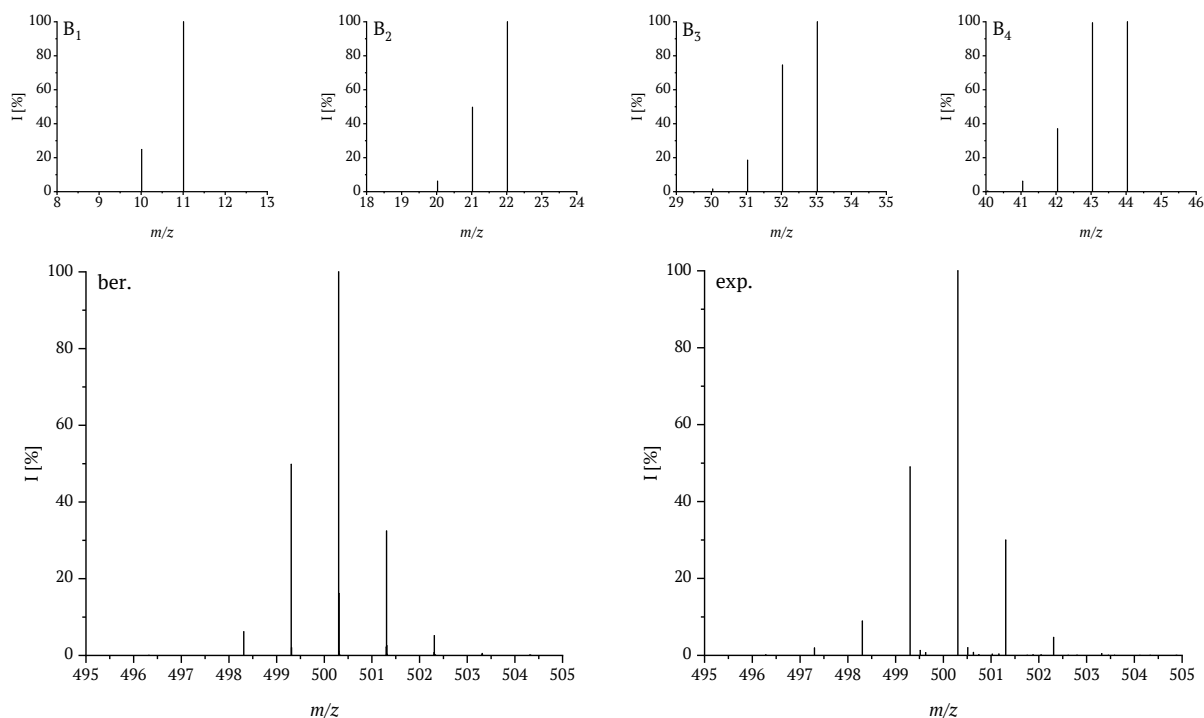


Abbildung 2.3: Charakteristische simulierte Isotopenmuster für verschiedene Bor-Zusammensetzungen (oben), Simuliertes Massenspektrum von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (unten links) und entsprechender Ausschnitt des experimentellen HR-EI⁺-Massenspektrums (unten rechts).

Die von der Verbindung erhaltenen Kristalle konnten röntgenkristallographisch gemessen werden. Die erhaltene Struktur von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

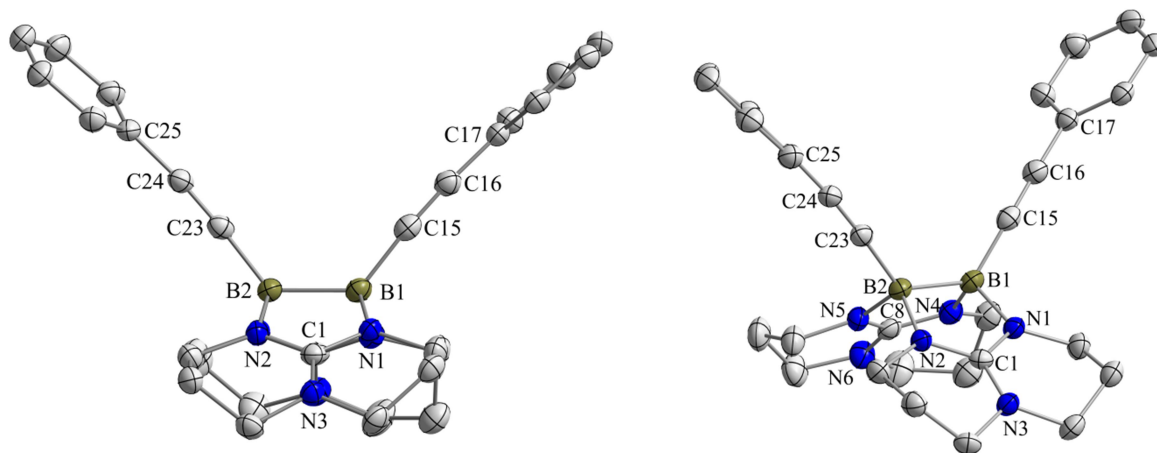
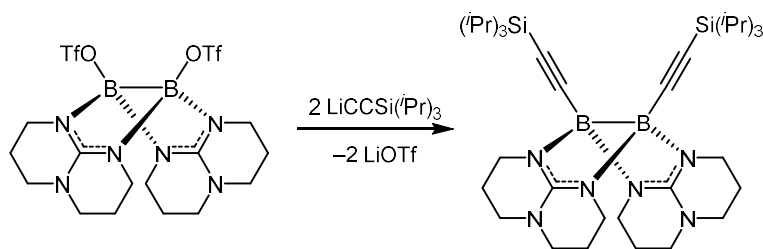


Abbildung 2.4: Molekülstruktur von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (zwei Perspektiven). Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.767(5), B1–N1 1.564(4), B1–N4 1.566(4), B2–N2 1.564(4), B2–N5 1.572(4), N1–C1 1.339(3), N2–C1 1.334(4), N4–C8 1.344(4), N5–C8 1.336(4), C1–N3 1.356(4), C8–N6 1.348 (4), B1–C15 1.581(4), B2–C23 1.578(6), C15–C16 1.211(4), C16–C17 1.438(4), C17–C18 1.398(5), C17–C22 1.396(4), C18–C19 1.386(4), C21–C22 1.384(5), C20–C21 1.384(5), C19–C20 1.382(5), C23–C24 1.216(5), C24–C25 1.441(5), C25–C26 1.393(5), C25–C30 1.395(4), C26–C27 1.387(6), C27–C28 1.374(4), C29–C30 1.382(5), C28–C29 1.389(5), C15–B1–B2 127.7(3), C23–B2–B1 128.0(3), N1–B1–N4 111.6(2), N2–B2–N5 111.2(2), N1–C1–N2 115.2(2), N4–C8–N5 115.1(3), B1–C15–C16 171.9(3), C15–C16–C17 175.1(4), B2–C23–C24 177.0(3), C23–C24–C25 175.0(3), C15–B1–B2–C23 7.1(5).

Die B–B-Bindungslänge beträgt 1.767(5) Å und ist damit im Vergleich zum Edukt $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit 1.708(4) Å deutlich verlängert. Die Länge ist ähnlich zum Abstand von 1.772 Å in $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und liegt im charakteristischen Bereich einer B–B-Einfachbindung.^[232] Die B–C-Bindungen verfügen über eine Länge von 1.581(4) und 1.578(6) Å. Vergleicht man die Bindungslänge mit der von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (1.584(5) Å) oder Trimethylboran (1.578(1) Å) handelt es sich hierbei um typische Längen für B–C-Einfachbindungen.^[220, 233] Die Längen der C–C-Bindungen entsprechen mit 1.211(4) und 1.216(5) Å der Erwartung für Dreifachbindungen. In Phenylacetylen verfügt die C–C-Bindung über eine Länge von 1.194(9) Å.^[234] Mit N–B–N-Winkeln von 111.6(2) und 111.2(2)° sind die hpp-Einheiten wie bei $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ dachförmig angeordnet. Die beiden Acetylid-Gruppen sind mit einem Diederwinkel von 7.1(5)° geringfügig zueinander verdreht.

2.1.1.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$

Im Hinblick auf weitere Folgechemie wurde eine analoge Umsetzung mit Lithiumtri(*iso*-propyl)silylacetylid durchgeführt. Die Tri(*iso*-propyl)silyl-Gruppe lässt sich im nächsten Schritt mit Fluorid-Ionen abspalten und durch Protonen ersetzen, was als Ansatzpunkt für weitere Derivatisierungen dient.



Schema 2.3: Synthese von $[(i\text{Pr})_3\text{SiCC}(\mu\text{-hpp})]_2$ durch Umsetzung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Lithiumtri(*iso*-propyl)silylacetylid.

Zuerst wurde $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ in THF als Suspension vorgelegt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von Lithiumtri(*iso*-propyl)silylacetylid in THF versetzt. Lithiumtri(*iso*-propyl)silylacetylid wurde zuvor aus der Reaktion von $t\text{BuLi}$ mit Tri(*iso*-propyl)silylacetylen bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand mehrfach mit Methanol, Toluol und *n*-Pentan gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde erneut in DCM aufgenommen und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisiert.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum in d_2 -DCM zeigt neben dem erwarteten Produktsignal bei $\delta = -5.75\text{ ppm}$ noch ein weiteres Signal bei $\delta = -16.91\text{ ppm}$. Beide Signale weisen keine Veränderung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf. Die Verunreinigung ließ sich keiner bereits bekannten Verbindung zuordnen. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale der hpp-Einheiten bei $\delta = 3.34$ bis 3.03 ppm und $\delta = 1.94$ bis 1.77 ppm . Zusätzlich sind noch ein Dublett bei $\delta = 1.01\text{ ppm}$ und ein Sextett bei $\delta = 0.84\text{ ppm}$ mit einem Integralverhältnis von 1 zu 6 erkennbar, welche beide von den *iso*-Propyl-Gruppen stammen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum deutet mit einem Satz an hpp-Signalen auf eine symmetrische Verbindung hin. Diese liegen bei $\delta = 158.12\text{ (C}_q\text{)}$, $46.79\text{ (N-CH}_2\text{)}$, $41.40\text{ (N-CH}_2\text{)}$ und $22.48\text{ ppm (CH}_2\text{)}$. Die Signale der *iso*-Propyl-Gruppen der Tri(*iso*-propyl)silylacetylid-Einheiten sind bei $\delta = 18.56\text{ (CH}_3\text{)}$ und 11.94 ppm (CH) zu erkennen. Von den Alkin-Einheiten konnte das Signal des Silizium-gebundenen Kohlenstoffatoms bei $\delta = 109.45\text{ ppm}$ über $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Messungen zugeordnet werden. Das borgebundene Kohlenstoffatom ist hier ebenfalls aufgrund des Bor-Quadrupolmoments nicht im Spektrum erkennbar. Eine Messung bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ wurde aufgrund der Verunreinigung nicht durchgeführt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches vor der Aufreinigung belegt einen Lewis-Basen-Austausch durch das Signal von freiem Triflat bei $\delta = -79.27\text{ ppm}$.

Im EI^+ -Massenspektrum ist das Molekül-Ionen-Signal bei $m/z = 660.5$ das Basis-Signal des Spektrums. Weitere Signale sind $m/z = 617.5\text{ ([M-}^i\text{Pr}]^+, 24\text{ \%})$, $m/z = 503.4\text{ ([M-(}^i\text{Pr)}_3\text{Si}]^+, 11\text{ \%})}$ und $m/z = 479.4\text{ ([M-CCSi}(^i\text{Pr)}_3]^+, 12\text{ \%})}$. Das Isotopenmuster entspricht jeweils einem B_2 -Muster.

Die gewonnenen Kristalle waren röntgenkristallographisch messbar und die daraus erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 2.5 dargestellt. In der Elementarzelle wurden zwei unterschiedliche Moleküle $[(i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ vermessen. Der Abstand zwischen den beiden Boratomen beträgt 1.742(8) bzw. 1.761(8) Å und entspricht einer B–B-Einfachbindung.^[232] Im Vergleich zum Edukt mit 1.708(4) Å ist die Bindung verlängert. Die B–C-Bindungslängen betragen 1.560(8) und 1.591(9), bzw. 1.562(8) und 1.598(9) Å und entsprechen denen von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. Die Längen der C–C-Dreifachbindungen liegen mit 1.224(8) und 1.225(8), bzw. 1.214(9) und 1.221(8) Å ebenso im erwarteten Bereich. Der Diederwinkel der beiden Tri(*iso*-propyl)silyl-Gruppen ist mit 15.1(9), bzw. 14.2(8)° größer als im vergleichbaren $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit 7.1(5)°, was sich auf den größeren sterischen Anspruch der Tri(*iso*-propyl)silyl-Gruppen zurückführen lässt.

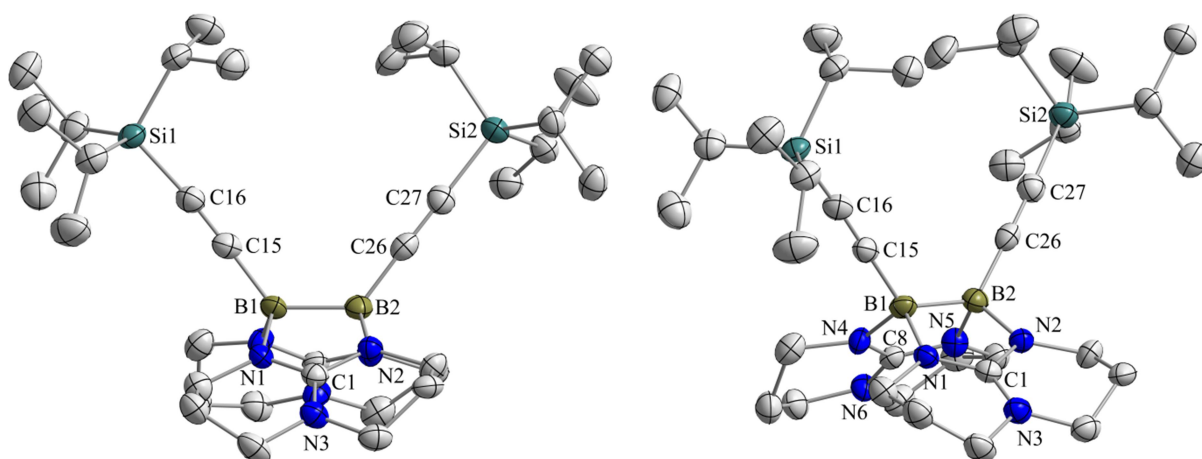


Abbildung 2.5: Molekülstruktur von einem der beiden Moleküle $[(i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ pro Elementarzelle (zwei Perspektiven). Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.742(8), B1–C15 1.591(9), B2–C26 1.560(8), C15–C16 1.224(8), C16–Si1 1.811(6), Si1–C20 1.871(5), C20–C21 1.535(7), C20–C22 1.551(7), C26–C27 1.225(8), C27–Si2 1.832(5), C15–B1–B2 126.5(5), C26–B2–B1 126.9(5), N1–B1–N4 110.6(4), N2–B2–N5 110.3(4), B1–C15–C16 177.2(6), C15–C16–Si1 174.5(5), B2–C26–C27 175.4(5), C26–C27–Si2 177.3(5), C15–B1–B2–C26 15.1(9); B1'–B2' 1.761(8), B1'–C15' 1.562(9), B2'–C26' 1.598(9), C15'–C16' 1.214(9), C16'–Si1' 1.833(6), Si1'–C20' 1.865(6), C20'–C21' 1.540(9), C20'–C22' 1.547(9), C26'–C27' 1.221(8), C27'–Si2' 1.808(6), C15'–B1'–B2' 127.0(5), C26'–B2'–B1' 124.2(5), N1'–B1'–N4' 109.9(4), N2'–B2'–N5' 111.2(4), B1'–C15'–C16' 176.7(6), C15'–C16'–Si1' 174.2(5), B2'–C26'–C27' 175.0(6), C26'–C27'–Si2' 174.3(5), C15'–B1'–B2'–C26' 14.2(8);

2.1.1.3 Synthese und Charakterisierung von $[(i\text{BuCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$

Als letzte Acetylid-Verbindung wurde die Umsetzung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Lithium-*tert*-butylacetylid untersucht. Das Acetylid wurde aus der Umsetzung von 3,3-Dimethylbutin mit $i\text{BuLi}$ bei -70°C dargestellt und tropfenweise zu einer Lösung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ in THF gegeben. Die Reaktionslösung wurde nach einer Stunde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist Singulett-Signale bei $\delta = -5.94$ ppm und $\delta = -16.83$ ppm auf, wovon sich das Signal bei $\delta = -5.94$ ppm dem Produkt $[({}^t\text{BuCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ zuordnen lässt. Die Verunreinigung bei $\delta = -16.83$ ppm ähnelt dem Signal der Verunreinigung bei Umsetzung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{LiCCSi}({}^i\text{Pr})_3$ bei $\delta = -16.91$ ppm, was eine identische oder analoge Spezies nahe legt. Das Auftreten der Verunreinigung bei der Reaktion mit den elektronenreicheren Acetylenen $\text{LiCCSi}({}^i\text{Pr})_3$ und LiCC^tBu , aber nicht bei der Umsetzung mit LiCCPh (siehe Abbildung 2.6) deutet darauf hin, dass die Nebenreaktion erst mit stärkeren Lewis-Basen auftritt. Das HR-EI $^+$ -Massenspektrum belegt die erfolgreiche Produktbildung durch das Molekül-Ionen-Signal von $[({}^t\text{BuCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ bei $m/z = 460.3643$ (36 %).

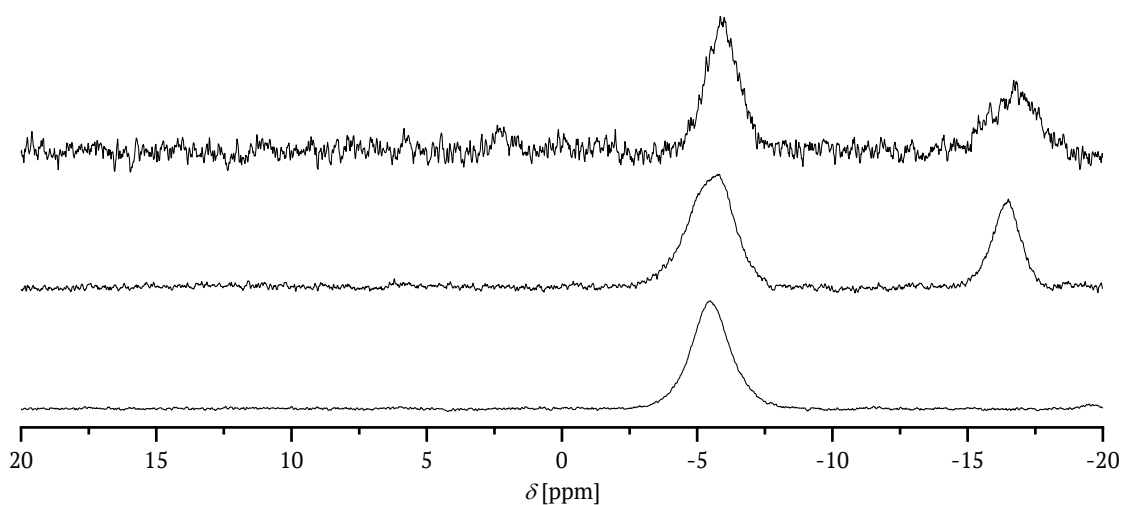
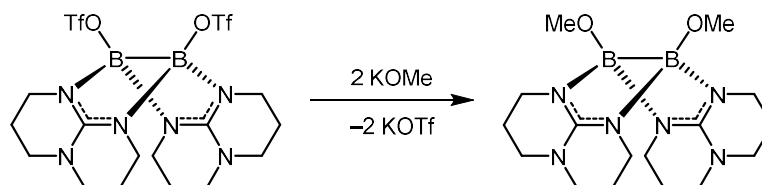


Abbildung 2.6: ^{11}B -NMR-Spektren (128.3 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$) von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (unten), $[({}^i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (mittig) und $[({}^t\text{BuCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (oben).

Aufgrund der auftretenden Verunreinigung bei elektronenreicheren Acetylenen wurde auf weitere Umsetzungen und Analytik verzichtet.

2.1.1.4 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$

Die Methanol-Waschlösungen bei der Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[({}^i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurden aufgefangen und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei ist ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 3.35$ ppm zu erkennen. Die ähnliche Verschiebung zu $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\delta = 4.66$ ppm legt eine B–O-Bindung nahe, vermutlich das Produkt einer Methanolat-Substitution. Um zu überprüfen ob es sich um ein Austauschprodukt mit Methanol handelt und ob die Verbindung selektiv herstellbar ist wurde $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Kaliummethanolat umgesetzt (siehe Schema 2.4).



Schema 2.4: Synthese von $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ durch Umsetzung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit KOMe.

Hierzu wurde $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ als Suspension in Methanol vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von Kaliummethanolat in Methanol versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, filtriert und erneut vom Lösungsmittel befreit. Durch Umkristallisation in DCM konnte das erwartete Produkt $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ in 61 % Ausbeute erhalten werden.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum in d_6 -Benzol weist ein Singulett bei $\delta = 3.35$ ppm auf. Das Signal ist im Vergleich zum Edukt mit $\delta = 4.66$ ppm leicht hochfeldverschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale der hpp-Gruppen bei $\delta = 3.58$ bis 3.09 ppm für die *o*- CH_2 -Gruppen, bei $\delta = 2.47$ bis 2.37 ppm für die *p*- CH_2 -Gruppen und bei $\delta = 1.44$ bis 1.33 ppm für die *m*- CH_2 -Gruppen. Zusätzlich ist noch ein Singulett bei $\delta = 3.87$ ppm erkennbar, das sich der Methylgruppe zuordnen lässt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt ein Signalsatz der hpp-Gruppen bei $\delta = 154.59$ (C_q), 46.78 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 37.97 ($\text{N}-\text{CH}_2$) und 22.19 ppm (CH_2) auf. Das Signal der Methyl-Gruppen liegt bei $\delta = 52.20$ ppm. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vor Aufarbeitung zeigt auch hier die Abspaltung der Triflat-Gruppen durch das entsprechende Signal des freien Triflats bei $\delta = -78.96$ ppm.

Die charakteristischen Banden im Infrarot-Spektrum sind zum einen die typischen C-H-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2919$, 2843 und 2795 cm^{-1} und zum anderen die C=N-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1591$ cm^{-1} . Zwei Banden bei $\tilde{\nu} = 1202$ und 1130 cm^{-1} stimmen gut mit den quantenchemisch berechneten^{vi} Werten für die B-O-Schwingungen bei $\tilde{\nu} = 1239$ und 1163 cm^{-1} überein, lassen sich aber durch ihre Lage im Fingerprint-Bereich nicht eindeutig zuordnen.

Im HR-EI⁺-Massenspektrum ist das Molekül-Ionen-Signal gleichzeitig das Basis-Signal bei $m/z = 360.2611$. Daneben treten noch weitere Signale auf, die Fragmenten der Verbindung zugeordnet werden können. Das Signal bei $m/z = 345.2376$ (46 %) resultiert aus der Abspaltung einer Methylgruppe. Das Isotopenmuster der beschriebenen Signale ist jeweils charakteristisch für eine Verbindung mit zwei Boratomen.

^{vi} Als Funktional wurde B3LYP mit Dispersionskorrektur DFT-D3 in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVPP verwendet.

Die erhaltenen Kristalle konnten röntgenkristallographisch vermessen werden, die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Die B–B-Bindungslänge beträgt 1.773(2) Å und ist damit deutlich länger als im Edukt [(TfO)B(μ -hpp)]₂ mit 1.708(4) Å, obwohl beide Verbindungen über eine B–O-Bindung verfügen. Die Länge der B–O-Bindung beträgt 1.463(2), bzw. 1.465(2) Å, was im Vergleich zum Edukt, eine deutliche Verkürzung um 0.116 Å darstellt. Der Abstand liegt im Bereich einer B–O-Einfachbindung eines sp³-hybridisierten Boratoms, vergleichbar mit der B–O-Bindungslänge in [HOB(C₆F₅)₃]⁻ mit 1.466(3) Å.^[235] Die Verkürzung im Vergleich zum Edukt lässt auf eine stärkere B–O-Bindung der Methoxy-Gruppe bei gleichzeitiger Schwächung der B–B-Bindung schließen. Die C–O-Bindung verfügt über eine für Alkoxy-Einheiten typische Länge von 1.402(2), bzw. 1.400(2) Å.^[236] Mit einem N–B–N-Winkel von 110.8° sind die hpp-Einheiten dachartig angeordnet und die Methoxy-Einheiten sind beide in die gleiche Richtung abgewinkelt. Quantenchemischen Untersuchungen^{vii} zufolge wäre eine C₂-symmetrische Anordnung günstiger, jedoch könnten die in der Kristallstruktur auftretenden Packungseffekte ausschlaggebend sein. Der O–B–B–O-Diederwinkel beträgt lediglich 3.4(2)°.

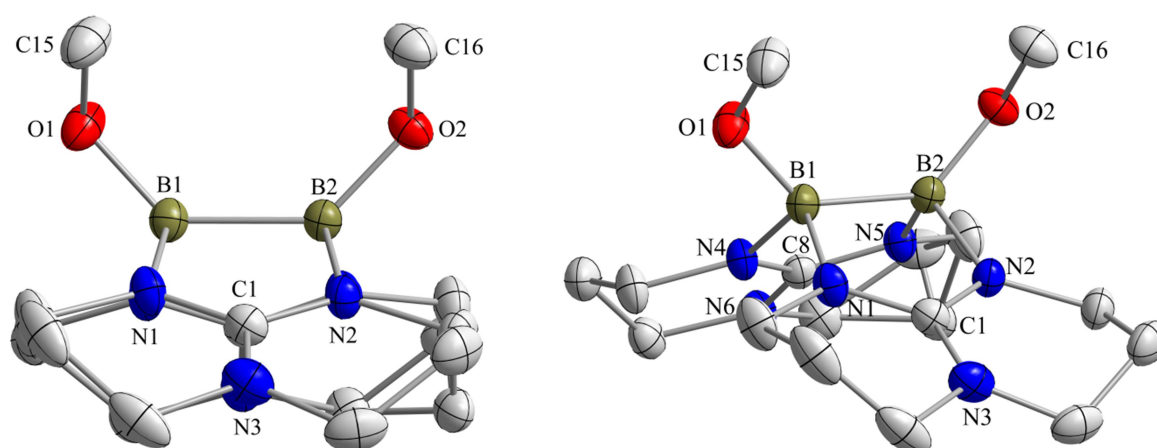


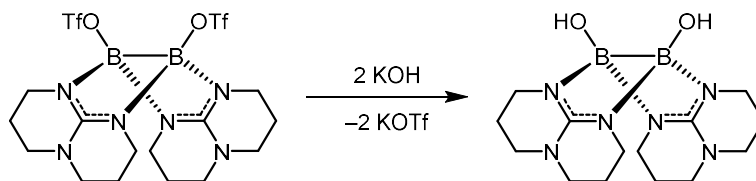
Abbildung 2.7: Molekülstruktur von [(MeO)B(μ -hpp)]₂ (zwei Perspektiven). Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.773(2), B1–N1 1.587(2), B1–N4 1.560(2), B2–N2 1.594(2), B2–N5 1.563(2), N1–C1 1.336(2), N2–C1 1.337(2), N4–C8 1.343(2), N5–C8 1.343(2), C1–N3 1.363(2), C8–N6 1.352(2), B1–O1 1.463(2), B2–O2 1.465(2), O1–C15 1.402(2), O2–C16 1.400(2), O1–B1–B2 132.4(1), O2–B2–B1 133.6(1), N1–B1–N4 110.8(1), N2–B2–N5 111.4(1), N1–C1–N2 115.6(1), N4–C8–N5 115.2(1), B1–O1–C15 116.6(1), B2–O2–C16 117.4(1), O1–B1–B2–O2 3.4(2).

2.1.1.5 Darstellung von [(HO)B(μ -hpp)]₂

Neben der Umsetzung mit Kaliummethanolat wurde auch eine Umsetzung mit Kaliumhydroxid untersucht (siehe Schema 2.5). Dabei wurde [(TfO)B(μ -hpp)]₂ in THF vorgelegt und mit festem

^{vii} Als Funktional wurde B3LYP mit Dispersionskorrektur DFT-D3 in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVPP verwendet.

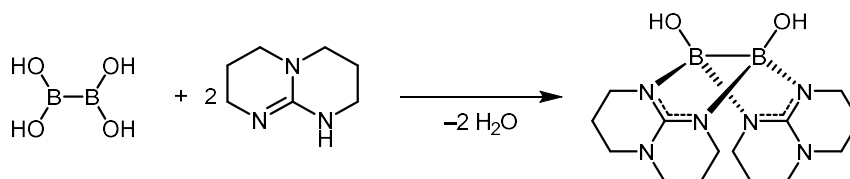
Kaliumhydroxid versetzt. Durch Zugabe von katalytischen Mengen Wasser wird die Löslichkeit der Edukte begünstigt und die Reaktion beschleunigt.



Schema 2.5: Darstellung von $[(HO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ durch Umsetzung von $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ mit KOH.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in d_2 -DCM weist ein Singulett bei $\delta = 1.38$ ppm auf und keine Edukt-Signale. Das entspricht in guter Übereinstimmung der, nach quantenchemischen Untersuchungen^{viii}, erwarteten Verschiebung von $\delta = 0.97$ ppm. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist das Signal einer freien Triflat-Gruppe bei $\delta = -79.29$ ppm zu erkennen. Zuletzt ist auch im ^1H -NMR-Spektrum neben den charakteristischen hpp-Signalen ein breites Singulett bei $\delta = 4.09$ ppm zu erkennen. Die Breite des Signals geht vermutlich auf eine Linienverbreiterung aufgrund von intermolekularen Protonen-Austauschprozessen zurück und legt nahe, dass es sich dabei um eine Hydroxyl-Gruppe handelt.^[237] Im Gegensatz zu vergleichbaren Diboran(4)-Verbindungen verfügt $[(HO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ über eine hohe Wasserstabilität und konnte auch in reinem Wasser noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass $[(HO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ auch über eine alternative Route dargestellt werden kann. Ausgehend von einer vorhandenen B–B-Bindung in Tetrahydroxydiboran wurden durch Kondensationsreaktionen zwei der Hydroxylgruppen durch verbrückende hpp-Einheiten ausgetauscht (siehe Schema 2.6).



Schema 2.6: Darstellung von $[(HO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ durch eine Kondensationsreaktion von $B_2(OH)_4$ und hppH.

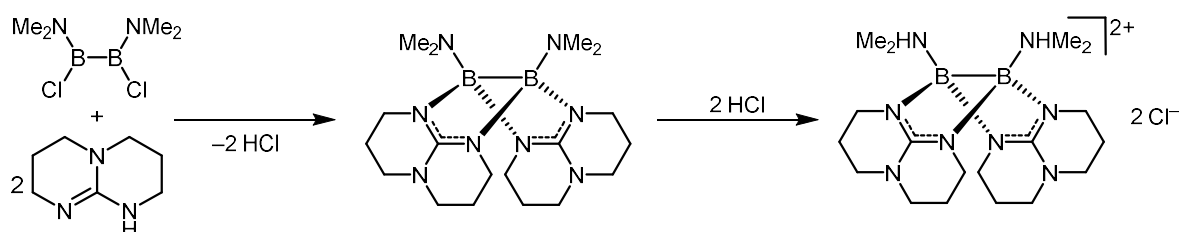
Hierzu wurde $B_2(OH)_4$ in Toluol vorgelegt und mit hppH versetzt. Nach 20 Stunden Rühren bei 110 °C wurde die Toluolphase entnommen und der Rückstand mehrfach mit Toluol gewaschen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum in d_6 -DMSO zeigt mit einem Signal bei $\delta = 1.40$ ppm eine gute Übereinstimmung mit der Analytik der Umsetzung von $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ mit KOH. Im ^1H -NMR-Spektrum ist ebenfalls ein breites Singulett erkennbar, jedoch leicht tieffeldverschoben mit

^{viii} Als Funktional wurde B3LYP mit Dispersionskorrektur DFT-D3 in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVPP verwendet.

einem Signal bei $\delta = 5.53$ ppm. Die Differenz von $\Delta\delta = 1.44$ ppm ist durch die unterschiedlichen Lösungsmittel erklärbar. Auf eine polare Gruppe wie die Hydroxyl-Gruppe hat die Solvatisierung durch ein stark polares Lösungsmittel wie DMSO einen größeren Einfluss als auf die unpolaren Methylengruppen des Moleküls.^[238] Es wurden keine röntgenkristallographisch messbaren Kristalle der Verbindung erhalten.

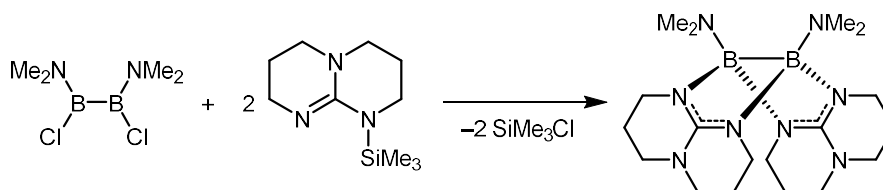
2.1.1.6 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$

Wie eingangs erwähnt, wurde 2008 von Dinda *et al.* das Dikation $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ dargestellt.^[210] Dabei wurde ebenfalls keine katalytische Dehydrokupplung zur B–B-Bindungsknüpfung eingesetzt, sondern ein Substituentenaustausch an $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ vorgenommen (siehe Schema 2.7). Unter HCl-Abspaltung ersetzt jeweils ein verbrückender Guanidinat-Ligand einen Chlorid-Substituenten. Die *in-situ* entstehende Brønsted-Säure protoniert allerdings sofort die Amin-Gruppe, sodass nur das Hydrochlorid erhalten werden konnte.



Schema 2.7: Darstellung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ über Reaktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit hppH unter HCl-Abspaltung. Das intermediär entstehende $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ wird direkt durch *in-situ* entstehendes HCl protoniert.

Durch die Substitution des stickstoffgebundenen Wasserstoffatoms in hppH kann die Bildung von HCl als Nebenprodukt verhindert werden. Bei Verwendung von hppSiMe₃ entsteht lediglich Chlortrimethylsilan als Nebenprodukt, wodurch keine Protonierung stattfinden kann (siehe Schema 2.8).



Schema 2.8: Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ über Reaktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit hppSiMe₃ unter SiMe₃Cl-Abspaltung.

Die Darstellung von hppSiMe₃ erfolgte nach der Literaturvorschrift durch Umsetzung von hppH mit ⁿBuLi und SiMe₃Cl.^[239] Das Diboran $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ wurde in Toluol vorgelegt und mit,

ebenfalls in Toluol gelöstem, hppSiMe_3 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich anschaulich per ^{29}Si -NMR-Spektrum verfolgen. Das Signal des Edukts bei $\delta = 0.70$ ppm ist nach der Umsetzung nicht mehr vorhanden, stattdessen tritt das Signal von SiMe_3Cl bei $\delta = 29.22$ ppm auf. Zusätzlich sind aber auch weitere Verunreinigungen bei $\delta = 6.28, -0.99, -215.29$ ppm zu erkennen, die sich keiner bekannten Verbindung zuordnen lassen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist mehrere Signale bei $\delta = 5.37, 2.77, 1.56$ und -0.22 ppm auf, ein Bereich der typisch für sp^3 -hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen ist.^[240] Im Vergleich zum Edukt mit $\delta = 37.46$ ppm sind die gefundenen Signale deutlich hochfeldverschoben und deuten auf ein guanidinatstabilisiertes Diboran(4) hin. Das Signal bei $\delta = 1.56$ ppm liegt nahe an der, nach quantenchemischen Untersuchungen^{ix}, erwarteten Verschiebung von $\delta = 2.18$ ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt neben den hpp-Signalen ein Singulett bei $\delta = 2.53$ ppm auf. Dabei handelt es sich um die stickstoffgebundenen Methyl-Gruppen die im Edukt $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ bei $\delta = 2.94$ und 2.91 ppm lagen. Im Hydrochlorid $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ sind die Methylgruppen ebenfalls bei einer Verschiebung von $\delta = 2.51$ ppm zu erkennen, liegen aufgrund der Kopplung mit dem Ammonium-Wasserstoffatom aber als Dublett vor. Die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome selbst sind in $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ als Septett bei $\delta = 8.90$ ppm zu erkennen. Nach der Umsetzung mit hppSiMe_3 ist in diesem Bereich kein Signal sichtbar. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale der hpp-Einheiten bei $\delta = 151.92$ (C_q), 48.96 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 42.98 ($\text{N}-\text{CH}_2$) und 24.81 ppm (CH_2). Darüber hinaus liegen zwei weitere Signale bei $\delta = 38.42$ ($\text{N}-\text{CH}_3$) und 3.63 ppm ($\text{Si}-\text{CH}_3$) vor, die sich den Methyl-Gruppen zuordnen lassen. Bei längerer Reaktionsdauer ist eine Protonierung der Verbindung anhand der charakteristischen Signale des stickstoffgebundenen Wasserstoffatoms im ^1H -NMR-Spektrum erkennbar. Die Neigung zur Protonierung spiegelt sich in der äußerst hohen Protonenaffinität von $1155.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die NMe_2 -Gruppe wider. Damit weist die Verbindung sogar eine um $175.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere Brønsted-Basizität als NEt_3 auf. Die hohe Empfindlichkeit der Verbindung und die entstehenden Verunreinigungen verhinderten eine Isolierung der Verbindung über diesen Syntheseweg.

Ein effektiverer Zugang könnte sich aus dem bereits bekannten Hydrochlorid ergeben. Um Aussagen über die Reaktivität von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ treffen zu können wurde zuerst eine Analyse der Bindungssituation mit quantenchemischen Methoden durchgeführt. Zur Klärung ob es sich um ein doppeltes Ammonium- oder Boronium-Kation handelt wurde die Mulliken-

^{ix} Als Funktional wurde B3LYP mit Dispersionskorrektur DFT-D3 in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVPP verwendet.

Ladung über Populationsanalysen ermittelt.^{ix} Als Referenzsystem wurde dabei das Ammonium-Kation $[\text{NH}_2\text{Me}_2]^+$ betrachtet (siehe Abbildung 2.8).

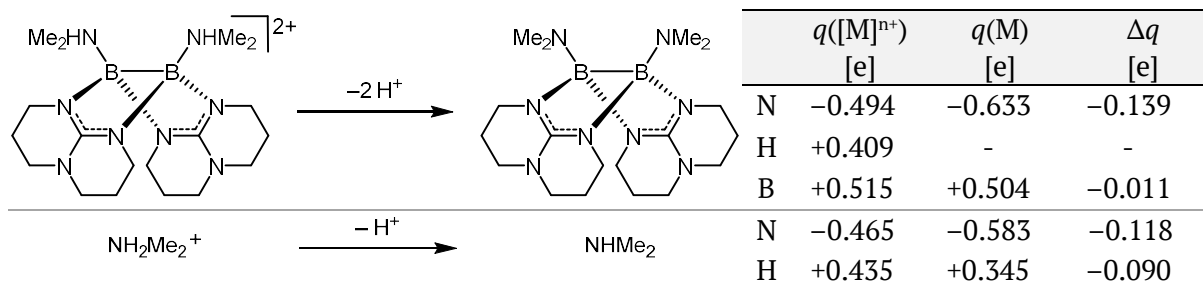
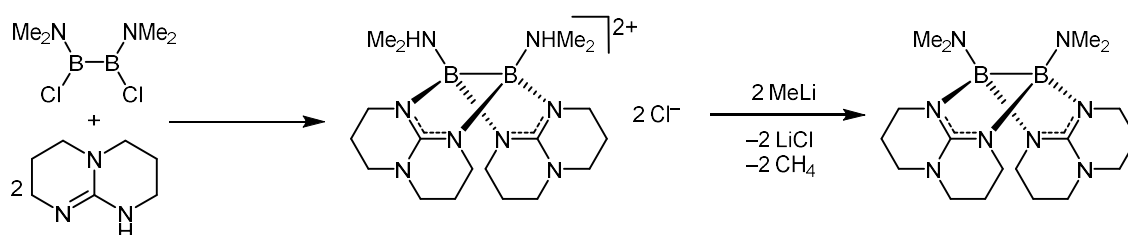


Abbildung 2.8: Vergleich zwischen $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ und $[\text{NH}_2\text{Me}_2]^+$ bei der Deprotonierung der Stickstoffatome.

Bei der Deprotonierung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ wird die negative Ladung an den Stickstoffatomen um $\Delta q = 0.139$ e erhöht. Die Ladung der Boratome ändert sich nur marginal von $q = +0.515$ e auf $q = +0.504$ e. Das Referenzsystem $[\text{NH}_2\text{Me}_2]^+$ zeigt eine ähnliche Veränderung der Stickstoff-Ladung um $\Delta q = 0.118$ e. Die Ladung der Wasserstoffatome beträgt $q = +0.409$ e bei $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ und $q = +0.435$ e bei $[\text{NH}_2\text{Me}_2]^+$. Aufgrund der analogen Verhältnisse der beiden Verbindungen und der minimalen Ladungsänderung der Boratome scheint die Bezeichnung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ als ein doppeltes Ammonium-Kation passend. Eine vergleichbare Reaktivität bezüglich Deprotonierung wird zusätzlich durch die ähnliche Ladung der Wasserstoffatome unterstützt.

Für die experimentelle Untersuchung der Deprotonierung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ wurde dieses gemäß der Literaturvorschrift dargestellt (siehe Schema 2.9).^[210] Als Brønsted-Base wurde Methyllithium gewählt, da die korrespondierende Brønsted-Säure Methan leicht als Gas aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann.



Schema 2.9: Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ durch Deprotonierung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$, welches aus der Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ und hppH gebildet wird.

$\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ wurde als Suspension in THF vorgelegt und mit einer Lösung von Methyllithium in Et_2O versetzt. Nach Abschluss der Gasentwicklung wurde die klare Lösung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wurde mehrfach mit Toluol

aus dem Rückstand extrahiert und schließlich nach Trocknen unter vermindertem Druck als ein farbloser Feststoff in 75 % Ausbeute erhalten.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum weist die Verbindung nur eine geringfügige tieffeldverschiebung im Vergleich zum kationischen Edukt auf. Vor der Deprotonierung war das Bor-Signal als ein Singulett bei $\delta = 1.33$ ppm in d_2 -DCM erkennbar, danach bei $\delta = 1.56$ ppm. Im in Abbildung 2.9 dargestellten ^1H -NMR-Spektrum ist die Deprotonierung der Verbindung sehr anschaulich erkennbar (siehe Abbildung 2.9). Nach Umsetzung mit Methyllithium ist kein Signal mehr bei $\delta = 8.90$ ppm vorhanden und die Methyl-Gruppen bilden lediglich ein Singulett bei $\delta = 2.30$ ppm, statt einem Dublett bei $\delta = 2.45$ ppm. Die Methylen-Gruppen der hpp-Einheiten lassen sich den Signalen bei $\delta = 3.48$ bis 3.05 ppm und bei $\delta = 1.98$ bis 1.81 ppm zuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen die Signale der hpp-Einheiten bei $\delta = 156.59$ (C_q), 47.96 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 43.00 ($\text{N}-\text{CH}_2$) und 23.14 ppm (CH_2). Das Signal der Methyl-Gruppe liegt bei $\delta = 39.16$ ppm und ist damit im Vergleich zum Edukt um $\Delta\delta = 1$ ppm hochfeldverschoben.

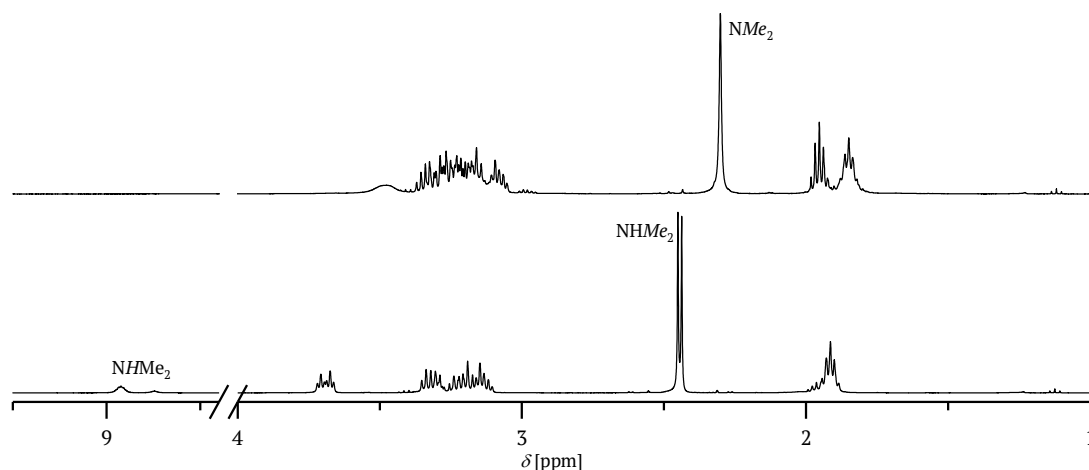


Abbildung 2.9: ^1H -NMR-Spektrum (399.9 MHz, d_2 -DCM) von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ (oben) und $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]\text{Cl}_2$ (unten).

Das Infrarot-Spektrum zeigt die Banden der C–H-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2939$, 2847 und 2750 cm^{-1} . Daneben tritt noch die intensive C=N-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1588$ cm^{-1} auf. Aufgrund der Lage im Fingerprintbereich und der zusätzlich vorhandenen B–N-Valenzschwingungen der hpp-Einheiten ist eine eindeutige Zuordnung der B–N-Schwingungen zu den NMe_2 -Gruppen nicht möglich.

Im HR-EI $^+$ -Massenspektrum ist das Molekül-Ionen-Signal bei $m/z = 386.3257$ (46 %) zu finden. Die Abspaltung einer NMe_2 -Gruppe führt zum Signal bei $m/z = 342.2754$ (67 %). Das Basis-Signal liegt bei $m/z = 314.2443$ und entspricht einem Fragment der Form $[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\text{NH}_2)]^+$.

Durch erneutes Lösen in DCM und Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten röntgenkristallographisch messbare Kristalle erhalten werden. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Der Abstand der Boratome beträgt $1.766(3)\text{ \AA}$ und ist damit im Vergleich zum Edukt mit $1.746(2)\text{ \AA}$ leicht vergrößert. Die Schwächung der B–B-Bindung lässt sich durch eine stärkere π -Rückbindung der Amino-Gruppen durch das verfügbare freie Elektronenpaar erklären. Dies wird durch die kürzeren B–N-Bindungen unterstützt. Diese betragen im Edukt $1.601(4)$ und $1.606(4)\text{ \AA}$ und nach der Deprotonierung lediglich $1.534(2)$ und $1.536(2)\text{ \AA}$. Der aufgespannte Winkel der hpp-Einheiten beträgt $110.3(1)$ und $109.8(1)^{\circ}$. Mit einem Diederwinkel von $1.0(3)^{\circ}$ sind die Amino-Gruppen nahezu syn-periplanar angeordnet.

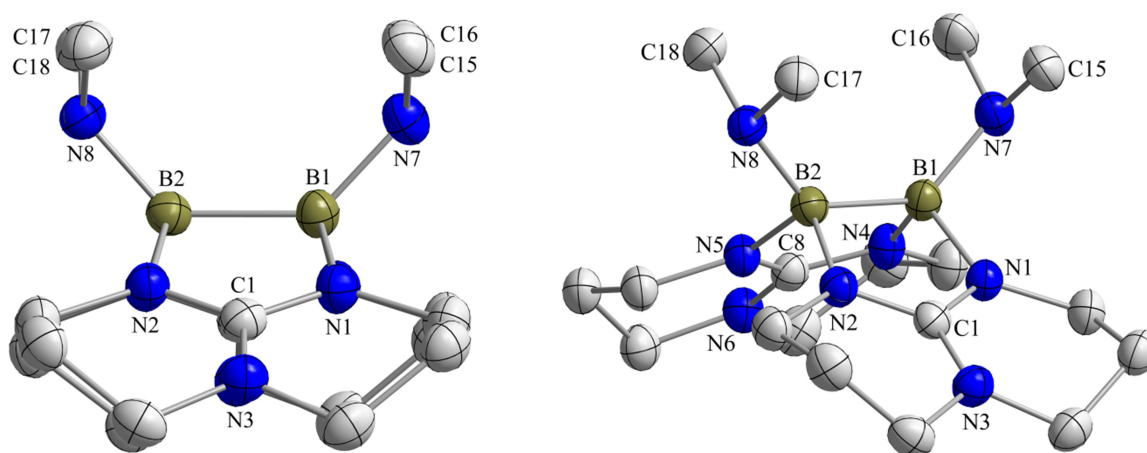
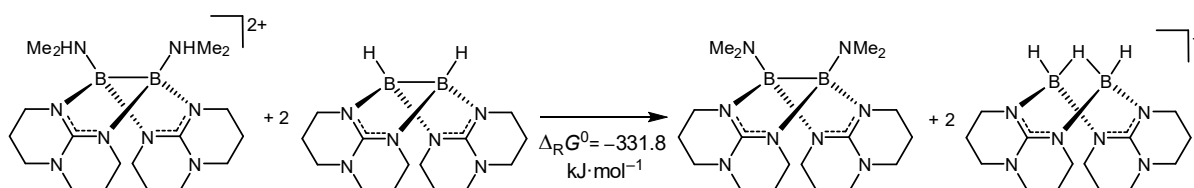


Abbildung 2.10: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (zwei Perspektiven). Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^{\circ}$): B1–B2 $1.766(3)$, B1–N1 $1.586(3)$, B1–N4 $1.589(2)$, B2–N2 $1.577(3)$, B2–N5 $1.574(2)$, N1–C1 $1.345(2)$, N2–C1 $1.337(2)$, N4–C8 $1.340(2)$, N5–C8 $1.574(2)$, C1–N3 $1.355(2)$, C8–N6 $1.360(2)$, B1–N7 $1.534(2)$, B2–N8 $1.536(2)$, N7–C15 $1.448(3)$, N7–C16 $1.445(3)$, N8–C17 $1.447(2)$, N8–C18 $1.451(3)$, N7–B1–B2 $132.9(2)$, N8–B2–B1 $131.7(2)$, N1–B1–N4 $110.3(1)$, N2–B2–N5 $109.8(1)$, N1–C1–N2 $115.2(1)$, N4–C8–N5 $115.5(1)$, C15–N7–C16 $109.6(1)$, C17–N8–C18 $109.4(1)$, N7–B1–B2–N8 $1.0(3)$, B1–B2–N8–C17 $-63.9(2)$, B1–B2–N8–C18 $64.8(2)$, B2–B1–N7–C15 $65.0(2)$, B2–B1–N7–C16 $-65.6(2)$.

Neben der Deprotonierung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ mit Methyllithium konnte auch gezeigt werden, dass die Reaktion mit Diboran(4) als Brønsted-Base durchgeführt werden kann (siehe Schema 2.10).



Schema 2.10: Darstellung von $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]\text{Cl}$ und $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ durch die Umsetzung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ mit $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$. Der Wert der Gibbs-Reaktionsenergie ist unter dem Reaktionspfeil angegeben und wurde auf B3LYP-D3/def2-TZVPP-Niveau errechnet.

Dabei inserieren die Protonen des Dikations in die nukleophile B–B-Bindung des Diborans(4), wodurch protoniertes Diboran(4) gebildet wird. Im ^1H -NMR-Spektrum liegt die Methylgruppe erwartungsgemäß als Singulett vor und es sind keine stark tieffeldverschobenen Signale erkennbar. Das in Abbildung 2.11 gezeigte ^{11}B -NMR-Spektrum lässt die Protonierung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ anhand des resultierenden Dubletts von $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ erkennen. Die Umsetzung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ zu $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ ist aufgrund der ähnlichen Verschiebung nur schwer anhand des ^{11}B -NMR-Spektrum auszumachen.

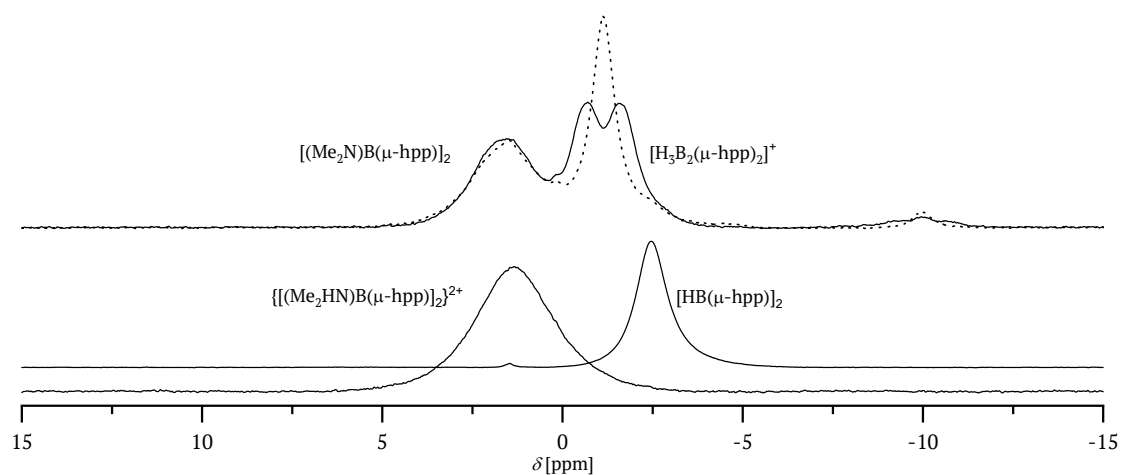


Abbildung 2.11: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.3 MHz, d_2 -DCM) von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ und $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ vor (unten) und nach der Umsetzung miteinander (oben); Die gepunktete Linie zeigt das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

2.1.2 Gegenüberstellung der experimentellen Parameter

Mit den, im vorangegangenen Kapitel vorgestellten, Verbindungen wurde eine Vielzahl an symmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindungen dargestellt. Von besonderem Interesse ist hierbei, welchen Einfluss die Substituenten auf die Reaktivität der B–B-Bindung haben. Hierfür wurden zunächst die experimentell zugänglichen Parameter wie B–B-Bindungslänge und ^{11}B -NMR-Verschiebung betrachtet. Zusätzlich zu den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden die in der Einleitung erwähnten symmetrischen Diborane(4) $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{}^n\text{Bu}(\mu\text{-hpp})]_2$ von Widera *et al.* in die Betrachtung mit einbezogen.^[221]

Bei den in Tabelle 2.1 dargestellten B–B-Bindungslängen ist zunächst der große Einfluss der Substituenten erkennbar. Die gemessenen Bindungslängen variieren von 1.708(4) Å bei $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ bis 1.773(2) Å bei $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$.

Tabelle 2.1: Vergleich der experimentellen B–B-Bindungslängen aus den Molekülstrukturen und der gemessenen ^{11}B -NMR-Verschiebungen für symmetrisch substituierte Diboran(4)-Verbindungen.

	$d_{\text{B-B}}$ [Å]	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]
$[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1.708(4)	5.08
$[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$	1.710(3)	3.64
$\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$	1.746(2)	1.33
$[\text{}^n\text{BuB}(\mu\text{-hpp})]_2$	1.755(3)	–1.39
$[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1.759(3)	–5.50
$[(\text{}^i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1.761(8) / 1.742(8)	–5.75
$[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1.766(3)	1.56
$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$	1.772(3)	–2.45
$[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1.773(2)	3.35

Die Verschiebungen der Diborane(4) im ^{11}B -NMR-Spektrum variieren ebenfalls stark in Abhängigkeit der Substituenten: von $\delta = 5.08$ ppm bei $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ bis $\delta = -5.75$ ppm bei $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. Dabei ist jedoch keine Korrelation zwischen der B–B-Bindungslänge und der entsprechenden ^{11}B -NMR-Verschiebung möglich. So verfügen $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ über fast gleiche Bindungslängen (1.772(3) zu 1.773(2) Å), unterscheiden sich aber in ihrem ^{11}B -NMR-Signal um $\Delta\delta = 5.8$ ppm. Ebenso hat $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ eine ähnliche NMR-Verschiebung wie $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($\delta = 3.64$ ppm zu $\delta = 3.35$ ppm), aber die Verbindungen unterscheiden sich trotzdem sehr stark in ihren B–B-Bindungslängen (1.710(3) zu 1.773(2) Å). Auch eine Korrelation zwischen einem der beiden Parameter und dem induktiven Effekt der Substituenten ist nicht erkennbar. Mit einer ^nBu -Gruppe als Substituent ist eine Schwächung der B–B-Bindung durch die elektronenschiebende Wirkung zu erwarten. Trotzdem tritt eine Verkürzung der B–B-Bindungslänge von 1.772(3) zu 1.755(3) Å auf. Daraus lässt sich der Schluss

ziehen, dass der Einfluss der Substituenten nicht alleine durch die experimentell erhaltenen Parameter beschrieben werden kann.

2.1.3 Analyse der Nukleophilie der Bor-Bor-Bindung

Um den Einfluss der Substituenten systematisch zu untersuchen wurden mehrere quantenchemisch berechnete Parameter betrachtet, um ein möglichst vollständiges Bild der Bindungssituation zu erhalten. Im Fokus der Untersuchung steht dabei die Nukleophilie der B–B-Bindung. Im Gegensatz zur absoluten Definition der Elektrophilie von Parr *et al.* über das chemische Potential μ und die Härte nach Pearson η konnte noch keine adäquate Definition für die Nukleophilie gefunden werden.^[241-244] Die in Gleichung (1) gezeigte erste Nukleophilie-Definition von Swain und Scott basiert auf einem rein kinetischen Ansatz und beinhaltet keine Korrelation zwischen Nukleophilie und Basizität einer Verbindung.^[245] Dabei steht n für die intrinsische Nukleophilie, während s einen Faktor für die Empfindlichkeit des Substrats bei der untersuchten S_N2-Reaktion darstellt.

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = ns \quad (1)$$

Üblicherweise wird die Nukleophilie als ein kinetischer Parameter und die Basizität als ein thermodynamischer Parameter betrachtet.^[246] In den letzten Jahren wurde vermehrt das Zusammenspiel beider Konzepte erforscht und Übereinstimmungen entdeckt. So fanden Uggerud *et al.* eine gute Korrelation von Nukleophilie und Basizität bei Reaktionen mit einer Protonenaffinität von über 500 kJ·mol⁻¹.^[247] Vlasov *et al.* konnten zeigen, dass die Nukleophilie bei Verbindungen ähnlicher Solvatisierungsenergie primär durch die Basizität bestimmt wird.^[248] Im weiteren Verlauf wird, auch bei der Diskussion thermodynamischer Parameter, der Begriff Nukleophilie verwendet: einerseits zur Vereinheitlichung der Diskussion der verschiedenen Ergebnisse, andererseits zur Betonung des Unterschiedes doppelt guanidinatstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen im Vergleich zu literaturbekannten elektrophilen Diboranen. In dieser Arbeit werden die HOMO-Energien, die Protonenaffinitäten, die Ionisationsenergien, die Elektronendichte an den bindungskritischen Punkten und die Mulliken-Ladungen zur Untersuchung der Nukleophilie herangezogen. Als Referenzsysteme wurden die sp⁵-sp⁵-hybridisierten Diborane B₂Cl₄(NMe₃)₂ und B₂Cl₄(NHMe₂)₂ gewählt, die durch die Addition zweier NMe₃-, bzw. NHMe₂-Donoren an das sp²-sp²-hybridisierte Diboran B₂Cl₄ entstehen.^[232, 249]

Um die Funktional/Basissatz-Kombination mit der besten Übereinstimmung mit den experimentellen Parametern zu finden wurden zuerst quantenchemische Untersuchungen mit verschiedenen Funktionalen und Basissätzen durchgeführt. In Tabelle 2.2 ist der Vergleich der experimentellen mit den berechneten B–B-Bindungslängen dargestellt. Für die kürzeren Bindungslängen von 1.708(4) bis 1.759(3) Å ist die Beschreibung durch die Kombination B3LYP-D3/def2-TZVPP äußerst genau. Bei den längeren Bindungen liefert die Methode

allerdings zu kurze Abstände und hier gibt BP86-D3/def2-SV(P) die akkuratere Beschreibung wieder. Als Parameter für thermodynamische Berechnungen wurde eine Temperatur von 273.15 K und ein Druck von 1013.26 hPa verwendet.

Tabelle 2.2: Vergleich von gemessenen B–B-Bindungslängen zu den quantenchemisch berechneten Werten, nach verwendeter Funktional/Basissatz-Kombination aufgelistet.

	B–B [Å] exp.	B–B [Å] BP86-D3/ def2-SV(P)	B–B [Å] BP86-D3/ def2-TZVPP	B–B [Å] B3LYP-D3/ def2-TZVPP
[(TfO)B(μ-hpp)] ₂	1.708(4)	1.724	1.715	1.706
[ClB(μ-hpp)] ₂	1.710(3)	1.744	1.734	1.724
{[(Me ₂ HN)B(μ-hpp)] ₂ } ²⁺	1.746(2)	1.761	1.761	1.748
[ⁿ BuB(μ-hpp)] ₂	1.755(3)	1.770	1.761	1.753
[(PhCC)B(μ-hpp)] ₂	1.759(3)	1.784	1.775	1.760
[((ⁱ Pr) ₃ SiCC)B(μ-hpp)] ₂	1.761(8)/1.742(8)	1.770	1.762	1.751
[(Me ₂ N)B(μ-hpp)] ₂	1.766(3)	1.764	1.758	1.750
[HB(μ-hpp)] ₂	1.772(3)	1.759	1.749	1.742
[(MeO)B(μ-hpp)] ₂	1.773(2)	1.753	1.750	1.750

Die ¹¹B-NMR-Verschiebungen wurden ebenfalls quantenchemisch simuliert und für eine höhere Genauigkeit jeweils um den berechneten Wert von [HB(μ-hpp)]₂ korrigiert. Bei den in Tabelle 2.3 dargestellten Werten verfügt BP86-D3/def2-TZVPP über die geringsten Abweichungen. Bis auf die NMR-Verschiebungen von [ClB(μ-hpp)]₂ und {[(Me₂HN)B(μ-hpp)]₂}²⁺ werden alle Verbindungen mit dieser Kombination am besten beschrieben.

Tabelle 2.3: Vergleich von gemessener ¹¹B-NMR-Verschiebung zu den quantenchemisch berechneten Werten, nach verwendeter Funktional/Basissatz-Kombination aufgelistet. Die berechneten Werte wurden um die Differenz von δ_{ber.}([HB(μ-hpp)]₂) zu δ_{exp.}([HB(μ-hpp)]₂) korrigiert.

	δ(¹¹ B) [ppm] exp.	δ(¹¹ B) [ppm] BP86-D3/ def2-SV(P)	δ(¹¹ B) [ppm] BP86-D3/ def2-TZVPP	δ(¹¹ B) [ppm] B3LYP-D3/ def2-TZVPP
[(TfO)B(μ-hpp)] ₂	5.08	3.91	5.15	5.70
[ClB(μ-hpp)] ₂	3.64	4.09	5.45	5.28
{[(Me ₂ HN)B(μ-hpp)] ₂ } ²⁺	1.33	2.21	3.29	3.14
[ⁿ BuB(μ-hpp)] ₂	-1.39	-2.40	-1.46	-1.15
[(PhCC)B(μ-hpp)] ₂	-5.50	-4.26	-4.37	-4.05
[((ⁱ Pr) ₃ SiCC)B(μ-hpp)] ₂	-5.75	-4.49	-4.93	-4.54
[(Me ₂ N)B(μ-hpp)] ₂	1.56	0.34	1.26	2.18
[HB(μ-hpp)] ₂	-2.45	-2.45	-2.45	-2.45
[(MeO)B(μ-hpp)] ₂	3.35	2.48	3.92	4.12

Zuletzt wurden die berechneten Minimumstrukturen mit den erhaltenen Kristallstrukturdaten verglichen. Als Kriterium für die Übereinstimmung wurde die mittlere quadratische Abweichung (*root mean square deviation* – RMSD) beider Strukturen mit dem Programm aRMSD berechnet.^[250] Die dabei erhaltenen Werte sind in Tabelle 2.4 dargestellt.

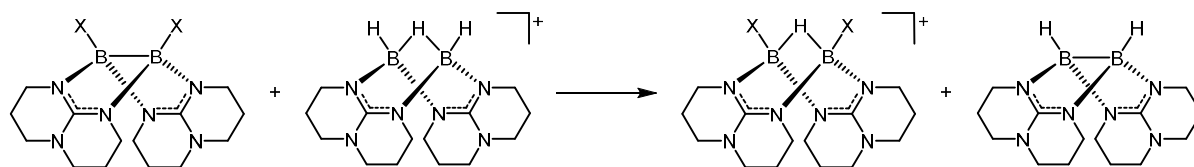
Tabelle 2.4: Vergleich der RMSD-Werte zwischen gerechneter und experimenteller Struktur von jeder der Verbindungen für verschiedene Funktional/Basissatz-Kombinationen und der Gesamt-Mittelwert der jeweiligen Kombination für alle Verbindungen.

	RMSD BP86-D3/ def2-SV(P)	RMSD BP86-D3/ def2-TZVPP	RMSD B3LYP-D3/ def2-TZVPP
[(TfO)B(μ -hpp)] ₂	0.4191	0.4828	0.4834
[ClB(μ -hpp)] ₂	0.3625	0.4354	0.4348
{[(Me ₂ HN)B(μ -hpp)] ₂ } ²⁺	0.3949	0.4041	0.4129
[ⁿ BuB(μ -hpp)] ₂	0.3292	0.2432	0.2483
[(PhCC)B(μ -hpp)] ₂	0.3431	0.3399	0.3438
[((ⁱ Pr) ₃ SiCC)B(μ -hpp)] ₂	0.2950/0.3265	0.2939/0.3270	0.2941/0.3216
[(Me ₂ N)B(μ -hpp)] ₂	0.2668	0.2526	0.2546
[HB(μ -hpp)] ₂	0.5103	0.4299	0.4198
[(MeO)B(μ -hpp)] ₂	0.2662	0.2676	0.2478
Mittelwert	0.3514	0.3476	0.3461

Die Mittelwerte der Abweichungen liegen alle in der gleichen Größenordnung, dennoch ist die höchste Übereinstimmung mit dem Funktional B3LYP-D3 in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVPP gegeben. Alle weiteren quantenchemischen Untersuchungen wurden daher mit dieser Kombination durchgeführt.

2.1.3.1 Untersuchung der Protonenaffinität

Zuerst wurden die Protonenaffinitäten als Kriterium für die Nukleophilie der Diborane(4) untersucht.^[247] Die absoluten Protonenaffinitäten (PA) wurden als Differenz der, um die Nullpunktsenergie korrigierten, elektronischen Energie zwischen den DFT-optimierten Strukturen vor und nach Protonierung berechnet. Für den Vergleich der Protonenaffinitäten der verschiedenen Diborane untereinander wurde die relative Protonenaffinität in Bezug auf [HB(μ -hpp)]₂ errechnet. Diese ist als negative Gibbs-Energie einer Protonen-Austauschreaktion von [H₃B₂(μ -hpp)]₂⁺ mit dem jeweiligen Diboran(4) definiert (siehe Schema 2.11).



Schema 2.11: Protonen-Austauschreaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit einer Diboran(4)-Verbindung. Die berechnete Gibbs-Energie dieser Reaktion wurde für die relativen Protonenaffinitäten verwendet ($\Delta\text{PA} = -\Delta G$ bei 273.15 K und 1013.26 hPa).

Bei den in Tabelle 2.5 dargestellten absoluten Protonenaffinitäten ist direkt erkennbar, dass die Protonenaffinitäten der guanidinatstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen deutlich höher liegen im Vergleich zu den Referenzverbindungen. Mit $1149.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ weist $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ eine erstaunlich hohe Protonenaffinität auf. Sogar die Protonenaffinität von NEt_3 mit $980.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist erheblich geringer. Die Fähigkeit der Verbindung als Brønsted-Base zu reagieren konnte bereits mehrfach experimentell, unter anderem durch die Deprotonierung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$, bestätigt werden. Das protonierte Diboran(4) konnte auch röntgenkristallographisch gemessen werden und zeigt eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Struktur.^[215] $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ weist aufgrund seiner bereits vorhandenen positiven Ladung eine deutlich geringere Protonenaffinität auf und stellt erwartungsgemäß kein Nukleophil dar. Über die höchste absolute Protonenaffinität verfügt $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $1222.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabelle 2.5: Vergleich der berechneten absoluten und relativen Protonenaffinitäten. Die Werte für die relative Protonenaffinität sind auf $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ referenziert. Am unteren Ende der Tabelle sind die Werte der Referenzverbindungen angegeben.

	Abs. Protonenaffinität [kJ·mol ⁻¹]	Rel. Protonenaffinität [kJ·mol ⁻¹]
$[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1222.0 (1155.6) ^a	+72.2 (+5.9) ^a
$[\textit{n}\text{BuB}(\mu\text{-hpp})]_2$	1192.3	+41.8
$[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1162.9	+12.3
$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$	1149.7	0
$[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1105.8	-52.8
$[(\textit{i}\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1098.5	-58.4
$[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$	1064.6	-92.7
$[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	1057.5	-97.4
$\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$	408.3	-742.7
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{NMe}_3)_2$	962.0	-184.3
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{NHMe}_2)_2$	902.1	-245.6
B_2Cl_4	686.7	-460.4

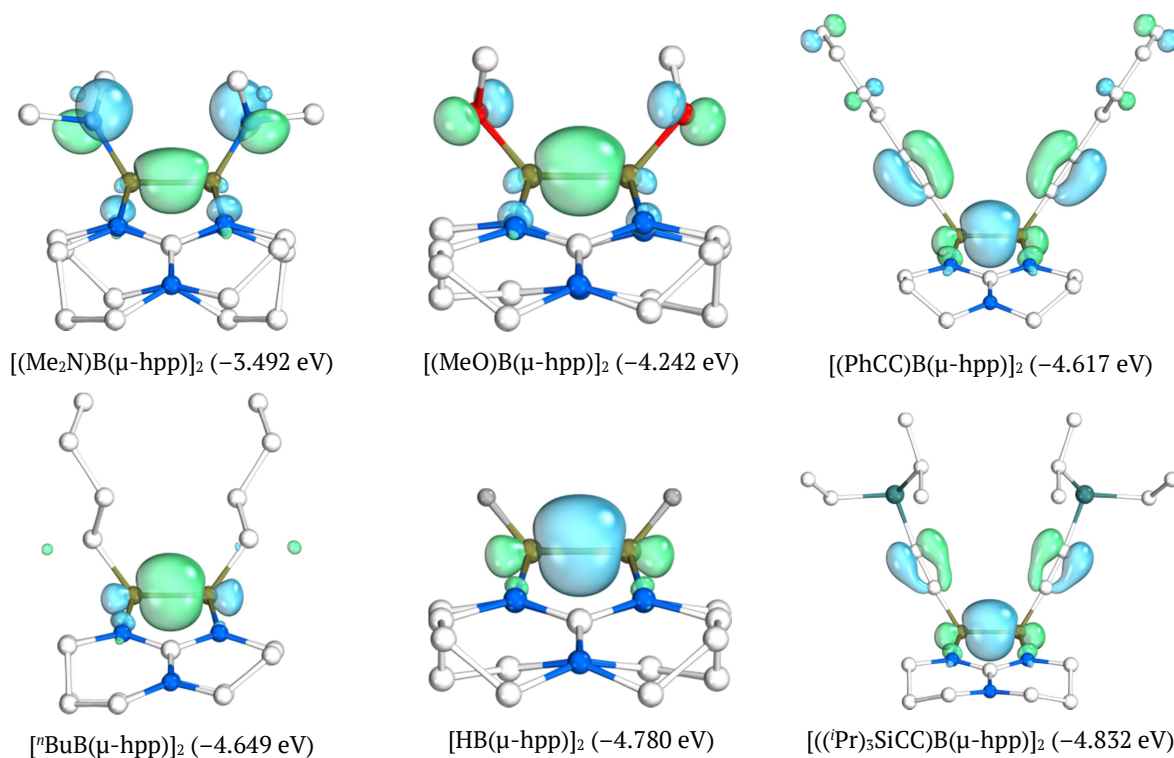
^{a)} In Klammern ist die Protonenaffinität des Stickstoffatoms statt der B–B-Bindung angegeben.

Für $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurde neben der Protonierung der B–B-Bindung auch die Protonierung der Stickstoffatome untersucht. Hierbei ist den Rechnungen zufolge die Protonierung der B–B-Bindung um $66.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger. Trotzdem ist das Dikation $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ mit

jeweils einem Proton an den Stickstoffatomen eine erstaunlich stabile Verbindung und zeigt keine Anzeichen einer Tautomerisierung. Möglicherweise sorgen die Wechselwirkungen der Amin-Wasserstoffatome mit den Chlorid-Anionen für eine zusätzliche Stabilisierung, die in den Rechnungen nicht wider gespiegelt wird. Durch die verschiedenen Substituenten des Diborans(4) kann die Protonenaffinität der B–B-Bindung in einem Bereich von $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eingestellt werden. Die hohen absoluten Protonenaffinitäten veranschaulichen wie deutlich sich die dargestellten guanidinatstabilisierten Diborane(4) in ihren Eigenschaften von anderen Diboranen unterscheiden.

2.1.3.2 Untersuchung der höchsten besetzten Molekülorbitale

Ein weiteres entscheidendes Kriterium für die Reaktivität der Diboran(4)-Verbindungen stellt die Elektronendichte-Verteilung und Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) dar. Hier wurde erst kürzlich von Domingo und Roy eine Korrelation zwischen Orbitalenergie und Nukleophilie beschrieben.^[251-252] Die Visualisierungen der Grenzorbital-Isoflächen sind in Abbildung 2.12 gezeigt. Die B–B-Bindung hat bei allen untersuchten neutralen Diboran-Verbindungen die größte Beteiligung am HOMO. In $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{ⁿBuB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ist das HOMO fast ausschließlich an der B–B-Bindung, bzw. zu minimalen Anteile an den Imin-Stickstoffatomen der Guanidinate lokalisiert. Bei $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{((ⁱPr)₃SiCC)B}(\mu\text{-hpp})]_2$ tragen neben der B–B-Bindung auch die Alkin-Einheiten signifikant zum HOMO bei.



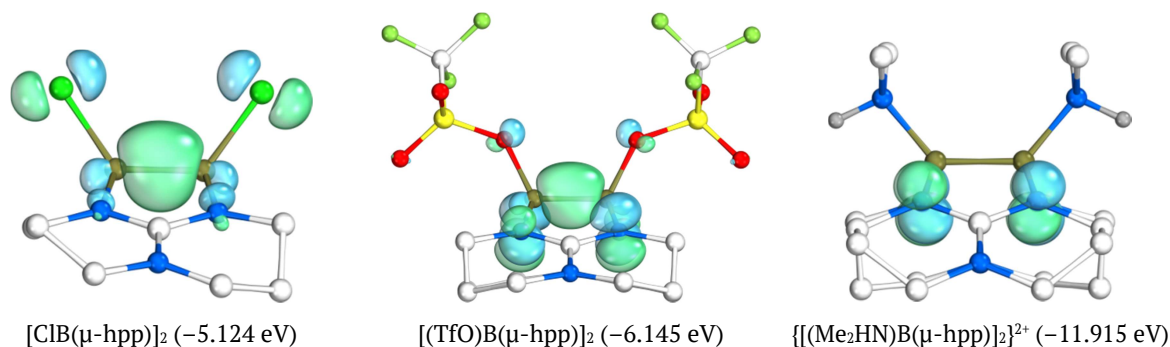


Abbildung 2.12: Darstellung der Isoflächen des HOMOs der jeweiligen Diboran(4)-Verbindung. Zugehörige Orbitalenergien sind in Klammern angegeben. Die dargestellten Isoflächen entsprechen einer 50 %igen Orbitalelektronendichte. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ebenso liefert das freie p-Orbital des Stickstoffatoms der NMe_2 -Gruppe bei $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$, bzw. des Sauerstoffatoms der Methoxy-Gruppe bei $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ wesentliche Beiträge zum HOMO. Anhand des HOMOs von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ lässt sich die bevorzugte Protonierung der Amin-Gruppen gegenüber der B–B-Bindung erklären, die im Gegensatz zu den berechneten Protonenaffinitäten steht. Nach der Regel von Fukui findet der Angriff eines Elektrophils am Punkt der höchsten Elektronendichte des HOMOs statt, welcher bei $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ an den Amin-Stickstoffatomen zu finden ist.^[253] Interessant ist das HOMO von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$, da dieses sowohl an der B–B-Bindung, den Sauerstoffatomen als auch zu einem großen Anteil an den Imin-Stickstoffatomen lokalisiert ist. Diese Beiträge der Imin-Stickstoffatome zur Elektronendichte findet man bei den anderen neutralen Diboranen im HOMO–1, welche hier allerdings energetisch deutlich unter den entsprechenden HOMOs liegen ($E_{\text{HOMO}} = -4.780$ zu $E_{\text{HOMO}-1} = -5.115$ eV bei $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$). Durch die deutlich niedrigere HOMO-Energie bei $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ weisen beide Molekülorbitale eine vergleichbare Energie auf ($E_{\text{HOMO}} = -6.145$ zu $E_{\text{HOMO}-1} = -6.200$ eV) und ähneln sich stark in ihren Elektronendichte-Verteilungen. Das HOMO des Dikations $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ ist im Gegensatz zu den anderen Verbindungen nicht an der B–B-Bindung lokalisiert, sondern befindet sich ausschließlich an den Imin-Stickstoffatomen der hpp-Substituenten. Eine genauere Untersuchung der tiefer liegenden Molekülorbitale ist in Abbildung 2.13 dargestellt und zeigt, dass sich stattdessen große Anteile des HOMO–2 an der B–B-Bindung befinden.

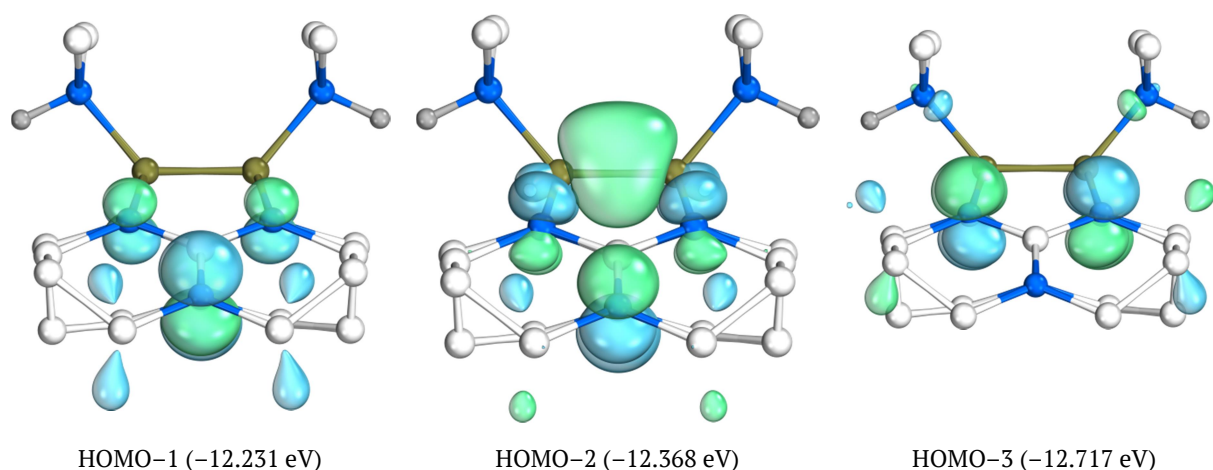


Abbildung 2.13: Darstellung verschiedener Molekülorbitale von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$. Zugehörige Orbitalenergien sind in Klammern angegeben. Die dargestellten Isoflächen entsprechen einer 50 %igen Orbitalelektronendichte. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die HOMO-Energie dient als Maß für die Reaktivität der Verbindung als Lewis-Base.^[254-255] Die unterschiedlichen Beiträge am HOMO der verschiedenen Diborane verringern zwar die Aussagekraft über die B–B-Bindung, dennoch sind grundsätzliche Übereinstimmungen mit der Protonenaffinität gegeben. Die mit Abstand niedrigste HOMO-Energie weist $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ auf, was aber aufgrund seines kationischen Charakters nicht ohne weiteres mit den neutralen Verbindungen vergleichbar ist. Von den neutralen, guanidinatstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen besitzt $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $E_{\text{HOMO}} = -6.145$ eV die niedrigste HOMO-Energie und sollte daher die geringste Lewis-Basizität aufweisen. $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ verfügt dagegen mit $E_{\text{HOMO}} = -3.492$ eV über die höchste HOMO-Energie. Die HOMO-Energien der neutralen, guanidinatstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen sind sogar noch deutlich höher als bei anderen elektronenreichen Diboranen. Das $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -hybridisierte $\text{B}_2\text{H}_2(\text{Mpind})_2$ von Tamao *et al.* besitzt eine HOMO-Energie von $E_{\text{HOMO}} = -5.79$ eV und das $\text{sp}^5\text{-sp}^5$ -hybridisierte $[\text{C}_2\text{H}_2(\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CB}]_2$ von Stephan *et al.* (siehe Abbildung 1.11) von $E_{\text{HOMO}} = -5.41$ eV.^[180, 256] Sogar im Vergleich zum Diboren $\text{B}_2(\text{Mes})_2(\text{PEt}_3)_2$ von Braunschweig *et al.* mit $E_{\text{HOMO}} = -3.53$ eV weist $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ eine höhere HOMO-Energie auf.^[141]

Tabelle 2.6: Vergleich der berechneten Energien der HOMOs. Am unteren Ende der Tabelle sind die Werte der Referenzverbindungen angegeben.

	E_{HOMO} [eV]
$[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	-3.492
$[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	-4.242
$[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	-4.617
$[\text{t}^n\text{BuB}(\mu\text{-hpp})]_2$	-4.649
$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$	-4.780
$[(\text{t}^i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	-4.832
$[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$	-5.124
$[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	-6.145
$\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$	-11.915
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{NMe}_3)_2$	-6.444
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{NHMe}_2)_2$	-6.489
B_2Cl_4	-8.205

Sowohl die höchsten, als auch die niedrigsten HOMO-Energien stimmen gut mit den Protonenaffinitäten überein. So weist $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ auch nach der HOMO-Energie die größte Nucleophilie auf, während $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$, $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ die schwächsten Nucleophile sind. Lediglich die genaue Abfolge der Diborane mit Energien von $E_{\text{HOMO}} = -4.242$ bis -4.832 eV spiegelt die Ergebnisse der Protonenaffinitäten nicht exakt wider. Die unterschiedliche Einordnung lässt sich durch die zusätzlichen Beiträge der funktionellen Gruppen am HOMO erklären. Die Energiedifferenz von $\Delta E_{\text{HOMO}} = 0.215$ eV zwischen den HOMO-Energien von $[(\text{t}^i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ bei vergleichbarer Protonenaffinität ($\Delta\text{PA} = -52.8$ zu -58.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) resultiert aus den zusätzlichen Beiträgen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome der Phenylgruppen. Bei der Referenzverbindung B_2Cl_4 ist der Einfluss einer Addition von Donor-Gruppen gut erkennbar. Hier steigt die HOMO-Energie bei NMe_3 -Addition von $E_{\text{HOMO}} = -8.205$ eV auf $E_{\text{HOMO}} = -6.444$ eV. Damit einher geht eine Vergrößerung der Lewis-Basizität – die Verbindung wird nucleophiler.

2.1.3.3 Untersuchung der adiabatischen Gasphasen-Ionisationsenergie

Wie oben gezeigt wurde, ist das HOMO in den neutralen Diboran-Verbindungen ausschließlich oder zu großen Anteilen an der B–B-Bindung lokalisiert. Da die adiabatische Gasphasen-Ionisationsenergie dem Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO entspricht kann sie als geeignetes Maß für die Untersuchung der Nucleophilie der B–B-Bindung heran gezogen werden. Bereits seit 1934 ist die Proportionalität der Ionisationsenergie zur negativen HOMO-Energie durch Koopmans Theorem bekannt.^[257] 1979 zeigten DeKock *et al.* eine Korrelation der

Ionisationsenergie mit der Protonenaffinität und Pérez *et al.* konnten kürzlich eine Korrelation mit der Nukleophilie belegen.^[258-259] Analog zur Protonenaffinität wurde die Ionisationsenergie als Differenz der um die Nullpunktsenergie korrigierten, elektronischen Energie zwischen den DFT-optimierten Strukturen vor und nach Ionisierung berechnet.

Tabelle 2.7: Vergleich der berechneten adiabatischen Gasphasen-Ionisationsenergien und der B–B-Bindungslängen nach Ionisation. Am unteren Ende der Tabelle stehen die Werte der Referenzverbindungen.

	I_1 [kJ·mol ⁻¹]	$d_{B-B}(M^{*+})$ [Å]
[(Me ₂ N)B(μ-hpp)] ₂	375.6	2.003
[ⁿ BuB(μ-hpp)] ₂	450.4	2.044
[(MeO)B(μ-hpp)] ₂	471.9	2.019
[(PhCC)B(μ-hpp)] ₂	518.6	2.062
[((ⁱ Pr) ₃ SiCC)B(μ-hpp)] ₂	529.3	2.091
[HB(μ-hpp)] ₂	536.1	2.093
[ClB(μ-hpp)] ₂	574.4	2.072
[(TfO)B(μ-hpp)] ₂	575.3	1.969
{[(Me ₂ HN)B(μ-hpp)] ₂ } ²⁺	1271.7	2.172
B ₂ Cl ₄ (NMe ₃) ₂	691.4	2.437
B ₂ Cl ₄ (NHMe ₂) ₂	711.1	2.233
B ₂ Cl ₄	942.2	1.892

Die mit Abstand höchste Ionisationsenergie hat das Dikation {[(Me₂HN)B(μ-hpp)]₂}²⁺ mit $I_1 = 1271.7$ kJ·mol⁻¹. Da die Verbindung von einer zweifachen zu einer dreifachen positiven Ladung ionisiert wird, entspricht die hohe Ionisationsenergie den Erwartungen. Von den in dieser Arbeit vorgestellten neutralen Diboran(4)-Verbindungen verfügt [(TfO)B(μ-hpp)]₂ mit $I_1 = 575.3$ kJ·mol⁻¹ über die höchste Ionisationsenergie. Die geringste Ionisierungsenergie weist [(Me₂N)B(μ-hpp)]₂ mit $I_1 = 375.6$ kJ·mol⁻¹ auf, was gut mit der größten Protonenaffinität und höchsten HOMO-Orbitalenergie übereinstimmt. Die ähnlichen Ionisationsenergien von [(PhCC)B(μ-hpp)]₂ ($I_1 = 518.6$ kJ·mol⁻¹) und [((ⁱPr)₃SiCC)B(μ-hpp)]₂ ($I_1 = 529.3$ kJ·mol⁻¹) entsprechen aufgrund der sehr ähnlichen funktionellen Gruppe bei beiden Verbindungen ebenfalls der Erwartung. Die im Vergleich zu [HB(μ-hpp)]₂ niedrigere Ionisationsenergie gibt nicht die Einordnung nach der Protonenaffinität wieder und ist möglicherweise auf eine geringere sterische Abstoßung der Substituenten in [(PhCC)B(μ-hpp)]₂^{*+} und [((ⁱPr)₃SiCC)B(μ-hpp)]₂^{*+} durch die längere B–B-Bindung zurückzuführen.

Beim Vergleich der Ionisationsenergien von [ⁿBuB(μ-hpp)]₂ ($I_1 = 450.4$ kJ·mol⁻¹) und [HB(μ-hpp)]₂ ($I_1 = 536.1$ kJ·mol⁻¹) ist die Verringerung durch den induktiven Effekt des Substituenten gut

erkennbar. Analog wird die Ionisationsenergie von B_2Cl_4 mit $I_1 = 942.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch die Addition von Donor-Gruppen auf $I_1 = 711.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($NHMe_2$) und $I_1 = 691.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (NMe_3) reduziert. Die neutralen, guanidinatstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen weisen alle eine deutlich geringere Ionisationsenergie im Bereich von $I_1 = 375.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $I_1 = 575.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf. Damit verfügen die Diborane über eine Ionisationsenergie im Bereich organischer Elektronendonoren wie Tetrakis(dimethylamino)ethylen ($I_1 = 485.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol ($I_1 = 449.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden ($I_1 = 427.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[260] Die Vergrößerung des B–B-Abstandes im resultierenden Radikalkation belegt das Entfernen eines Elektrons aus dieser Bindung.

2.1.3.4 Untersuchung der Mulliken-Ladung

Auch die in Tabelle 2.8 dargestellte Mulliken-Ladung der Boratome wurde auf einen Rückschluss auf den Einfluss der Substituenten untersucht. Die Berechnung erfolgte über eine Populationsanalyse auf B3LYP-D3/def2-TZVPP-Niveau.

Tabelle 2.8: Vergleich der Mulliken-Ladung der Boratome, berechnet mittels Populationsanalyse, und der Ladungsdifferenz nach der Fukui-Funktion. Am unteren Ende der Tabelle sind die Werte der Referenzverbindungen angegeben.

	$q(B)$ [e]	$f_B^-(q)$ [e]
$[^tBuB(\mu\text{-hpp})]_2$	+0.380	-0.362
$[HB(\mu\text{-hpp})]_2$	+0.155	-0.276
$[(^iPr)_3SiCC)B(\mu\text{-hpp})]_2$	+0.293	-0.202
$[(MeO)B(\mu\text{-hpp})]_2$	+0.579	-0.188
$[ClB(\mu\text{-hpp})]_2$	+0.344	-0.161
$[(PhCC)B(\mu\text{-hpp})]_2$	+0.301	-0.141
$\{[(Me_2HN)B(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$	+0.537	-0.089
$[(Me_2N)B(\mu\text{-hpp})]_2$	+0.529	-0.085 (-0.153) ^a
$[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$	+0.583	-0.055
$B_2Cl_4(NHMe_2)_2$	+0.184	-0.074
$B_2Cl_4(NMe_3)_2$	+0.251	-0.070
B_2Cl_4	+0.189	-0.011

^{a)} In Klammern ist der Wert der Fukui-Minus-Funktion $f_N^-(q)$ am Stickstoffatom angegeben.

Die am stärksten positiv geladenen Boratome sind in $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ mit einer Formalladung von $q = +0.583 \text{ e}$ vorhanden. Vier der Verbindungen verfügen über eine Ladung von mehr als $q = +0.5 \text{ e}$ an den Boratomen. Eine Übereinstimmung mit bereits diskutierten Parametern ist nicht erkennbar. $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[(Me_2N)B(\mu\text{-hpp})]_2$ verfügen über eine ähnliche Bor-Mulliken-Ladung von $q = +0.583 \text{ e}$ und $q = +0.529 \text{ e}$, weisen aber eine große Differenz zwischen ihren HOMO-Orbitalenergien ($E_{HOMO} = -6.145 \text{ eV}$ und $E_{HOMO} = -3.492 \text{ eV}$) und Protonenaffinitäten

($\Delta PA = -97.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta PA = +72.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) auf. Lediglich die berechnete Formalladung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ steht im Einklang zu dessen beobachteter Reaktivität. Nach der Populationsanalyse verfügt die Verbindung über die negativste Formalladung und sollte demnach eine hohe Nukleophilie aufweisen, welche auch durch die Bildung von $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ experimentell bestätigt werden konnte. Ungewöhnlich ist die Veränderung der Referenzverbindung B_2Cl_4 : Mit der Addition von NMe_3 erhöht sich die positive Ladung an den Boratomen von $q = +0.189 \text{ e}$ auf $q = +0.251 \text{ e}$, obwohl eine elektronenschiebende Wirkung durch die Amin-Gruppe zu erwarten ist. Eine Verwendung der absoluten Mulliken-Ladung zur Bewertung der Nukleophilie ist im Rahmen der berechneten Methoden nicht möglich. Über den Vergleich der Mulliken-Ladung der Boratome zwischen dem Molekül (M) und dessen Kation (M^{++}) bei gleicher Molekül-Geometrie lassen sich allerdings Aussagen über die lokale Nukleophilie treffen. Dieser als Fukui-Minus-Funktion bezeichnete Zusammenhang ist in Gleichung 2 dargestellt und beschreibt die Ladungsänderungen eines Atoms, bei Reaktion der Verbindung als Lewis-Base.^[261-262] Für die Diboran(4)-Verbindungen lässt sich daraus schließen, wie groß der Beitrag der B–B-Bindung an deren Nukleophilie ist.

$$f_{\text{B}}^{-}(q) = q_{\text{B}}(\text{M}) - q_{\text{B}}(\text{M}^{++}) \quad (2)$$

Die entsprechenden Werte nach der Fukui-Minus-Funktion sind in Tabelle 2.8 angegeben und belegen, bei welchen Verbindungen die B–B-Bindung die nukleophile Position darstellt. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung zu den Visualisierungen der HOMO-Orbitale. $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ hat die höchste Protonenaffinität, weist aber nur eine minimale Ladungsänderung von $f_{\text{B}}^{-}(q) = -0.085 \text{ e}$ auf. Die Ladungsänderung am Stickstoffatom der Amin-Gruppen beträgt hingegen $f_{\text{N}}^{-}(q) = -0.153 \text{ e}$, was einer doppelt so starken lokalen Nukleophilie entspricht. Dies deutet darauf hin, dass $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ trotz seiner hohen Nukleophilie gemäß gerechneter Protonenaffinität, HOMO-Energie und Ionisationsenergie nur eine schwach nukleophile B–B-Bindung aufweist. Die beiden Diborane $[\text{}^n\text{BuB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{H}(\mu\text{-hpp})]_2$, deren HOMO primär aus den B–B-Anteilen bestehen, weisen die größte Ladungsänderung von $f_{\text{B}}^{-}(q) = -0.362$ und -0.276 e auf. Für $[\text{}^n\text{BuB}(\mu\text{-hpp})]_2$ verteilen sich damit bereits 0.724 e alleine auf die zwei Boratome, bei einer Gesamtladungsdifferenz von 1 e . Die nach den vorherigen Parametern schwach nukleophilen Verbindungen $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ weisen auch nach der Fukui-Funktion eine kaum nukleophile B–B-Bindung auf. Bei den Referenzverbindungen zeigen beide $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -hybridisierten Diborane eine größere Ladungsänderung als B_2Cl_4 . Im Gegensatz zur absoluten Mulliken-Ladung ist hier die, durch die Donor-Gruppen bedingte, höhere Nukleophilie der B–B-Bindung erkennbar.

2.1.3.5 Untersuchung der Elektronendichte-Verteilung

Mit der von Bader *et al.* entwickelten AIM-Methode (*Atoms In Molecules*) wurden die hier diskutierten Verbindungen auf bindungskritische Punkte untersucht und die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung verglichen.^[263] Die AIM-Methode basiert auf dem Konzept, dass Struktur und Bindungen eines Moleküls der Topologie der Elektronendichte folgen. Die Atomkerne stellen dabei lokale Maxima im Vektorfeld der Elektronendichte dar (siehe Abbildung 2.14 links).

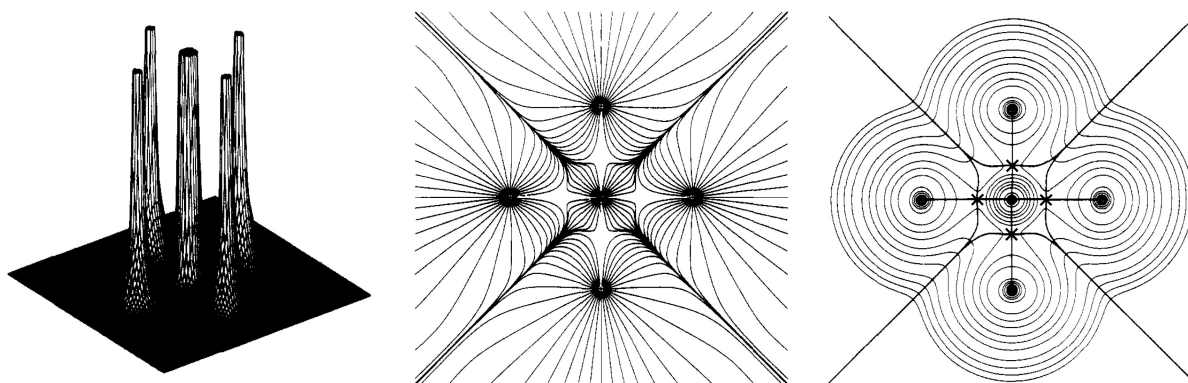
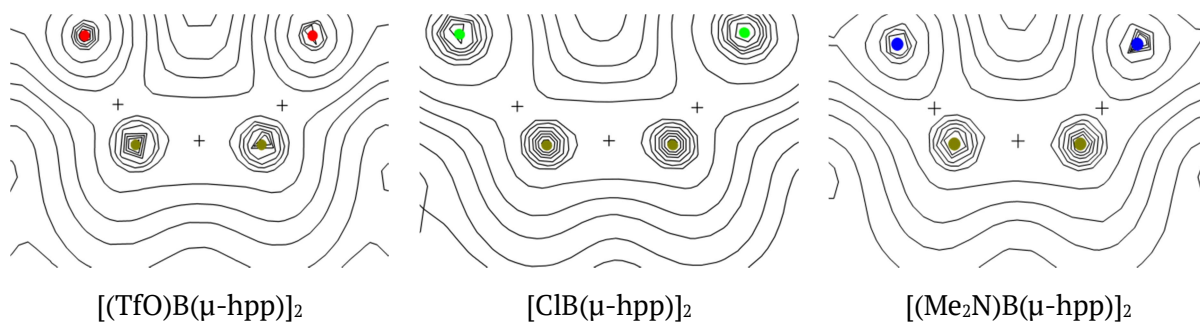


Abbildung 2.14: Vektorfeld-Relief (links), Gradientenvektorfeld-Konturplot (mittig) und Vektorfeld-Konturplot (rechts) der Elektronendichteverteilung einer SF₄-Ebene in SF₆. Die im Vektorfeld eingezeichneten Linien entsprechen der interatomaren Grenze zweier Atome und die mit Kreuz markierten Stellen deren Maximum.^[263]

Jedem Atomkern ist im Gradientenvektor-Feld ein als Becken bezeichneter Bereich zugeordnet, der durch alle Feldlinien beschrieben wird die in diesem Kern enden (siehe Abbildung 2.14 mittig). Auf den dadurch entstehenden zweidimensionalen, interatomaren Grenzflächen dieser Bereiche können kritische Punkte als ein Maximum im Vektor-Feld der Elektronendichte liegen (siehe Abbildung 2.14 rechts). Eine Bindung im Sinne der AIM-Methode ist ein Vektorpaar, das vom bindungskritischen Punkt ausgeht und in den zwei Atomkernen endet, die sich die interatomare Oberfläche teilen. Als Ausgangspunkt für die AIM-Betrachtungen wurden die Wellenfunktionen der DFT-Rechnungen auf B3LYP-D3/def2-TZVPP-Niveau verwendet. Die daraus resultierenden Elektronendichte-Konturplots sind in Abbildung 2.15 dargestellt.



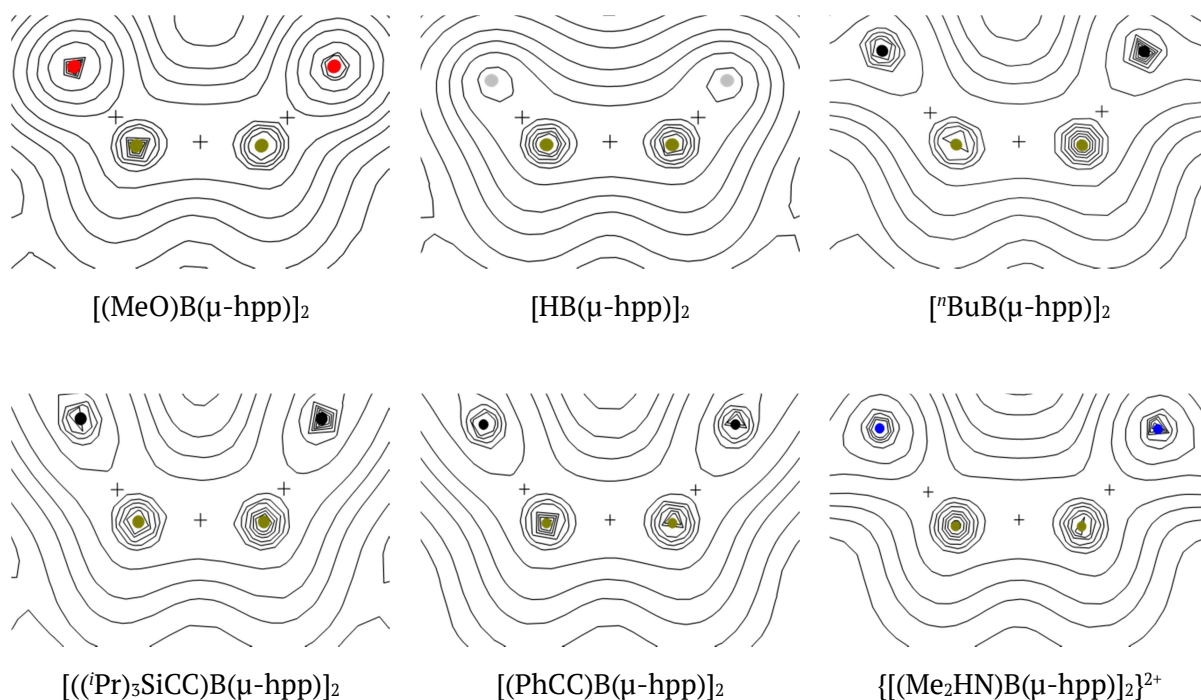


Abbildung 2.15: Konturplots der Elektronendichte-Verteilung der Diboran(4)-Verbindungen in der X–B–B–X-Ebene. Bindungskritische Punkte sind mit Kreuzen und Atomkerne mit Kreisen dargestellt.

Anhand der Konturplots der Elektronendichte-Verteilung in der X–B–B–X-Ebene ist ein bindungskritische Punkt mittig zwischen den Boratomen zu erkennen. Darüber hinaus weist der Bindungspfad der B–B-Bindung nur eine geringe negative Steigung senkrecht dazu auf und verfügt damit über ein relativ breites Plateau. Damit lässt sich die B–B-Bindung erwartungsgemäß als eine unpolare, kovalente Bindung charakterisieren.^[247] Nach den gleichen Kriterien lassen sich die Bindungen zu den Substituenten untersuchen. Bei allen Verbindungen liegt der bindungskritische Punkt der B–X-Bindung in der Nähe des Boratoms. Im Vergleich zu Bor handelt es sich bei seinen Bindungspartnern um elektronegativere Atome, die über einen höheren Anteil der Bindungselektronen verfügen und daher ein ausgedehnteres Becken aufweisen. Die B–Cl- und B–N-Bindungen von $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ haben ein deutlich schmaleres Plateau auf ihrem Bindungspfad. Dies lässt sich durch einen höheren ionischen Anteil der Bindung erklären und veranschaulicht den Unterschied der $[\text{NHMe}_2]^+$ -Gruppe zur NMe_2 -Gruppe in $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$.

Die in den bindungskritischen Punkten der B–B-Bindung vorliegende Elektronendichte ist in Tabelle 2.9 gezeigt. Zur eingehenderen Analyse ist zusätzlich die berechnete B–B-Bindungslänge angegeben.

Tabelle 2.9: Zusammenfassung der Elektronendichte-Parameter. Von links nach rechts: Berechnete B–B-Bindungslänge, Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung, Laplace-Operator der Elektronendichte, Quotient aus kinetischer Energie und Elektronendichte sowie der Wert der Fukui-Minus-Funktion. Am unteren Ende der Tabelle sind die Werte der gerechneten Referenzverbindungen angegeben.

	$d_{\text{B-B}}^{\text{ber}}$ [Å]	$\rho_{\text{B-B}}$ [$10^{-1} \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	$L(\rho_{\text{B-B}})^{\text{x}}$ [$10^{-2} \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$]	$G(\rho)/\rho_{\text{B-B}}$	$f_{\text{B-B}}^{-}(\rho)$ [$10^{-1} \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$]
[(TfO)B(μ -hpp)] ₂	1.706	1.665	9.869	0.091	0.091
[ClB(μ -hpp)] ₂	1.724	1.586	8.950	0.095	0.353
[(Me ₂ N)B(μ -hpp)] ₂	1.750	1.523	8.353	0.092	0.167
[(MeO)B(μ -hpp)] ₂	1.750	1.518	8.269	0.093	0.336
[HB(μ -hpp)] ₂	1.742	1.485	7.973	0.103	0.429
[ⁿ BuB(μ -hpp)] ₂	1.753	1.474	7.853	0.099	0.428
{[(Me ₂ HN)B(μ -hpp)] ₂ } ²⁺	1.748	1.462	7.749	0.098	0.111
[((ⁱ Pr) ₃ SiCC)B(μ -hpp)] ₂	1.751	1.441	7.598	0.108	0.298
[(PhCC)B(μ -hpp)] ₂	1.760	1.413	7.352	0.106	0.224
B ₂ Cl ₄	1.687	1.664	9.917	0.086	0.269
B ₂ Cl ₄ (NHMe ₂) ₂	1.748	1.540	8.400	0.080	0.311
B ₂ Cl ₄ (NMe ₃) ₂	1.787	1.433	7.374	0.085	0.264

Die höchste Elektronendichte am bindungskritischen Punkt weist [(TfO)B(μ -hpp)]₂ auf, die Verbindung mit der kürzesten berechneten B–B-Bindungslänge von 1.706 Å. Ebenso weist [(PhCC)B(μ -hpp)]₂ mit der längsten B–B-Bindungslänge die niedrigste Elektronendichte auf. Durch die größere Bindungslänge ist das Volumen zwischen den Boratomen größer und die daraus resultierende Elektronendichte geringer, unabhängig von der Gesamtelektronenverteilung. In Abbildung 2.16 ist dieser Trend durch die Korrelation der logarithmischen Elektronendichte mit der berechneten Bindungslänge gezeigt. Anhand der Abweichung zwischen der Elektronendichte und dem linearen Trend lässt sich qualitativ erkennen, welche Verbindungen eine für ihre Bindungslänge hohe Elektronendichte aufweisen. Für C–C- und C–H-Bindungen existieren genug publizierte Datensätze, sodass in der Literatur bereits vollständige Fitfunktionen vorhanden sind um den Einfluss der Bindungslänge auszugleichen.^[264-265] Bei den gerechneten Referenzverbindungen ist ein analoger Trend erkennbar. B₂Cl₄ verfügt über die kürzeste Bindung und höchste Elektronendichte, während B₂Cl₄(NHMe₂)₂ und B₂Cl₄(NMe₃)₂ beide eine deutlich längere Bindung und niedrigere Elektronendichte aufweisen. Für eine bessere Einordnung des Substituenten-Einflusses hierbei müssten aber noch weitere Derivate verglichen werden.

^x Der Laplace-Operator der Elektronendichte ist hier und im Folgenden als $L(\rho_{\text{B-B}}) = -\frac{1}{4}\nabla^2(\rho_{\text{B-B}})$ definiert.

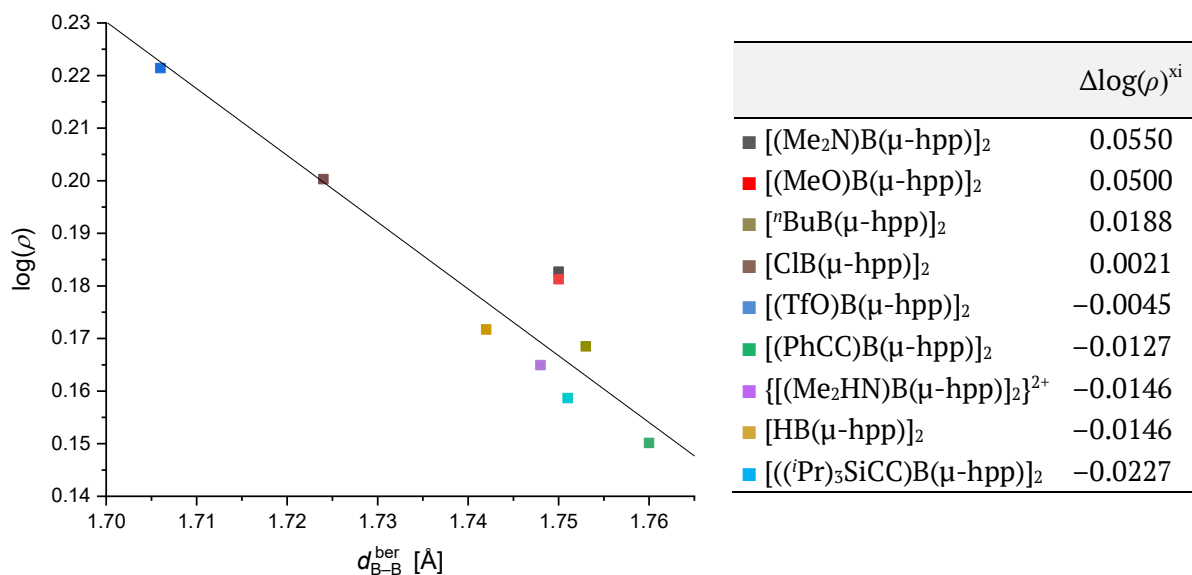


Abbildung 2.16: Linearer Fit zwischen dem Logarithmus der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung und der berechneten Bindungslänge (links). Abweichung zwischen berechneter Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung und dem Wert der Fitfunktion (rechts).

Die zwei am stärksten abweichenden Diborane $[(Me_2N)B(\mu-hpp)]_2$ und $[(MeO)B(\mu-hpp)]_2$ verfügen trotz ihrer langen B–B-Bindung über eine ausgesprochen hohe Elektronendichte der B–B-Bindung. Die Abweichung der berechneten Elektronendichte von $[^nBuB(\mu-hpp)]_2$ zur Fitfunktion ist ebenfalls klar ersichtlich, auch wenn diese, im Vergleich zu den anderen beiden Diboranen(4), deutlich geringer ist. Eine hohe Elektronendichte im bindungskritischen Punkt stellt ein Indiz für eine nukleophilere Bindung dar.^[266] Das entspricht bei allen drei Verbindungen auch den Ergebnissen der Protonenaffinität- und Ionisationsenergie-Untersuchungen. Allerdings weisen $\{[(Me_2HN)B(\mu-hpp)]_2\}^{2+}$ und $[HB(\mu-hpp)]_2$ mit $\Delta\log(\rho) = -0.0146$ die gleiche Abweichung zur Fitfunktion auf, obwohl das Dikation über eine deutlich geringere Elektronendichte verfügen sollte. Die primäre Abhängigkeit der Elektronendichte der bindungskritischen Punkte der B–B-Bindung von deren Länge erschwert eine Einordnung der Nukleophilie auf Basis dieses Parameters. Lediglich außerordentlich hohe Elektronendichten lassen sich bei der bestehenden Datenmenge anhand der Abweichung zur Fitfunktion erkennen.

Neben dem Betrag der Elektronendichte ist auch der Laplace-Operator der Elektronendichte von Interesse. Als Skalarprodukt des Nabla-Operators mit sich selbst entspricht der Laplace-Operator der zweiten Ableitung des Elektronendichte-Vektorfeldes und damit der Divergenz des Gradienten. Bei einem Wert von $L(\rho) > 0$ liegt eine lokale Anhäufung an Elektronendichte vor, während bei einem Wert von $L(\rho) < 0$ eine lokale Ausdünnung an Elektronendichte auftritt.^[267-270] Zusätzlich lässt sich anhand des Laplace-Operators der Elektronendichte auch die Bindungsart

^{xi} Die Abweichung zwischen berechneter Elektronendichte und linearem Trend ist als $\Delta\log(\rho) = \log(\rho_{ber.}) - \log(\rho_{fit})$ definiert.

unterscheiden: *Shared interactions*, typisch für kovalente Bindungen, sind durch hohe Elektronendichten und positive Werte des Laplace-Operators erkennbar, während *closed-shell interactions*, typisch für ionische und Van-der-Waals-Wechselwirkungen, über niedrige Elektronendichten und negative Werte des Laplace-Operators verfügen.^[268-271] Anhand der positiven Laplace-Operator-Werte aller Diboran(4)-Verbindungen in Tabelle 2.9 lässt sich auf eine lokale Anhäufung von Elektronendichte im bindungskritischen Punkt schlussfolgern. Mit der hohen Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung lässt sich im Zusammenhang mit dem Laplace-Operator der Elektronendichte erwartungsgemäß auf eine kovalente Bindung schließen. Dies wird weiter durch den geringen Quotienten von G/ρ unterstützt, der mit einem Wert von 0.091 bis 0.108 den für kovalente Bindungen geringen Anteil kinetischer Energie belegt.^[272-273] Eine Einordnung der Nukleophilie nach dem Laplace-Operator der Elektronendichte ist allerdings nicht möglich, da der Wert, wie auch die Elektronendichte an sich, mit der Bindungslänge zusammenhängt.

Analog zur Fukui-Minus-Funktion bei der Mulliken-Ladung lässt sich diese ebenfalls bei der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt anwenden, um die lokale Nukleophilie der B–B-Bindung zu ermitteln (siehe Gleichung 3).^[274-276]

$$f_{B-B}^-(\rho) = \rho_{B-B}(M) - \rho_{B-B}(M^{*+}) \quad (3)$$

Anhand der in Tabelle 2.9 angegebenen Ergebnisse lässt sich erkennen, dass die Verbindungen mit den größten Beiträgen der B–B-Bindung am HOMO auch die größten Änderungen der Elektronendichte im bindungskritischen Punkt aufweisen. Dies zeigt sich in $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{tBuB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $f_{B-B}^- = 0.429$ und $0.428 \text{ e}\cdot\text{A}^{-3}$. In Einklang mit den Ergebnissen der Mulliken-Ladung weist $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ nur eine geringe Änderung der Elektronendichte auf. Die Amin-Gruppen der Verbindung stellen im Vergleich zur B–B-Bindung die nukleophileren Positionen des Moleküls dar. $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ zeigt nach Protonenaffinität, HOMO-Energie und Ionisationsenergie nur eine sehr geringe Nukleophilie. Trotz dieser geringen absoluten Nukleophilie ist die Beteiligung der B–B-Bindung mit $f_{B-B}^- = 0.353 \text{ e}\cdot\text{A}^{-3}$ außerordentlich groß. Die beiden anderen schwach nukleophilen Diborane $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($f_{B-B}^- = 0.091 \text{ e}\cdot\text{A}^{-3}$) und $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ ($f_{B-B}^- = 0.111 \text{ e}\cdot\text{A}^{-3}$) weisen nur eine geringe lokale Nukleophilie der B–B-Bindung auf.

Die Charakterisierung von elektrophilen und nukleophilen Bereichen der Elektronendichte lässt sich durch die Visualisierung des Fukui-Dual-Deskriptors Δf in Abbildung 2.17 veranschaulichen. Dieser Parameter wird aus der zweiten Ableitung der Elektronendichte nach der

Elektronenanzahl errechnet und kann in guter Näherung als die Differenz der nukleophilen und elektrophilen Fukui-Funktionen für jeden Punkt des Elektronendichte-Raums betrachtet werden.^[274, 277-278] Unter weiterer Näherung eingefrorener Kern-Orbitale entspricht der Fukui-Dual-Deskriptor ebenfalls der Differenz der Elektronendichte von HOMO und LUMO.^[253, 279] Bei Werten von $\Delta f > 0$ liegt ein nukleophiler Bereich vor, während bei Werten von $\Delta f < 0$ ein elektrophiler Bereich vorliegt.^[274, 277-278]

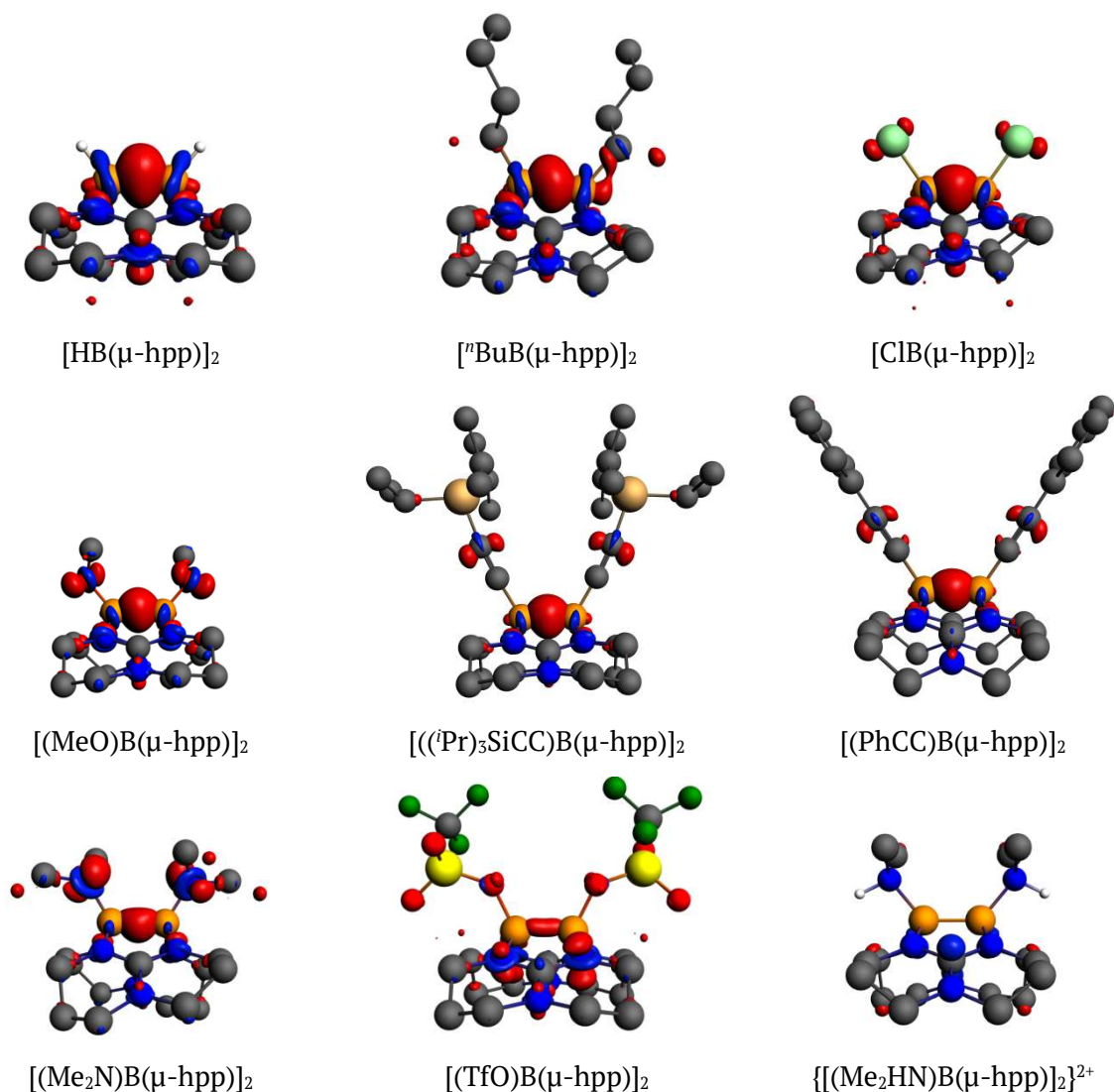


Abbildung 2.17: Darstellung des Fukui-Dual-Deskriptors der jeweiligen Diboran(4)-Verbindung. Nukleophile Bereiche sind rot gefärbt, elektrophile Bereiche blau. Die Sortierung erfolgte nach den Werten der Fukui-Minus-Funktion der Elektronendichte und die dargestellten Isoflächen entsprechen einem Wert von 0.005 au. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Reihenfolge der Verbindung entspricht dem Wert von $f_{\text{B-B}}^-$.

Von besonderem Interesse ist natürlich die Nukleophilie der B–B-Bindung, die anhand des roten Bereichs zwischen den Boratomen erkennbar ist. Entsprechend den Erwartungen tritt dieser bei allen neutralen Diboranen auf. Am deutlichsten ist dieser ersichtlich bei $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und

$[\text{}^n\text{BuB}(\mu\text{-hpp})]_2$, den beiden Diboranen deren HOMO ebenfalls nur aus Bor-lokalisierten Orbitalen besteht. Bei den Alkinen $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[(\text{}^i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ weisen neben der B–B-Bindung die Alkin-Kohlenstoffe eine erhöhte Nucleophilie auf, wenn auch vergleichsweise gering. Auch der Unterschied zwischen $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und dessen protonierter Form wird durch die deutlich geringere Nucleophilie von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ veranschaulicht. Beim Dikation sind nur wenige reaktive Stellen erkennbar, unter anderem verfügt das quartäre Kohlenstoffatom der Guanidinat-Substituenten über einen signifikanten elektrophilen Bereich. $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ weist mehrere gleichwertig nucleophile Stellen auf: die Sauerstoffatome, die B–B-Bindung und die Imin-Stickstoffatome. Die Isoflächen der Sauerstoffatome und der B–B-Bindung sind deutlich kleiner im Vergleich zu den entsprechenden Bereichen bei $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. Analog zur HOMO-Isofläche ist der nucleophile Beitrag der Imin-Stickstoffatome bei $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ viel ausgeprägter.

2.1.4 Fazit – Analyse der Nukleophilie der Bor-Bor-Bindung

Eine umfassende Analyse des Einflusses der Substituenten auf die Nukleophilie der Diboran(4)-Verbindungen kann nur durch die Einbeziehung aller berechneten Parameter gelingen. Je nach Parameter erfolgt eine Beschreibung der absoluten Nukleophilie der Verbindung oder der lokalen Nukleophilie der B–B-Bindung. Daher wird zuerst die Einordnung der absoluten Nukleophilie diskutiert und anschließend die Beteiligung der B–B-Bindung. Die Ionisations- und HOMO-Energien sind eindeutig ein Maß für die absolute Nukleophilie des jeweiligen Diborans(4). Für die HOMO-Energie konnte bereits ein Einfluss der Substituenten über ihre induktiven Effekte hinaus gezeigt werden. Die Protonenaffinität gibt zwar ein Maß für die absolute Nukleophilie an, allerdings spezifisch für die Protonierung der B–B-Bindung. Für die Elektronendichte im bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung wurde bereits die Problematik der Abhängigkeit zur Bindungslänge diskutiert. Durch die Abweichung der Elektronendichte von der Fitfunktion lassen sich zumindest qualitativ Aussagen über die besonders elektronenreichen Diborane treffen.

Tabelle 2.10: Zusammenfassung aller berechneten Parameter zur Einordnung der absoluten Nukleophilie. Von links nach rechts: relative Protonenaffinität, HOMO-Energie, adiabatische Ionisationsenergie und die Differenz zwischen der Elektronendichte des bindungskritischen Punktes der B–B-Bindung und dem linearen Trend. Sortierung nach absteigender relativer Protonenaffinität.

	ΔPA [kJ·mol ⁻¹]	E_{HOMO} [eV]	I_1 [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta \log(\rho)$
[(Me ₂ N)B(μ-hpp)] ₂	+72.2 (+5.9) ^a	-3.492	375.6	0.0550
[ⁿ BuB(μ-hpp)] ₂	+41.8	-4.649	450.4	0.0188
[(MeO)B(μ-hpp)] ₂	+12.3	-4.242	471.9	0.0500
[HB(μ-hpp)] ₂	0	-4.780	536.1	-0.0177
[(PhCC)B(μ-hpp)] ₂	-52.8	-4.617	518.6	-0.0127
[((ⁱ Pr) ₃ SiCC)B(μ-hpp)] ₂	-58.4	-4.832	529.3	-0.0227
[ClB(μ-hpp)] ₂	-92.7	-5.124	574.4	-0.0021
[(TfO)B(μ-hpp)] ₂	-97.4	-6.145	575.3	-0.0045
{[(Me ₂ HN)B(μ-hpp)] ₂ } ²⁺	-742.7	-11.915	1271.7	-0.0146
B ₂ Cl ₄ (NMe ₃) ₂	-184.3	-6.444	691.4	-
B ₂ Cl ₄ (NHMe ₂) ₂	-245.6	-6.489	711.1	-
B ₂ Cl ₄	-460.4	-8.205	942.2	-

^{a)} In Klammern ist die Protonenaffinität des Stickstoffatoms statt der B–B-Bindung angegeben.

Die Einordnungen nach den relativen Protonenaffinitäten, HOMO-Energien und Ionisationsenergien in Tabelle 2.10 stimmen gut miteinander überein und sind graphisch in Abbildung 2.18 dargestellt. Nach diesen drei Parametern handelt es sich bei [(Me₂N)B(μ-hpp)]₂ eindeutig um die Verbindung mit der höchsten Nukleophilie. Dies wird weiter durch die relativ hohe Elektronendichte am bindungskritischen Punkt für eine B–B-Bindungslänge von 1.750 Å

bestätigt. Nach der Protonenaffinität und Ionisationsenergie stellt [ⁿBuB(μ-hpp)]₂ das zweitstärkste Nukleophil dar, während [(MeO)B(μ-hpp)]₂ die höhere HOMO-Energie und relative Elektronendichte am bindungskritischen Punkt aufweist. Da das HOMO aber Beiträge der Sauerstofforbitale beinhaltet und die Differenz der Elektronendichte fehlerbehaftet ist, gilt [ⁿBuB(μ-hpp)] als stärkeres Nukleophil.

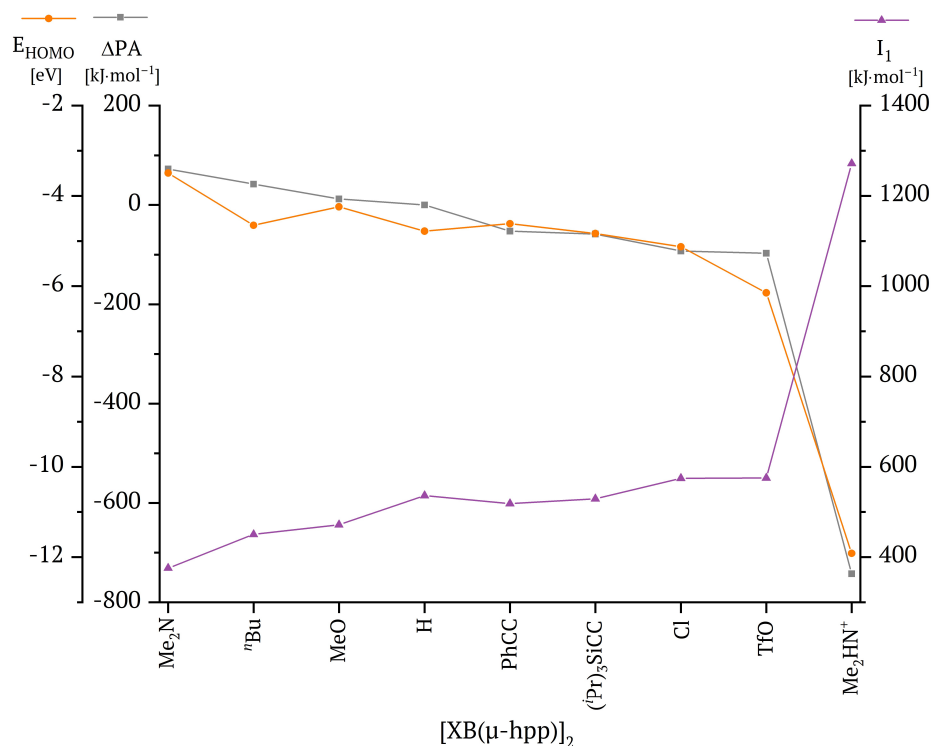


Abbildung 2.18: Graphische Gegenüberstellung der HOMO-Energien (—●—), Ionisationsenergien (—▲—) und relativen Protonenaffinitäten (—■—) von Diboran(4)-Verbindungen mit dem jeweiligen Substituenten. Die Einordnung der Substituenten an der Abszisse erfolgte nach absteigender Protonenaffinität.

Je nach betrachtetem Parameter ändert sich die Einstufung der Nukleophilie von [HB(μ-hpp)]₂, [(PhCC)B(μ-hpp)]₂ und [((ⁱPr)₃SiCC)B(μ-hpp)]₂. Mit einer höheren Protonenaffinität ist [HB(μ-hpp)]₂ das stärkere Nukleophil, während [(PhCC)B(μ-hpp)]₂ allerdings die höhere HOMO-Energie aufweist. Nach der Ionisationsenergie ist nicht nur [(PhCC)B(μ-hpp)]₂ stärker nukleophil als [HB(μ-hpp)]₂, sondern auch [((ⁱPr)₃SiCC)B(μ-hpp)]₂. Sowohl nach der Protonenaffinität, als auch nach der Ionisations- und HOMO-Energie ist [ClB(μ-hpp)]₂ bereits deutlich schwächer nukleophil. Mit einer um 5.2 kJ·mol⁻¹ geringeren Protonenaffinität und um 0.9 kJ·mol⁻¹ höheren Ionisationsenergie ist [(TfO)B(μ-hpp)]₂ eindeutig das neutrale Diboran mit der geringsten Nukleophilie. Am deutlichsten erkennbar ist dies anhand der HOMO-Energie, die noch über 1 eV tiefer liegt als bei [ClB(μ-hpp)]₂. Die ausgesprochen hohe Elektronendichte am bindungskritischen Punkt ist lediglich durch die kurze B–B-Bindung bedingt. Die am wenigsten nukleophile Verbindung von allen ist unbestreitbar das Dikation {[Me₂HN)B(μ-hpp)]₂}²⁺, dessen

Protonenaffinität, HOMO-Energie und Ionisationsenergie erwartungsgemäß deutlich von denen der neutralen Diboran-Verbindungen abweichen.

Um die lokale Nukleophilie der B–B-Bindung zu ermitteln wurden neben der Protonenaffinität, als Übergang zwischen absoluter und lokaler Nukleophilie, die Fukui-Minus-Funktionen der Mulliken-Ladung sowie der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung betrachtet.

Tabelle 2.11: Zusammenfassung der berechneten Parameter der lokalen Nukleophilie. Von links nach rechts: relative Protonenaffinität, Fukui-Minus-Funktion nach Mulliken-Ladung und Fukui-Minus-Funktion nach Elektronendichte des bindungskritischen Punktes der B–B-Bindung. Sortierung nach absteigendem $f_{B-B}^- (\rho)$.

	ΔPA [kJ·mol ⁻¹]	$f_B^- (q)$ [e]	$f_{B-B}^- (\rho)$ [10 ⁻¹ e·Å ⁻³]
[HB(μ -hpp)] ₂	0	-0.276	0.429
[ⁿ BuB(μ -hpp)] ₂	+41.8	-0.362	0.428
[ClB(μ -hpp)] ₂	-92.7	-0.161	0.353
[(MeO)B(μ -hpp)] ₂	+12.3	-0.188	0.336
[((ⁱ Pr) ₃ SiCC)B(μ -hpp)] ₂	-58.4	-0.202	0.298
[(PhCC)B(μ -hpp)] ₂	-52.8	-0.141	0.224
[(Me ₂ N)B(μ -hpp)] ₂	+72.2 (+5.9) ^a	-0.085	0.167
{[(Me ₂ HN)B(μ -hpp)] ₂ } ²⁺	-742.7	-0.089	0.111
[(TfO)B(μ -hpp)] ₂	-97.4	-0.055	0.091
B ₂ Cl ₄ (NMe ₅) ₂	-184.3	-0.070	0.264
B ₂ Cl ₄ (NHMe ₂) ₂	-245.6	-0.074	0.311
B ₂ Cl ₄	-460.4	-0.011	0.269

^a) In Klammern ist die Protonenaffinität des Stickstoffatoms statt der B–B-Bindung angegeben.

Die Werte aus den Elektronendichte-Untersuchungen nach der AIM-Theorie gelten im Allgemeinen als verlässlicher im Vergleich zur Mulliken-Ladung und werden deshalb höher gewichtet.^[280-281] Der grundsätzliche Trend beider Fukui-Minus-Funktionen stimmt überein und deckt sich auch mit den HOMO-Visualisierungen. So verfügen die beiden Diborane [HB(μ -hpp)]₂ und [ⁿBuB(μ -hpp)]₂ über den größten Anteil der B–B-Bindung an ihrer Nukleophilie. Dementgegen hat die B–B-Bindung bei dem stark nukleophilen [(Me₂N)B(μ -hpp)]₂ nur einen geringen Anteil im Vergleich zu den NMe₂-Substituenten. Dieser ist vergleichbar mit dem des Dikations {[(Me₂HN)B(μ -hpp)]₂}²⁺, obwohl es sich dabei eindeutig um keine nukleophile Verbindung handelt. Die lokale Nukleophilie der B–B-Bindung von [(MeO)B(μ -hpp)]₂ und [ClB(μ -hpp)]₂ ist ebenfalls ausgesprochen hoch, obwohl beide Verbindungen über freie p-Orbitale an den Substituenten verfügen. Von allen diskutierten Diboranen(4) trägt die B–B-Bindung bei [(TfO)B(μ -hpp)]₂ zum geringsten Teil zur Nukleophilie bei.

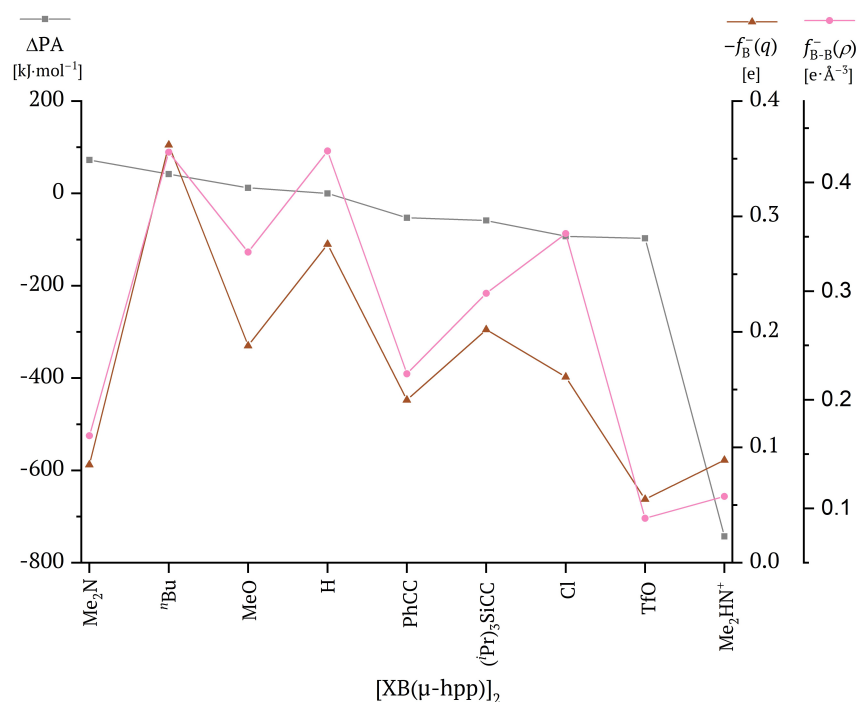


Abbildung 2.19: Graphische Gegenüberstellung der relativen Protonenaffinitäten (—■—), Fukui-Minus-Funktion der Mulliken-Ladung (—▲—) und Fukui-Minus-Funktion der Elektronendichte im bindungskritischen Punkt der B-B-Bindung (—●—) von Diboran(4)-Verbindungen mit dem jeweiligen Substituenten. Die Einordnung der Substituenten an der Abszisse erfolgte nach absteigender Protonenaffinität.

Aus der Summe aller ermittelten Daten lässt sich die Nukleophilie der B-B-Bindung einordnen. Trotz der höheren absoluten Nukleophilie von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ handelt es sich bei $[{}^n\text{BuB}(\mu\text{-hpp})_2]$ um das Diboran mit der nukleophilsten B-B-Bindung. Auch wenn die B-B-Bindung in $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ nach der Protonenaffinität und dem Fukui-Dual-Deskriptor über eine hohe Nukleophilie verfügt, weisen die Amin-Gruppen eine höhere Reaktivität auf. Unterstützt wird dies vor allem durch die HOMO-Visualisierung und die Fukui-Funktionen beider Verbindungen. $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ hat eine etwas geringere absolute Nukleophilie als $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$, aber dafür nach der HOMO-Visualisierung und den Fukui-Funktionen ausschließlich die B-B-Bindung als nukleophile Position. Die beiden Alkine $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ und $[({}^i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ sind in ihrer Nukleophilie sehr ähnlich. Das Phenylacetylid-substituierte Diboran hat nach allen Parametern eine höhere absolute Nukleophilie und eine geringere lokale Nukleophilie der B-B-Bindung. Die Abwägung bei $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})_2]$ ist umgekehrt zu $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$: Das Chlorid-substituierte Diboran hat eine hohe lokale Nukleophilie der B-B-Bindung, ist aber nach absoluter Einordnung nur ein schwaches Nukleophil. $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ und $[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]^{2+}$ verfügen nicht nur über eine geringe absolute Nukleophilie, sondern ebenfalls auch über eine minimale lokale Nukleophilie der B-B-Bindung. Eine zusammenfassende Einordnung nach absoluter Nukleophilie der B-B-Bindung unter Berücksichtigung aller Parameter ist in

Tabelle 2.12 angegeben. Hierfür wurde jeweils ein zusammenfassender Faktor für die absolute und lokale Nukleophilie gemäß der aufgestellten Gleichungen 4 und 5 errechnet. Im Gegensatz zum Nukleophilie-Index von Domingo und Roy, welcher auf der HOMO-Energie basiert, ermöglichen die hier aufgestellten Gleichungen einen detaillierteren Einblick in die nukleophile Natur der Verbindung.^[251-252] Dabei beschreibt die absolute Nukleophilie des Moleküls die Bereitschaft der Verbindung als Elektronendonator zu wirken, während die lokale Nukleophilie der B–B-Bindung den relativen Beitrag der B–B-Bindung zur absoluten Molekül-Nukleophilie angibt. Durch das Produkt beider Faktoren wird ein Vergleich der Nukleophilie der B–B-Bindung der Diboran(4)-Verbindungen untereinander ermöglicht. Zur vereinfachten Betrachtung wurden die in Tabelle 2.12 angegebenen Parameter jeweils auf die nukleophilste Verbindung normiert.

$$N^{\text{abs}} = \left| \text{PA}_{\text{abs}} \cdot \frac{1}{I_1} \cdot \frac{1}{E_{\text{HOMO}}} \right| \quad (4)$$

$$N^{\text{lok}} = |f_{\text{B}}^-(q) \cdot f_{\text{B-B}}^-(\rho)| \quad (5)$$

Tabelle 2.12: Einordnung der Diboran(4)-Verbindungen nach normierter, absoluter Nukleophilie des Moleküls, normierter lokaler Nukleophilie der B–B-Bindung und normierter, absoluter Nukleophilie der B–B-Bindung als Produkt aus der jeweiligen absoluten und lokalen Nukleophilie.^{xii}

	Absolute Nukleophilie des Moleküls \hat{N}^{abs}	Lokale Nukleophilie B–B-Bindung $\hat{N}_{\text{B-B}}^{\text{lok}}$	Absolute Nukleophilie B–B-Bindung $\hat{N}_{\text{B-B}} = N^{\text{abs}} \cdot N_{\text{B-B}}^{\text{lok}}$
[ⁿ BuB(μ-hpp)] ₂	0.600	1.000	1.000
[HB(μ-hpp)] ₂	0.466	0.756	0.601
[(MeO)B(μ-hpp)] ₂	0.612	0.388	0.414
[((ⁱ Pr) ₃ SiCC)B(μ-hpp)] ₂	0.445	0.368	0.291
[ClB(μ-hpp)] ₂	0.370	0.346	0.231
[(PhCC)B(μ-hpp)] ₂	0.481	0.177	0.163
[(Me ₂ N)B(μ-hpp)] ₂	1.000	0.061	0.147
[(TfO)B(μ-hpp)] ₂	0.301	0.001	0.014
{[(Me ₂ HN)B(μ-hpp)] ₂ } ²⁺	0.001	0.033	0.000

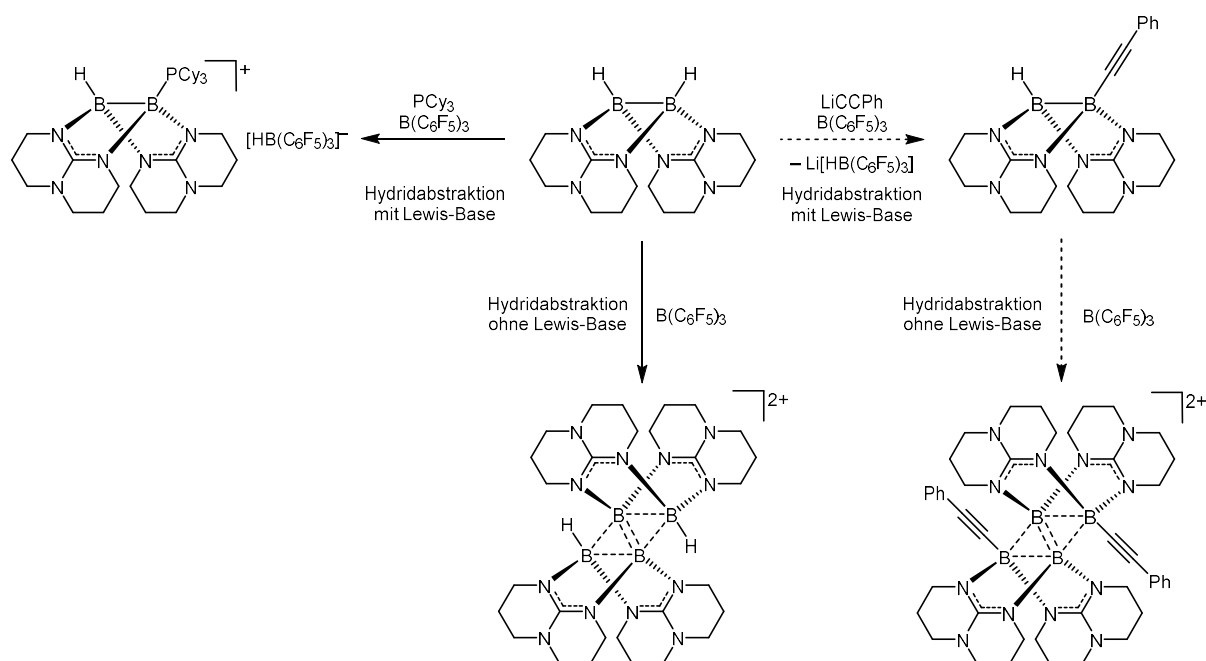
Die Einordnung steht in Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Reaktivität. Bei [HB(μ-hpp)]₂ konnte die B–B-Bindung mit HCl protoniert werden, während bei [(PhCC)B(μ-hpp)]₂ und [ClB(μ-hpp)]₂ kein analoges Produkt beobachtet werden konnte ($\Delta\text{PA} = -52.8$ und $-92.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

^{xii} Die Normierung erfolgte nach $\hat{N}_i = \frac{N_i - N_{\text{min}}}{N_{\text{max}} - N_{\text{min}}}$ und ist mit einem Dach-Akzent gekennzeichnet.

2.2 Synthese asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen

2.2.1 Ausgehend von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$

Die gelungene Knüpfung einer $\text{B}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}}$ -Bindung sollte als Ausgangspunkt für die Darstellung des substituierten B_4 -Dikations $[(\text{PhCC})_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ dienen. Ein zentraler Aspekt sollte die anschließende Untersuchung des Einflusses der Substituenten auf die Bindungsverhältnisse der B_4 -Raute im Vergleich zum bereits literaturbekannten $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ sein (siehe Schema 2.12).^[215]

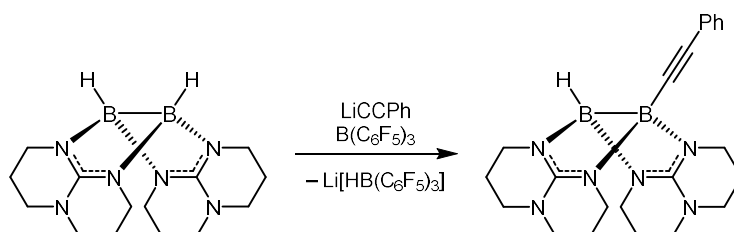


Schema 2.12: Hydridabstraktion und anschließende Basenstabilisierung mit PCy_3 (links oben) oder $[\text{CCPh}]^-$ (rechts oben), Erzeugung eines Diboranyl-Kations durch Hydridabstraktion und dessen anschließende Dimerisierung zum B_4 -Dikation (unten). Gestrichelte Reaktionspfeile zeigen die geplante Syntheseroute an.

2.2.1.1 Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Hydridabstraktionsmittel

Zuerst wurde die gleiche Syntheseroute wie bei der Darstellung des phosphoniumstabilisierten Diboranyl-Kations gewählt. Mittels $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wird aus $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ein Hydrid abstrahiert und das entstehende Diboranyl-Kation mit der Lewisbase $[\text{CCPh}]^-$ stabilisiert. Die berechnete Gibbs-Reaktionsenergie einer Stabilisierung des Diboranyl-Kations $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ mit PCy_3 beträgt $\Delta_{\text{R}}G^0 = -55.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, während die Gibbs-Energie der Reaktion mit $[\text{CCPh}]^-$ $\Delta_{\text{R}}G^0 = -538.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt und damit deutlich exergoner abläuft. Bei der verwendeten Funktional/Basissatz-Kombination handelt es sich um B3LYP-D3/def2-TZVPP und diese wurde auch für alle folgenden quantenchemischen Untersuchungen dieses Kapitels genutzt.

$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurde als Suspension in Et_2O vorgelegt und mit einer Lösung von Lithiumphenylacetylid in THF versetzt (siehe Schema 2.13). Anschließend wurde eine Lösung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Et_2O langsam hinzu getropft. Nach einer Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.



Schema 2.13: Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und LiCCPh mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Hydridabstraktionsmittel.

Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht und weist im ^{11}B -NMR-Spektrum drei Singulets bei $\delta = -4.53$, -7.32 und -20.88 ppm sowie ein Duplett bei $\delta = -25.47$ ppm auf. Dieses Dublett mit einer Aufspaltung von 95 Hz lässt sich dem Anion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ zuordnen und belegt eine erfolgreiche Hydridabstraktion durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. In Kombination mit dem Fehlen der Signale des B_4 -Dikations bei $\delta = 17.59$ und -8.78 ppm deutet dies darauf hin, dass eine Stabilisierung des entstandenen Diboranyl-Kations stattgefunden haben muss.^[215-216] Das Singulett bei $\delta = -20.88$ ppm entspricht einer weiteren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Spezies – dem Lewis-Säure-Base-Addukt mit Phenylacetylid $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$. Das Edukt-Signal des Diborans(4) mit einer Verschiebung von $\delta = -2.39$ ppm ist im Spektrum nicht mehr vorhanden. Die Signale bei $\delta = -4.53$ und -7.32 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:1 legen eine asymmetrische Bor-Verbindung nahe. Die Verschiebung der experimentellen Signale entspricht den Erwartungen – gemäß berechneter NMR-Verschiebungen sollten die Produkt-Signale bei $\delta = -3.50$ und -7.94 ppm liegen. Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum treten die Signale der Phenyl-Gruppe im aromatischen Bereich bei $\delta = 7.27$ bis 6.98 ppm auf und die Banden der hpp-Einheiten liegen bei $\delta = 3.48$ bis 2.91 ppm für die $\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppen sowie $\delta = 1.89$ bis 1.67 ppm für die CH_2 -Gruppen. Zusätzlich sind noch Signale von borgebundenen Wasserstoffatomen erkennbar: bei $\delta = 3.58$ ppm tritt ein Septett und bei $\delta = 2.24$ ppm ein Singulett auf. Das Septett entspricht dem Signal von $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ mit einer Kopplung des Wasserstoffatoms zu den sechs *o*-Fluoratomen. Das zweite Signal bei $\delta = 2.24$ ppm lässt sich dem borgebundenen Wasserstoffatom in $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ zuordnen. Im Vergleich zum Edukt mit $\delta = 2.18$ ppm liegt eine leichte tieffeldverschiebung vor, die in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von $\delta = 2.27$ ppm steht. Das Integralverhältnis der Signale im ^1H -NMR-Spektrum passt zur Strukturformel. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist zwei Sätze an Signalen für die hpp-Einheiten auf, aber nur ein Signal für das quartäre Kohlenstoffatom der Guanidinat-Einheit. Dies lässt sich durch eine asymmetrische Verbindung mit unterschiedlichen

Bor-Substituenten erklären. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms liegt bei $\delta = 158.25$ ppm, die Signale der N-CH₂-Gruppen bei $\delta = 46.85, 46.43, 45.42$ und 44.57 ppm und die Signale der CH₂-Gruppen bei $\delta = 22.49$ und 22.14 ppm. Zusätzlich treten noch die Signale der Phenyl-Gruppe bei $\delta = 131.76$ (*o*-Ph), 128.37 (*i*-Ph), 128.12 (*m*-Ph) und 126.57 (*p*-Ph) ppm auf. Signale der Alkin-Einheit konnten aufgrund der Signalverbreiterung durch das Quadrupol-Moment der Boratome nicht im Spektrum detektiert werden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind die Signale von [HB(C₆F₅)₃]⁻ und [(PhCC)B(C₆F₅)₃]⁻ zu erkennen. Diese liegen für [HB(C₆F₅)₃]⁻ bei $\delta = -132.52$ (*o*-F), -164.33 (*m*-F) sowie -167.13 ppm (*p*-F) und für [(PhCC)B(C₆F₅)₃]⁻ bei $\delta = -139.13$ (*o*-F), -154.15 (*p*-F) sowie -162.14 ppm (*m*-F).

Ein Infrarot-Spektrum des Reaktionsproduktes wurde als KBr-Pressling aufgenommen und zeigt die typischen C-H-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2962$ und 2872 cm⁻¹ (siehe Abbildung 2.20). Die B-H-Valenzschwingung liegt bei $\tilde{\nu} = 2361$ cm⁻¹, mit einer Blauverschiebung von $\Delta\tilde{\nu} = 115$ cm⁻¹ im Vergleich zum Edukt [HB(μ -hpp)]₂.^[282] Eine weitere Bande bei $\tilde{\nu} = 2151$ cm⁻¹ lässt sich der C≡C-Valenzschwingung zuordnen. Die Schwingung stimmt gut mit der entsprechenden Bande von [(PhCC)B(μ -hpp)]₂ bei $\tilde{\nu} = 2144$ cm⁻¹ und der berechneten Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2168$ cm⁻¹ überein. Von der Lithiumphenylacetylid-Lösung wurde eine Flüssig-IR-Messung durchgeführt und die Lage der C≡C-Valenzschwingung auf $\tilde{\nu} = 2030$ cm⁻¹ bestimmt, ein um $\Delta\tilde{\nu} = 121$ cm⁻¹ unterschiedlicher Wert zum Reaktionsprodukt. Die C=N-Valenzschwingung der Guanidinat-Einheiten ist bei $\tilde{\nu} = 1574$ cm⁻¹ zu erkennen.

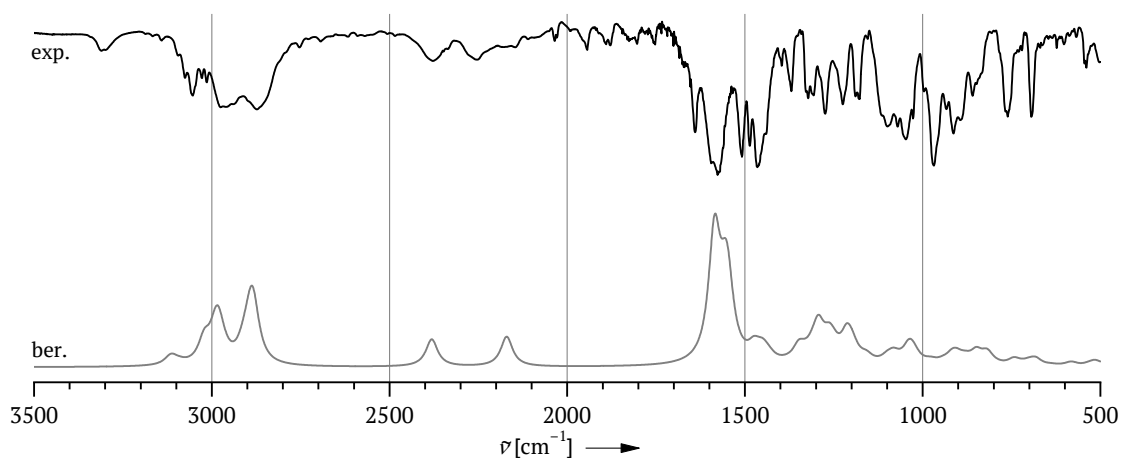


Abbildung 2.20: Vergleich zwischen experimentellem (oben) und simuliertem Infrarot-Spektrum (unten) von [(PhCC)B(μ -hpp)₂BH] aus der Umsetzung von [HB(μ -hpp)]₂ mit LiCCPh und B(C₆F₅)₃.

Im HR-ESI⁺-Massenspektrum des Reaktionsproduktes liegt das Basis-Signal des Spektrums bei $m/z = 401.2790$ mit einem eindeutigen B₂-Isotopenmuster und entspricht dem protonierten Molekül-Ionen-Signal [M+H]⁺. Ein Vergleich zwischen simuliertem und experimentellem Isotopenmuster des Produkt-Signals ist in Abbildung 2.21 dargestellt.

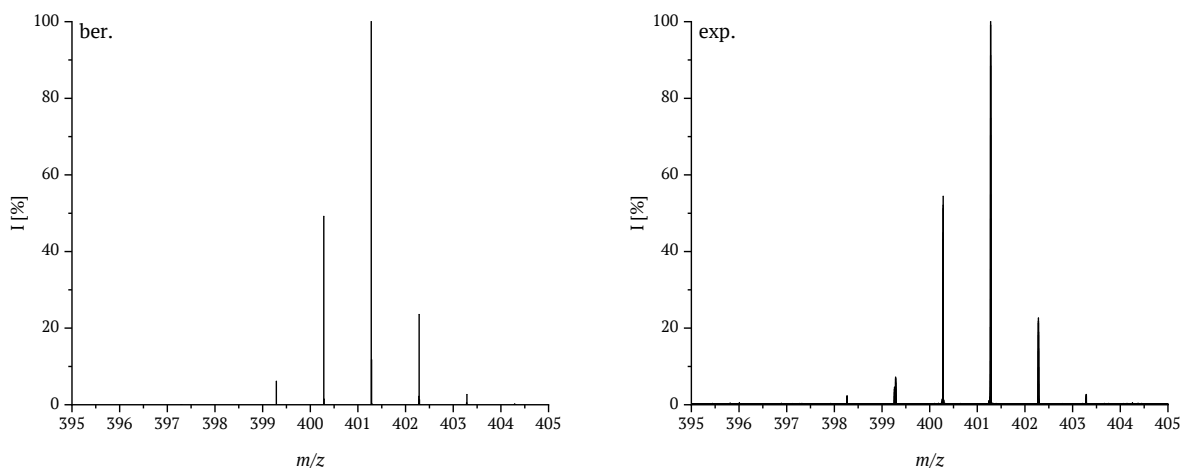
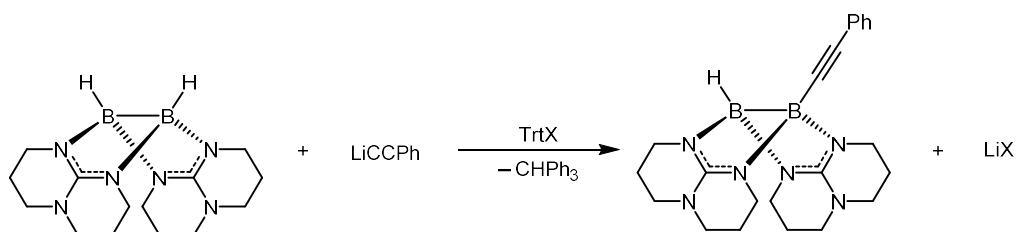


Abbildung 2.21: Simuliertes Isotopenmuster von $\{[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]+\text{H}\}^+$ (links) und entsprechender Ausschnitt des experimentellen HR-ESI⁺-Massenspektrums (rechts).

Eine Isolierung des Produkts von den Nebenprodukten $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ und $\text{Li}[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ist nicht gelungen. Beim Nebenprodukt $\text{Li}[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ stellt sich außerdem die Frage, wie sich dessen Bildung auf den Reaktionsumsatz auswirkt. Wenn es sich um ein leicht reversibles Lewis-Säure-Base-Addukt handelt, sollte die Hydridabstraktion dennoch vollständig ablaufen können.^[283] Falls $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ aber ein stabiles Nebenprodukt darstellt, kann es den Umsatz der gewünschten Reaktion erheblich verringern. Als entsprechende Kontrollreaktion wurde Lithiumphenylacetylid zuerst mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ umgesetzt und anschließend $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ zu dem entstandenen $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ hinzugegeben. Dabei konnte kein Signal des $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Anions bei $\delta = -25.47$ ppm beobachtet werden, was eindeutig eine ausbleibende Hydridabstraktion belegt.

2.2.1.2 Verwendung von Triphenylmethyl-Salzen als Hydridabstraktionsmittel

Um die Adduktbildung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ zu verhindern wurden, anstelle von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, Triphenylmethyl-Salze (Trityl, Trt) als Hydridabstraktionsmittel verwendet. Zusätzlich bot sich die Möglichkeit durch die Wahl des Trityl-Anions das Anion des Nebenprodukt-Salzes zu bestimmen, um deren Löslichkeit zu beeinflussen (siehe Schema 2.14). Das zusätzlich als Nebenprodukt entstehende CHPh_3 ließ sich mit *n*-Hexan herauswaschen.



Schema 2.14: Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ und LiCCPh mit Tritylsalzen als Hydridabstraktionsmittel.

Umsetzung mit Tritylchlorid

Anfangs wurde die Umsetzung mit möglichst kleinen Anionen durchgeführt, um das entstehende Lithium-Salz durch seine hohe Polarität gut vom neutralen $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ trennen zu können. Bei der Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Lithiumphenylacetylid und Tritylchlorid wurden das Diboran(4) und die Lithiumphenylacetylid-Lösung in THF vorgelegt und mit Tritylchlorid versetzt. Nach einer Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Rückstands weist ein Singulett bei $\delta = 2.59$ ppm und ein schwächeres Dublett bei $\delta = -2.18$ ppm auf. Das Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 127.9$ Hz entspricht dem protonierten Diboran(4) $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum des Rückstandes kann das Basis-Signal mit $m/z = 301.2473$ (100 %) der protonierten Spezies zugeordnet werden. Ein Hinweis auf eine stabilisierte Diboranyl-Verbindung konnte nicht beobachtet werden. Das Fehlen der erwarteten Produktsignale im ^{11}B -NMR-Spektrum in Zusammenhang mit dem Massenspektrum deutet darauf hin, dass keine Substitution durch Phenylacetylid stattgefunden hat. Aufgrund einer kovalenten C-Cl-Bindung weist Tritylchlorid im Vergleich zu anderen Trityl-Salzen eine deutlich schwächere Lewis-Azidität auf.^[284]

Umsetzung mit Trityltetrafluoroborat

Die Umsetzung des Diborans(4) mit Trityltetrafluoroborat wurde im NMR-Maßstab untersucht. Dabei wurde $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ erneut mit Lithiumphenylacetylid in Et_2O vorgelegt und anschließend TrtBF_4 hinzugegeben. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist das Signal des BF_4^- -Anions nur relativ schwach bei $\delta = -0.62$ ppm zu erkennen. Daneben treten zwei weitere Signale bei $\delta = -13.81$ und -30.95 ppm auf. Letzteres ist das intensivste Signal des Spektrums und entspricht dem $[\text{B}(\text{CCPh})_4]^-$ -Anion. Diese Spezies entsteht vermutlich aus einer Reaktion zwischen Phenylacetylid und dem BF_4^- -Anion. Produkt-Signale im erwarteten Bereich zwischen 0 und -10 ppm sind nicht erkennbar.

Umsetzung mit Tritylhexafluorophosphat

Für die Reaktion des Diborans(4) mit Tritylhexafluorophosphat wurde ebenfalls eine Durchführung im NMR-Maßstab gewählt. Die Umsetzung erfolgte analog durch die Vorlage von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und Lithiumphenylacetylid in Et_2O und anschließender Zugabe von TrtPF_6 . Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist zwei Signale auf – ein Triplett bei $\delta = 0.73$ ppm und ein Dublett bei $\delta = -1.25$ ppm. Die Aufspaltung des Triplets lässt sich auf eine Bor-Fluor-Kopplung zurückführen, vermutlich eine dreifach hpp-verbrückte Spezies. Das Dublett bei $\delta = -1.25$ ppm entspricht dem protonierten Diboran(4) $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$. Im ^{19}F -NMR-Spektrum liegt das Signal

des PF_6^- -Anions als Dublett bei $\delta = -73.52$ ppm vor. Allerdings sind noch weitere Signale im Spektrum erkennbar, die auf eine Zersetzung des PF_6^- -Anions hindeuten. Neben mehreren Signalen im Bereich von $\delta = -80.70$ bis -85.73 ppm tritt ein Quartett bei $\delta = -151.34$ ppm auf. Die Quartett-Aufspaltung resultiert aus einer Kopplung mit einem Spin $3/2$ Kern wie Bor und passt von der Kopplungskonstante zum Triplet im ^{11}B -NMR-Spektrum. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist neben dem Signal des PF_6^- -Anions bei $\delta = -144.47$ ppm noch weitere, schwächere Signale über einen großen Bereich auf. Diese liegen bei $\delta = 24.21, -8.30, -14.21, -20.12, -20.32$ und -40.12 ppm.

Umsetzung mit Tritylhexafluoroantimonat

Mit einer höheren Fluorid-Ionen-Affinität der korrespondierenden Säure im Vergleich zu PF_6^- ($\text{FIA} = 394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) stellt SbF_6^- ($\text{FIA} = 489 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) eine noch schwächere Lewis-Base dar.^[285] Die Synthese von Tritylhexafluoroantimonat erfolgte nach der Literaturvorschrift aus Umsetzung von TrtCl mit AgSbF_6 .^[286] Für die anschließende Hydridabstraktion wurde $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ erneut mit Lithiumphenylacetylid-Lösung in Et_2O vorgelegt. Nach Zugabe von TrtSbF_6 wurde das Reaktionsgemisch für 65 Stunden gerührt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist ein Signal bei $\delta = -13.76$ ppm als Hauptprodukt auf. Da das gleiche Signal bereits bei der Umsetzung mit TrtBF_4 beobachtet wurde ist das Anion vorraussichtlich nicht direkt an dessen Bildung beteiligt. Die NMR-Verschiebung deutet auf eine ähnliche Verbindung wie $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$, dem Zersetzungsprodukt von $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$, hin. Dies wird zusätzlich durch quantenchemische Untersuchungen unterstützt, die für $[(\text{PhCC})\text{HB}(\text{hppH})_2]^+$ und $[(\text{PhCC})_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$ eine Verschiebung von $\delta = -12.56$ und -13.35 ppm prognostizieren. Hierbei lässt sich allerdings nicht abschließend klären ob das Produkt der Reaktion aus einer Zersetzung des Phenylacetylid-substituierten Diborans(4) oder einer Substitution des Zersetzungsprodukts $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$ erfolgt. Weitere Signale konnten noch bei $\delta = 1.93, 1.37, -2.11$ und -9.35 ppm beobachtet werden, ließen sich aber keiner Spezies zuordnen.

Umsetzung mit Trityltriflat

Auf Basis der erfolgreichen Umsetzung mit Methyltriflat wurde die Umsetzung mit Trityltriflat untersucht, welches gemäß Literaturvorschrift hergestellt wurde.^[286] $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und die Lithiumphenylacetylid-Lösung in THF wurden in Benzol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde mit TrtOTf versetzt und nach zwei Stunden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Die resultierenden Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum liegen bei $\delta = 1.29, -1.29, -3.50, -5.98$ und -10.73 ppm. Das Dublett bei $\delta = -1.29$ ppm und das Triplet bei $\delta = -10.73$ ppm lassen sich dem protonierten Diboran(4) $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ und dessen Zerfallsprodukt $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$

zuordnen. Die Signale bei $\delta = -3.50$ ppm und $\delta = -5.98$ ppm treten in einem Integralverhältnis von 1:1 auf und passen zu einer asymmetrischen Verbindung wie $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist lediglich das Signal von $[\text{OTf}]^-$ bei $\delta = -78.81$ ppm vorhanden und zeigt, dass keine B–OTf-Einheit entstanden ist.

Neben der Umsetzung mit LiCCPh als Base wurde auch eine Stabilisierung mit PCy_3 durchgeführt, um die Hydridabstraktionswirkung von Trityltriflat zu bestätigen. $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ wurde mit PCy_3 in DCM vorgelegt und mit einer Lösung von TrtOTf in DCM versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach einer Stunde vom Lösungsmittel befreit und das Produkt mit Toluol extrahiert. Die erfolgreiche Umsetzung ist im ^{31}P -NMR-Spektrum gut erkennbar. Dieses weist ein breites Singulett bei $\delta = 5.53$ ppm auf, was gut mit dem Literaturwert von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ mit $\delta = 5.64$ ppm übereinstimmt.^[216] Auch im ^{11}B -NMR-Spektrum ist erwartungsgemäß ein breites Singulett bei $\delta = -2.45$ ppm erkennbar.^[216] Obwohl bei der asymmetrischen Verbindung zwei chemisch unterschiedliche Boratome vorliegen ist im ^{11}B -NMR nur ein Signal erkennbar. Der Signalverlauf des breiten Singuletts ist allerdings nicht symmetrisch und deutet auf ein zweites, geringfügig hochfeldverschobenes Signal hin. Wie auch bei der Umsetzung mit LiCCPh zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum lediglich das Signal des $[\text{OTf}]^-$ -Anions bei $\delta = -78.90$ ppm. Neben den Signalen der hpp- und Cyclohexyl-Einheiten im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ist auch das borgebundene Wasserstoffsignal bei $\delta = 2.25$ ppm erkennbar. Lagerung der vereinigten Extrakte bei -20 °C ergab röntgenkristallographisch messbare Kristalle, deren Molekülstruktur in Abbildung 2.22 gezeigt ist.

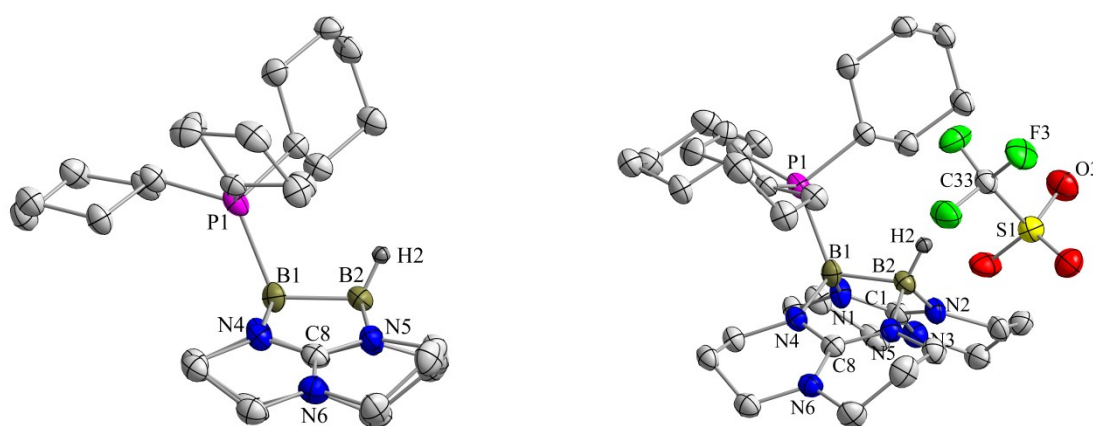


Abbildung 2.22: Molekülstruktur von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)][\text{OTf}]$ (zwei Perspektiven). Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.745(10), B1–P1 2.074(8), B1–N1 1.546(9), B1–N4 1.548(8), B2–N2 1.562(9), B2–N5 1.569(8), N4–C8 1.356(8), N5–C8 1.327(8), C8–N6 1.359(8), P1–C15 1.859(6), C15–C16 1.536(9), C16–C17 1.521(9), C17–C18 1.537(10) S1–O3 1.440(5), S1–C33 1.838(7), C33–F3 1.314(7), P1–B1–B2 112.8(4), N1–B4–N4 115.4(5), N2–B2–N5 113.1(5).

Die B–B-Bindungslänge von 1.745(10) Å entspricht der aus der bereits bekannten Molekülstruktur mit $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Anion (1.749(5) Å). Ebenso ist keine Veränderung der Länge der B–P-Bindung festzustellen. Mit $[\text{OTf}]$ -Anion beträgt der Abstand 2.074(8) Å und mit $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Anion 2.004(3) Å. Auch die Bindungslängen und –winkel der hpp-Einheiten unterscheiden sich nicht signifikant bei Austausch des Anions.^[216] Insgesamt ist kein Einfluss des Anions auf die Geometrie von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ erkennbar. Ohne Zugabe einer Lewis-Base entsteht bei der Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ mit TrtOTf das Dikation $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$. Zu einem geringen Anteil ist im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 4.36$ ppm erkennbar. Die Verschiebung deutet auf eine B–O-Bindung, in entweder ein- oder zweifach Triflat-substituiertem Diboran(4), hin.

Umsetzung mit Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat

Zuletzt wurde die Umsetzung mit Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat untersucht. $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ wurde zunächst als Suspension in Et_2O vorgelegt und mit einer Lösung von Lithiumphenylacetylid in THF versetzt. Dazu wurde tropfenweise eine Lösung von $\text{Trt}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Et_2O zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rückstandes in d_8 -Toluol weist drei Signale auf. Das Signal des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Anions ist als ein scharfes Singulett bei $\delta = -16.66$ ppm erkennbar. Die beiden weiteren Signale sind breite Singuletts bei $\delta = -2.31$ und -4.77 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:1. Dabei handelt es sich vermutlich um die gleichen Signale wie beim Produkt der Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ – lediglich durch Lösungsmittelleffekte des Toluols verschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum sind ebenfalls Signale der Phenyl-Gruppe bei $\delta = 7.12$ bis 7.00 ppm erkennbar. Die Signale der hpp-Einheit liegen bei $\delta = 3.15$ bis 3.05 ppm und $\delta = 2.54$ bis 2.37 ppm für die N– CH_2 -Gruppen sowie $\delta = 1.51$ bis 1.35 ppm für die CH_2 -Gruppen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum deutet mit zwei verschiedenen Sätzen für die Methylengruppen der hpp-Einheiten und einem Signal für das quartäre Kohlenstoffatom der Guanidinat-Einheit auf eine asymmetrische Verbindung mit unterschiedlich substituierten Boratomen hin. Die entsprechenden Signale liegen bei $\delta = 156.57$ (C_q), 46.27 (N– CH_2), 46.21 (N– CH_2), 44.63 (N– CH_2), 42.91 (N– CH_2), 22.36 (CH_2) und 20.62 ppm (CH_2). Zusätzlich sind die Kohlenstoffsignale der Phenyl-Gruppen bei 129.51 (*o*-Ph), 128.18 (*m*-Ph), 127.89 (*i*-Ph) und 126.14 ppm (*p*-Ph) zu erkennen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum treten lediglich die Signale des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Anions bei $\delta = -131.87$ (*o*-F), -163.05 (*p*-F) und -166.89 ppm (*m*-F) auf.

Das Infrarot-Spektrum des KBr-Presslings weist Banden im Bereich der C–H-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2959$ und 2863 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 2.23). Die Schwingung bei $\tilde{\nu} = 2367$ cm^{-1} lässt sich der B–H-Valenzschwingung zuordnen und die bei $\tilde{\nu} = 2150$ cm^{-1} der $\text{C}\equiv\text{C}$ -

Valenzschwingung. Beide Banden stimmen mit denen des Infrarot-Spektrums der Umsetzung mit $B(C_6F_5)_3$ überein. Die für die hpp-Einheiten charakteristischen C=N-Valenzschwingungen sind bei $\tilde{\nu} = 1576$ und 1514 cm^{-1} zu erkennen.

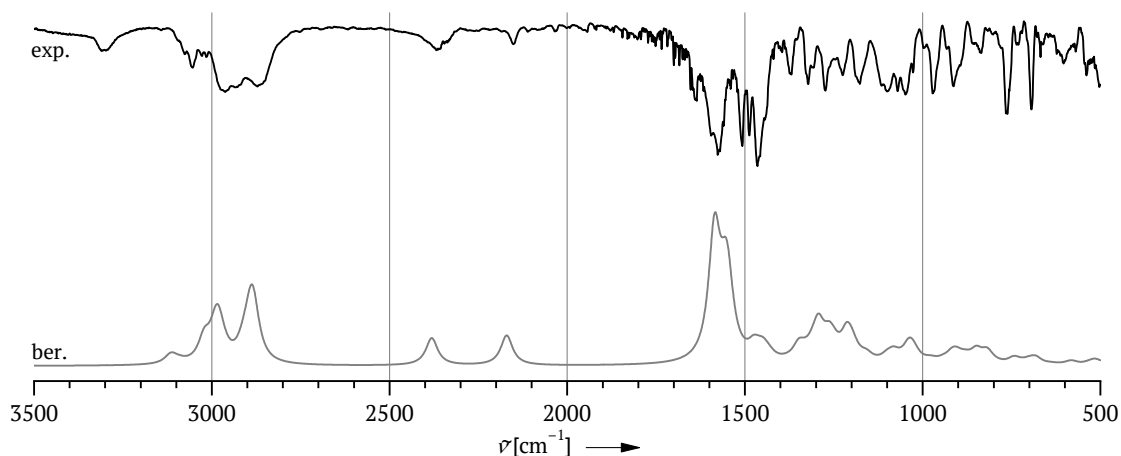


Abbildung 2.23: Vergleich zwischen experimentellem (oben) und simuliertem Infrarot-Spektrum (unten) von $[(PhCC)B(\mu-hpp)_2BH]$ aus Umsetzung von $[HB(\mu-hpp)_2]$ mit $LiCCPh$ und $Trt[B(C_6F_5)_4]$.

Um die Bildung eines stabilen Lewis-Säure-Base-Addukts von Trityl-Kation und Phenylacetylid-Anion auszuschließen, wurden beide Reagenzien vorgelegt und anschließend mit $[HB(\mu-hpp)_2]$ umgesetzt. Anhand der Abnahme des Diboran(4)-Signals und der Ausbildung der oben diskutierten Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte geschlossen werden, dass die vermutete Reaktion zu $[(PhCC)B(\mu-hpp)_2BH]$ weiterhin stattfindet, ein Lewis-Säure-Base-Addukt ist demnach entweder reversibel oder wird nicht gebildet.

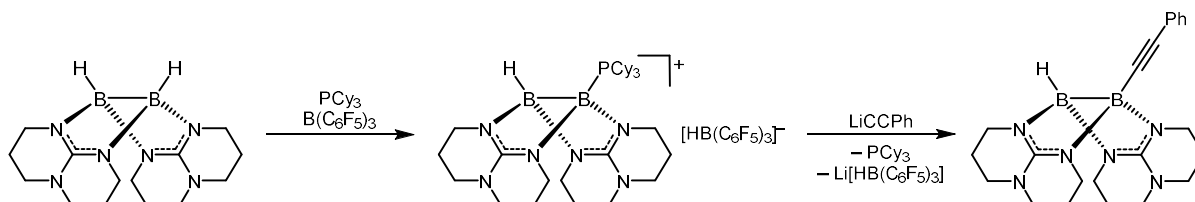
2.2.1.3 Fazit – Hydridabstraktion an $[HB(\mu-hpp)_2]$

Auch wenn die Bildung von $Li[(PhCC)B(C_6F_5)_3]$, oder einem anderen Addukt durch Verwendung von Tritylsalzen verhindert werden konnte, erwies sich die selektive Darstellung von $[(PhCC)B(\mu-hpp)_2BH]$ auf diesem Weg ebenfalls als kompliziert. Andere Anionen des eingesetzten Tritylsalzes, die eine vorteilhaftere Löslichkeit versprechen, zeigten nicht die gleiche Reaktivität. Während mit $TrtOTf$ und $Trt[B(C_6F_5)_4]$ die Produktsignale von $[(PhCC)B(\mu-hpp)_2BH]$ im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden konnten, waren bei den Umsetzungen mit $TrtCl$, $TrtBF_4$, $TrtPF_6$ und $TrtSbF_6$ entweder keine Umsetzung oder die Bildung des protonierten Diborans(4) zu erkennen. Eine selektive Reaktion ohne Ausbildung zusätzlicher Nebenprodukte fand nur bei der Verwendung von $Trt[B(C_6F_5)_4]$ statt. Allerdings war dafür die Abtrennung des $Li[B(C_6F_5)_4]$ -Nebenproduktes ebenso schwierig wie bereits mit $Li[HB(C_6F_5)_3]$ und konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die direkte Darstellung von $[(PhCC)B(\mu-hpp)_2BH]$ aus dem Diboran(4) beinhaltete zu viele mögliche Komplikationen und wurde daher nicht weiter verfolgt. Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung des Reaktionsverlaufes sollte die Trennung von

Hydridabstraktion und Stabilisierung durch eine anionische Lewis-Base in zwei Teilreaktionen darstellen. Dadurch werden mögliche Lewis-Säure-Base-Interaktionen zwischen dem Hydridabstraktionsmittel und der Lewis-Base ausgeschlossen und ein selektiverer Reaktionsverlauf ermöglicht.

2.2.2 Ausgehend von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$

Schlussendlich wurde eine Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ über eine Basen-Austauschreaktion am phosphoniumstabilisierten Diboranyl-Kation durchgeführt. Der Schritt der Hydridabstraktion und Stabilisierung mit PCy_3 ist literaturbekannt und es bedarf lediglich eines anschließenden Lewis-Basen-Austausches (siehe Schema 2.15).^[216]



Schema 2.15: Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ über Basen-Austauschreaktion am phosphoniumstabilisierten Diboranyl-Kation.

Das phosphoniumstabilisierte Diboranyl-Kation wurde gemäß Literaturvorschrift hergestellt und für die Umsetzung in Benzol suspendiert. Dazu wurde tropfenweise eine Lösung von Lithiumphenylacetylid in THF hinzu gegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemisches für 16 Stunden wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der entstandene Rückstand mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum in $\text{d}_2\text{-DCM}$ treten Signale bei $\delta = -4.45$, -7.45 und -25.47 ppm auf (siehe Abbildung 2.24). Das Duplett bei $\delta = -25.47$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 93.4$ Hz entspricht dem $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Anion. Die Singulett-Signale bei $\delta = -4.45$ und -7.45 ppm decken sich mit den Signalen des Produktes aus den bereits erfolgten Umsetzungen ($\delta = -4.53$ und -7.32 ppm) sowie den berechneten NMR-Verschiebungen ($\delta = -3.50$ und -7.94 ppm). Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale für borgebundene Wasserstoffatome bei $\delta = 3.63$ und 2.02 ppm erkennbar. Das Septett bei $\delta = 3.63$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{HF}} = 4.7$ Hz entspricht dem bereits bekannten Signal von $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$. Beim Singulett bei $\delta = 2.02$ ppm handelt es sich um das verbleibende Wasserstoffatom des substituierten Diborans(4). Zusätzlich liegen die Signale der Phenyl-Gruppen bei $\delta = 7.36$ bis 7.29 ppm und die der hpp-Einheiten bei $\delta = 3.57$ bis 3.03 ppm (N-CH_2) sowie $\delta = 1.96$ bis 1.80 ppm (CH_2). Das Integralverhältnis entspricht dabei der erwarteten Verteilung von 5 Phenyl- zu 16 N-CH_2 - zu 8 CH_2 -Wasserstoffatomen.

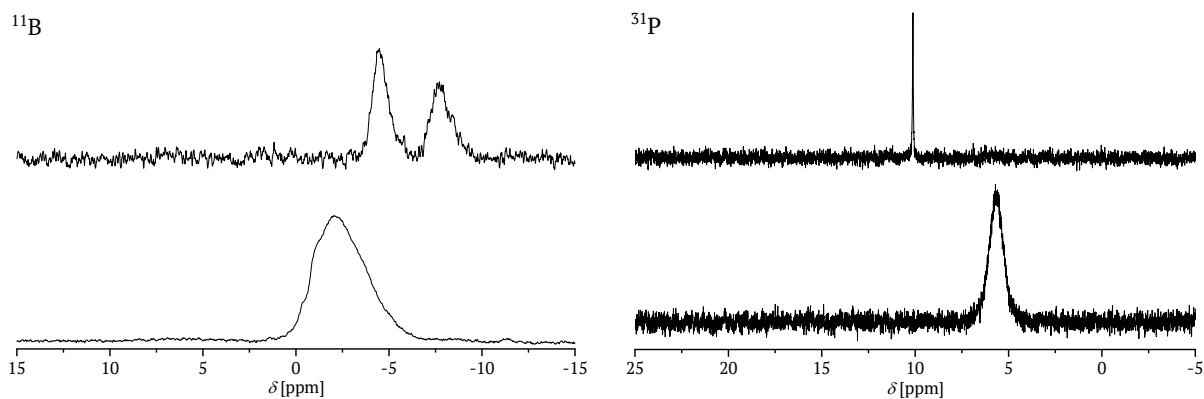


Abbildung 2.24: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.3 MHz, d_2 -DCM) von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ vor (links unten) und nach Umsetzung mit LiCCPh (links oben); ^{31}P -NMR-Spektrum (161.9 MHz, d_2 -DCM) von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ vor (rechts unten) und nach Umsetzung mit LiCCPh (rechts oben).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt erneut zwei Sätze an hpp-Signalen mit nur einem quartären Kohlenstoffsignal: Bei $\delta = 156.72$ (C_q), 47.06 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 46.87 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 44.49 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 41.94 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 22.67 (CH_2) und 22.57 ppm (CH_2). Die Signale der Phenyl-Gruppe treten bei $\delta = 130.94$ ($o\text{-Ph}$), 128.37 ($i\text{-Ph}$), 128.30 ($m\text{-Ph}$) und 127.52 ppm ($p\text{-Ph}$) auf. Das Alkin-Kohlenstoffsignal an der Phenylgruppe entspricht dem Signal bei $\delta = 103.71$ ppm. Zusätzlich konnte die Halbwertsbreite des borgebundenen Kohlenstoffatoms durch eine NMR-Messung bei 5°C verringert werden. Dadurch wird ein breites Signal bei $\delta = 101.32$ ppm erkennbar. Im ^{19}F -NMR-Spektrum liegen die Signale des $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Anions bei $\delta = -133.90$ ($o\text{-F}$), -164.78 ($p\text{-F}$) und -167.64 ppm ($m\text{-F}$). Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums ist der Verlauf der Reaktion anschaulich erkennbar (siehe Abbildung 2.24). Die borgebundene Phosphin-Gruppe im Edukt weist ein breites Signal bei $\delta = 5.66$ ppm auf. Durch die Umsetzung mit Phenylacetylid nimmt dieses Signal ab und es bildet sich ein neues, scharfes Singulett bei $\delta = 10.02$ ppm. Das neue Signal entspricht freiem PCy_3 und belegt die Abspaltung der Phosphin-Gruppe. Nach 16 Stunden Reaktionsdauer ist das Edukt-Signal vollständig verschwunden. Ohne Stabilisierung einer Lewis-Base würde das Diboranyl-Kation wieder zum B_4 -Dikation dimerisieren. Davon sind im ^{11}B -NMR-Spektrum keine Anzeichen erkennbar – es muss demnach eine Stabilisierung mit $[\text{CCPh}]^-$ stattgefunden haben.

Das Basis-Signal im HR-ESI $^+$ -Massenspektrum liegt bei $m/z = 401.2793$ und entspricht dem protonierten Molekül-Ionen-Signal $[\text{M}+\text{H}]^+$. Das Isotopenmuster passt zu dem, bereits in Abbildung 2.21 gezeigten, simulierten Isotopenmuster von $\{[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]+\text{H}\}^+$.

2.2.2.1 Umsetzung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Trotz vorhandener $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Reste wurde eine weitere Hydridabstraktion von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durchgeführt und auf Dimerisierung des entstehenden Diboranyl-Kations $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ untersucht. Eine Lösung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ in d_2 -DCM wurde in

einem Young-NMR schrittweise mit $B(C_6F_5)_3$ versetzt und NMR-spektroskopisch beobachtet. Die erhaltenen ^{11}B -NMR-Spektren mit steigendem $B(C_6F_5)_3$ -Anteil sind in Abbildung 2.25 dargestellt.

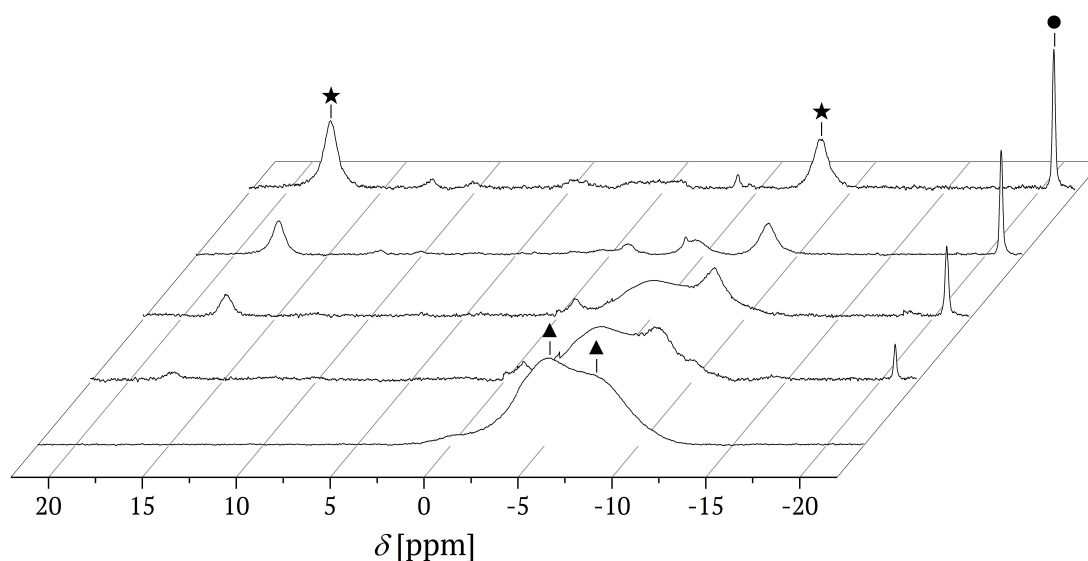
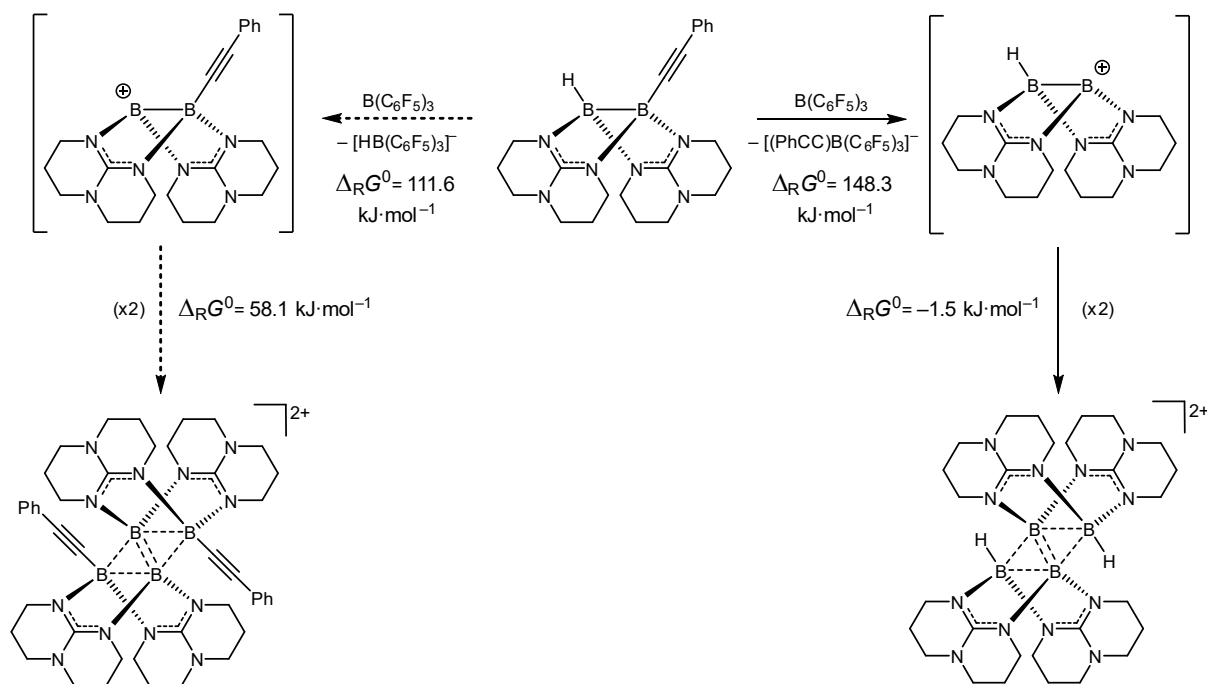


Abbildung 2.25: $^{11}B\{H\}$ -NMR-Spektren (128.3 MHz, d_2 -DCM) der Umsetzung von $[(PhCC)B(\mu-hpp)_2BH]$ (▲) mit steigendem Anteil an $B(C_6F_5)_3$ zu den beiden Ionen $[H_2B_4(\mu-hpp)_4]^{2+}$ (★) und $[(PhCC)B(C_6F_5)_3]^-$ (●).

Mit steigender Stoffmenge an $B(C_6F_5)_3$ nehmen die Edukt-Signale bei $\delta = -5.52$ und -7.82 ppm ab und es bilden sich drei neue Signale im Spektrum aus. Das Signal bei $\delta = -20.85$ ppm entspricht $[(PhCC)B(C_6F_5)_3]^-$, dem bekannten Produkt des Adduktes einer Phenylacetylid-Gruppe mit $B(C_6F_5)_3$. Das Singulett bei $\delta = 17.63$ ppm und das Dublett bei $\delta = -8.41$ ppm sind charakteristisch für das B_4 -Dikation $[H_2B_4(\mu-hpp)_4]^{2+}$. Daran lässt sich erkennen, dass bei dieser Umsetzung keine Hydridabstraktion stattfindet, sondern stattdessen die Phenylacetylid-Gruppe durch $B(C_6F_5)_3$ abstrahiert wird. Das dabei entstehende Diboranyl-Kation $[HB(\mu-hpp)_2B]^+$ dimerisiert anschließend zum bereits bekannten B_4 -Dikation.

Obwohl die Gibbs-Reaktionsenergie einer Hydridabstraktion, verglichen mit einer Abstraktion der Phenylacetylid-Gruppe, um $\Delta_R G^0 = 36.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringer ist handelt es sich, den experimentellen Ergebnissen zufolge, bei letzterem um den bevorzugten Reaktionspfad (siehe Schema 2.16). Die Dimerisierung der entstehenden Diboranyl-Kationen stellt für $[HB(\mu-hpp)_2B]^+$ eine geringfügig exergone Reaktion dar, während dieser Schritt bei dem sterisch anspruchsvolleren $[(PhCC)B(\mu-hpp)_2B]^+$ um $\Delta_R G^0 = 59.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstiger ist. Für beide Reaktionsschritte zusammen beträgt die endgültige Gibbs-Reaktionsenergie^{xiii} für die Hydridabstraktion mit Dimerisierung $\Delta_R G^0 = 281.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für die Phenylacetylid-abstraktion mit Dimerisierung $\Delta_R G^0 = 295.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

^{xiii} Wegen der benötigten zwei Moleküle für die Dimerisierungsreaktion wurde die Gibbs-Energie der Umsetzung mit $B(C_6F_5)_3$ zweifach in die endgültige Gibbs-Energie eingerechnet.



Schema 2.16: Mögliche Reaktionspfade der Umsetzung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und ihre jeweiligen Gibbs-Reaktionsenergien. Hydridabstraktion (links); Phenylacetylidydeabstraktion (rechts).

Die Entstehung von $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ als letztendliches Produkt lässt sich somit auf zwei verschiedene Arten erklären. Entweder ist $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^{\oplus}$ das kinetische Produkt der Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder die beiden Reaktionen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sind reversibel und durch die exergone Dimerisierung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^{\oplus}$ wird dieses Diboranyl-Kation dem Gleichgewicht entzogen. Die Irreversibilität der Dimerisierung wurde bereits unter anderem durch DOSY-Experimente bestätigt.^[215] Die Reaktivität von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ lässt sich zusätzlich durch die Visualisierung des HOMO und Fukui-Dual-Deskriptors in Abbildung 2.26 untersuchen.

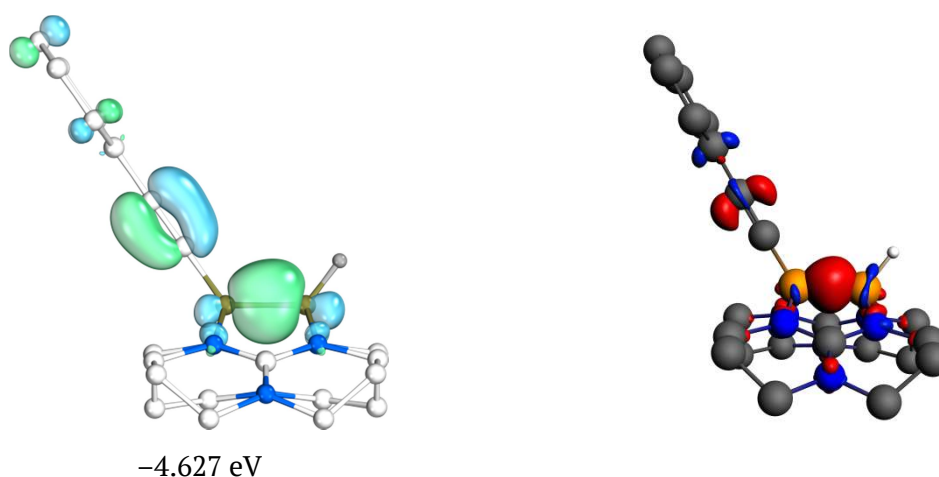


Abbildung 2.26: Darstellung der Isoflächen des HOMO von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ bei 50%iger Orbitalelektronendichte mit Angabe der zugehörigen Orbitalenergie (links). Visualisierung des Fukui-Dual-Deskriptors von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$: Nukleophile Bereiche sind rot gefärbt, elektrophile Bereiche blau und die dargestellten Isoflächen entsprechen einem Wert von 0.005 au (rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

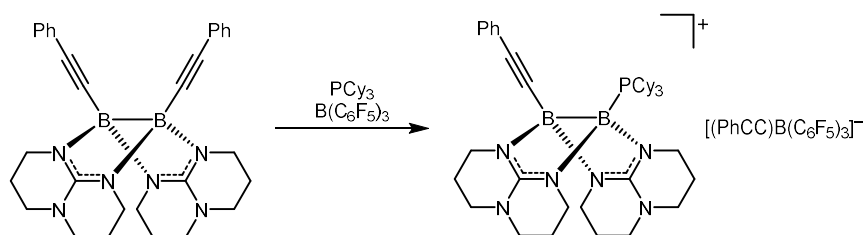
Sowohl das HOMO als auch der Fukui-Dual-Deskriptor der jeweiligen Molekülhälfte entsprechen den Visualisierungen bei $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$. Deutlich erkennbar ist die nukleophile B–B-Bindung, vergleichbar zu den bereits diskutierten symmetrischen Diboran(4)-Verbindungen. Zusätzlich stellt die Alkin-Einheit des Phenylacetylid-Substituenten einen attraktiven Angriffspunkt für Elektrophile dar und bietet damit eine Erklärung für die höhere Reaktivität im Vergleich zum Hydrid. Das borgebundene Wasserstoffatom mit einer Mulliken-Ladung von $q = -0.064$ e verfügt grundsätzlich über einen ausreichend hydridischen Charakter. Im Gegensatz zu $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ mit $q = -0.051$ e ist dieser nur geringfügig schwächer als bei $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $q = -0.070$ e.

Theoretisch ließe sich die Hydridabstraktion anstelle der Abstraktion des anderen Substituenten begünstigen indem man entweder einen schwächer Lewis-basischen oder sterisch anspruchsvolleren Substituenten verwendet. Dabei ergeben sich allerdings neue Problemstellungen: eine schwächer Lewis-basische Gruppe ist weniger gut in der Lage das Diboranyl-Kation zu stabilisieren und führt eher zu einem geringeren hydridischen Charakter des verbleibenden Wasserstoffs. Eine sterisch anspruchsvollere Gruppe schließt zwar die Addukt-Bildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ aus, erschwert aber gleichzeitig auch die Dimerisierung der resultierenden, sterisch anspruchsvolleren Diboranyl-Kationen. Die Darstellung eines Phenylacetylid-substituierten Diboranyl-Kations durch Hydridabstraktion an $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ ist letztlich nicht praktikabel. Die Problematik lässt sich allerdings umgehen, indem man die Selektivität und Reaktivität der Phenylacetylidabstraktion auf $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ anwendet. Nach Abstraktion eines Substituenten entsteht ebenfalls das Diboranyl-Kation $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$.

2.2.3 Ausgehend von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$

2.2.3.1 Umsetzung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Anwesenheit einer stabilisierenden Lewis-Base

Durch Umsetzung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ soll die einseitige Abstraktion einer Phenylacetylid-Einheit untersucht werden. Zum besseren Verständnis der Reaktion sollte das entstehende Diboranyl-Kation $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ zuerst mit der Lewis-Base PCy_3 abgefangen werden, um eventuelle Dimerisierungs- oder Zersetzungsprodukte auszuschließen (siehe Schema 2.17).



Schema 2.17: Abstraktion der Phenylacetylid-Gruppe mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Stabilisierung des entstehenden Diboranyl-Kations mit PCy_3 .

$[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurde mit PCy_3 in DCM vorgelegt. Anschließend wurde langsam eine Lösung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in DCM hinzu getropft. Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes in d_2 -DCM treten drei Singulets auf. Zum einen das Signal des $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Anions bei $\delta = -20.90$ ppm, zum anderen zwei Signale bei $\delta = -2.67$ und -4.21 ppm (siehe Abbildung 2.27). Die beiden letztgenannten Signale liegen in einem Integralverhältnis von 1:1 vor und weisen eine leichte Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Edukt mit $\delta = -5.50$ ppm auf. Die gefundenen Signale passen zu einer berechneten ^{11}B -Verschiebung von $\delta = -1.20$ und -5.43 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der hpp-Gruppen bei $\delta = 3.69$ bis 3.05 ppm (N-CH_2) und $\delta = 1.97$ bis 1.87 ppm (CH_2) zu erkennen. Zusätzlich liegen noch Signale der Phenyl-Gruppen bei $\delta = 7.40$ bis 7.12 ppm vor. Die Signale der Cyclohexyl-Gruppen trennen sich in zwei Multipletts bei $\delta = 1.79$ bis 1.64 ppm für die äquatorialen Wasserstoffatome und $\delta = 1.33$ bis 1.18 ppm für die axialen Wasserstoffatome auf. Die Integralverhältnisse der Signale entsprechen den erwarteten Verhältnissen basierend auf der Strukturformel.

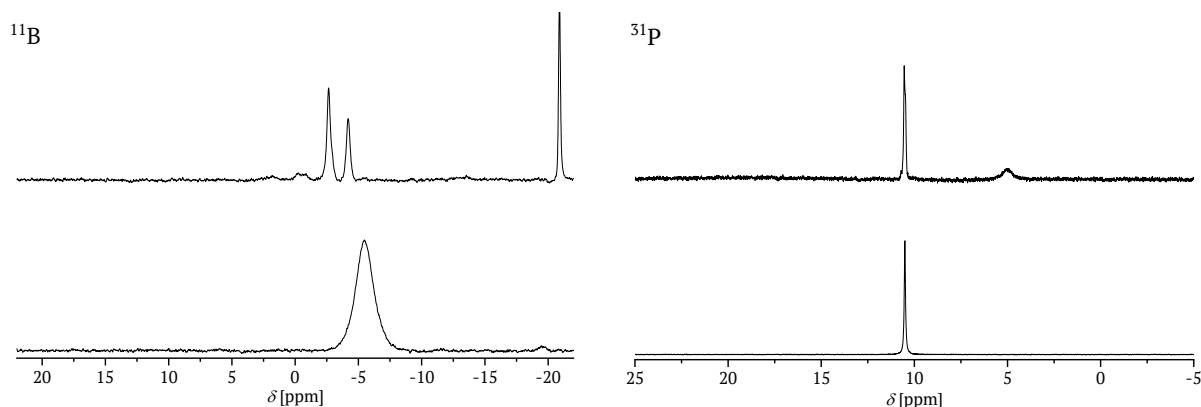


Abbildung 2.27: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.3 MHz, d_2 -DCM) des Gemisches aus $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und PCy_3 (links unten) und nach Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (links oben); ^{31}P -NMR-Spektrum (161.9 MHz, d_2 -DCM) des Gemisches aus $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und PCy_3 (rechts unten) und nach Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (rechts oben).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt eine Vielzahl an Signalen auf. Da es sich aber um eine asymmetrische Verbindung handelt, mit Phenylacetylid-Gruppen in Kation und Anion, werden auch zwei Sätze hpp-Signale, zwei Sätze Phenylacetylid-Signale und ein Satz Cyclohexyl-Signale erwartet. Die hpp-Signale treten bei $\delta = 156.47$ (C_q), 47.20 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 46.74 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 41.74 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 37.95 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 22.62 (CH_2) und 22.35 ppm (CH_2) auf. Die Phenylacetylid-Signale liegen bei $\delta = 131.19$ ($o\text{-Ph}$), 131.19 ($o\text{-Ph}$), 128.22 ($m\text{-Ph}$), 127.78 ($m\text{-Ph}$), 125.72 ($p\text{-Ph}$), 125.55 ($p\text{-Ph}$), 100.36 (CPh) und 93.00 ppm (CPh). Die borgebundenen Kohlenstoffsignale konnten aufgrund ihrer Breite durch das Bor-Quadrupolmoment nicht detektiert werden. Die Signale der Cyclohexyl-Gruppen sind eindeutig an ihrer Kopplung mit Phosphor erkennbar. Es sind vier Dupletts bei $\delta = 35.78$ ($^1J_{\text{CP}} = 30$ Hz), 26.22 ($^2J_{\text{CP}} = 12$ Hz), 26.46 ($^3J_{\text{CP}} = 4$ Hz) und 25.15 ($^4J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz) vorhanden. Anhand der Größe der Kopplungskonstante lässt sich die Länge der Kopplung und damit die Position des Kohlenstoffatoms erkennen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist Signale bei $\delta = -132.61$, -163.83 und -167.33 ppm auf und bestätigt das Vorhandensein des $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Anions. Im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt neben Resten von freiem Phosphin lediglich ein breites Singulett bei $\delta = 4.98$ ppm vor. Die ähnliche Signallbreite im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ deutet auf eine analoge P-B-Bindung hin, die um $\Delta\delta = 0.68$ ppm unterschiedliche Verschiebung beruht auf dem Einfluss der Phenylacetylid-Einheit.

Das HR-ESI $^{+/-}$ -Massenspektrum weist die entsprechenden Signale der beiden erwarteten Produkt-Ionen auf. Das Basis-Signal des HR-ESI $^+$ -Spektrums liegt bei $m/z = 679.4938$ mit einem B_2 -Isotopenmuster und lässt sich dem Molekül-Ionen-Signal des $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]$ -Kations zuordnen (siehe Abbildung 2.28). Beim HR-ESI $^-$ -Spektrum tritt das Basis-Signal bei $m/z = 613.0249$ auf und entspricht dem Molekül-Ionen-Signal des $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Anions. Die Analytik bestätigt eindeutig die erfolgreiche Abstraktion einer Phenylacetylid-Einheit von

$[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und die anschließende Stabilisierung des entstehenden Diboranyl-Kations durch PCy_3 .

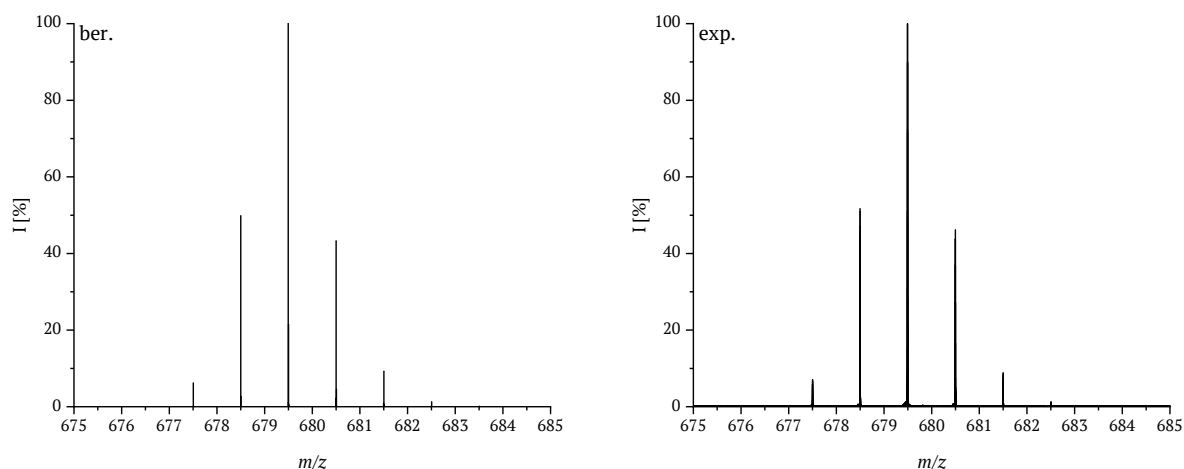
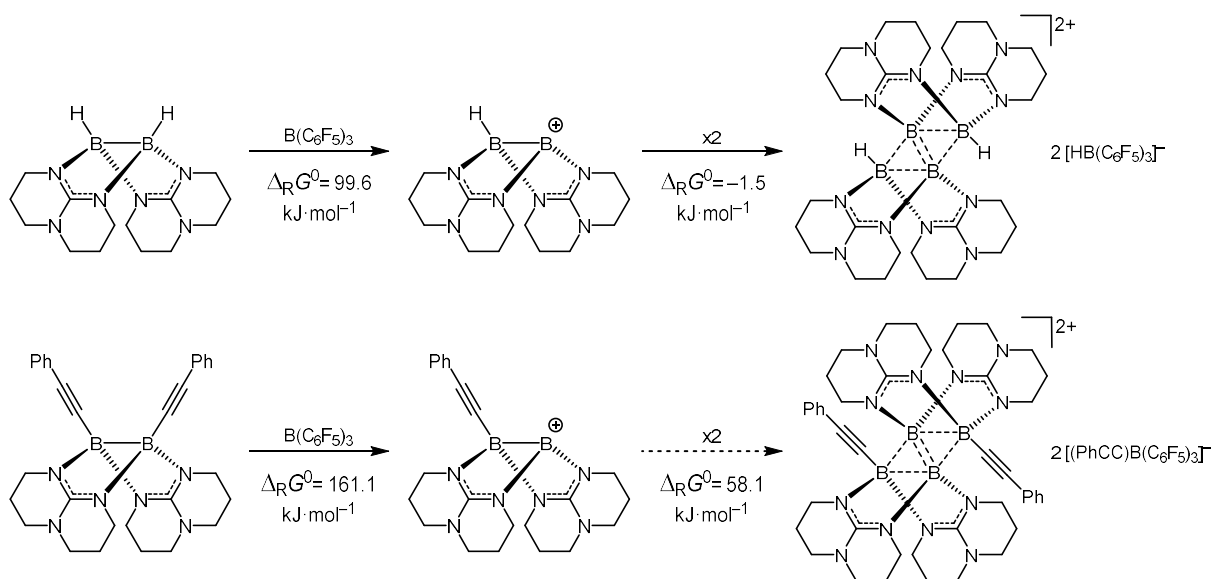


Abbildung 2.28: Isotopenmuster von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ (links); Entsprechender Ausschnitt des experimentellen HR-ESI⁺-Massenspektrums (rechts).

2.2.3.2 Umsetzung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ohne stabilisierende Lewis-Base

Aufbauend darauf sollte nun die Reaktivität des Diboranyl-Kations ohne Zugabe einer stabilisierenden Base im Fokus stehen. Dabei könnte dieses analog zu $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ zu einem B_4 -Dikation dimerisieren. $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurde in DCM vorgelegt und mit einer Lösung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in DCM versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach 30 Minuten Rühren unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand anschließend mit *n*-Hexan gewaschen.



Schema 2.18: Bildung eines B_4 -Kations ausgehend von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ (oben) und $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (unten) mit dem jeweiligen Diboranyl-Kation als Zwischenprodukt. Der zugehörige Wert der Gibbs-Reaktionsenergie ist unter den Reaktionspfeilen angegeben. Gestrichelte Reaktionspfeile zeigen die geplante Syntheseroute an.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes unterscheidet sich deutlich von dem des Edukts sowie von dem entsprechenden Spektrum der Umsetzung mit PCy_3 -Zusatz (siehe Abbildung 2.29). Einzige Übereinstimmung stellt das Singulett bei $\delta = -20.89$ ppm dar, welches dem $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Anion entspricht und die Abstraktion einer Phenylacetylid-Einheit belegt. Die zwei weiteren signifikanten Signale des Spektrum sind zwei breite Singulettis bei $\delta = 2.18$ und -2.90 ppm. Das Verhältnis dieser Signale beträgt 1:1 und weist auf eine asymmetrische Verbindung hin. Die Bildung eines analogen B_4 -Kations der Zusammensetzung $[(\text{PhCC})_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ kann ausgeschlossen werden, da für die mittleren Boratome der B_4 -Raute eine ähnliche Verschiebung zu der von $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ mit $\delta = 17.56$ ppm erwartet wird.^[215] Dies wird durch quantenchemische Untersuchungen unterstützt, nach denen für $[(\text{PhCC})_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ zwei Signale bei $\delta = 16.64$ und 1.84 ppm zu beobachten sein sollten. Für das freie Diboranyl-Kation $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ ist das Signal des kationischen Boratoms mit deutlicher Tieffeldverschiebung bei $\delta = 57.71$ ppm zu erwarten. In diesem Bereich konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum ebenfalls kein Signal ausgemacht werden.

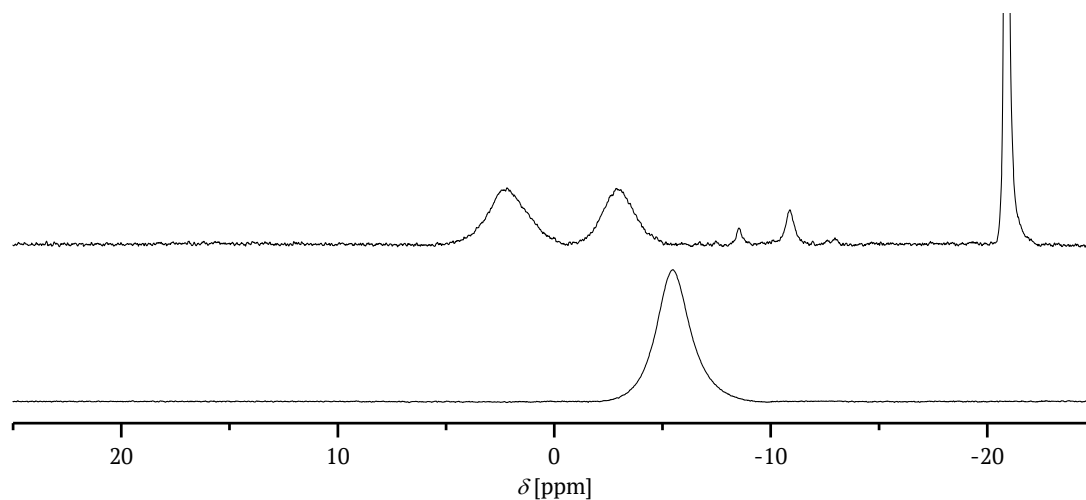


Abbildung 2.29: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.3 MHz, d_2 -DCM) von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (unten) und nach Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (oben).

Die Signale der hpp-Einheiten im ^1H -NMR-Spektrum treten über einen Bereich von $\delta = 4.36$ bis 2.51 ppm für die N-CH_2 -Gruppen und $\delta = 2.28$ bis 1.27 ppm für die CH_2 -Gruppen auf. Bei $\delta = 7.58$ bis 6.75 ppm sind die Phenylgruppen-Signale zu erkennen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich fünf Sätze an hpp-Signalen ausmachen. Die einzigen Signale des ^{19}F -NMR-Spektrums sind die des $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Anions bei $\delta = -132.68$ (*o*-F), -163.84 (*p*-F) und -167.34 (*m*-F).

Das Massenspektrum des Produkts weist im HR-ESI⁻ nur das Signal des [(PhCC)B(C₆F₅)₃]-Anions auf, während im HR-ESI⁺ mehrere Signale mit Bor-Isotopenmuster auftreten. Bei $m/z = 436.3279$ (98 %) ist das Signal der dreifach hpp-verbrückten Spezies [B₂(μ-hpp)₃]⁺ zu erkennen. Vier der gefundenen Signale verfügen über ein hohes Masse-zu-Ladung-Verhältnis von über $m/z = 760$ und ein B₄-Isotopenmuster. Die Masse des erwarteten B₄-Dikations von $m/z = 399.2634$, bzw. 798.5268 konnte nicht detektiert werden. Eine Zuordnung der Signale zu Molekül- und Fragmentformeln erwarteter Produkte erwies sich als schwierig. Das Signal bei $m/z = 917.5785$ (79 %) lässt sich der Zusammensetzung {[(PhCC)₃B₄(μ-hpp)₄]+H₂O}⁺ zuordnen (siehe Abbildung 2.30).

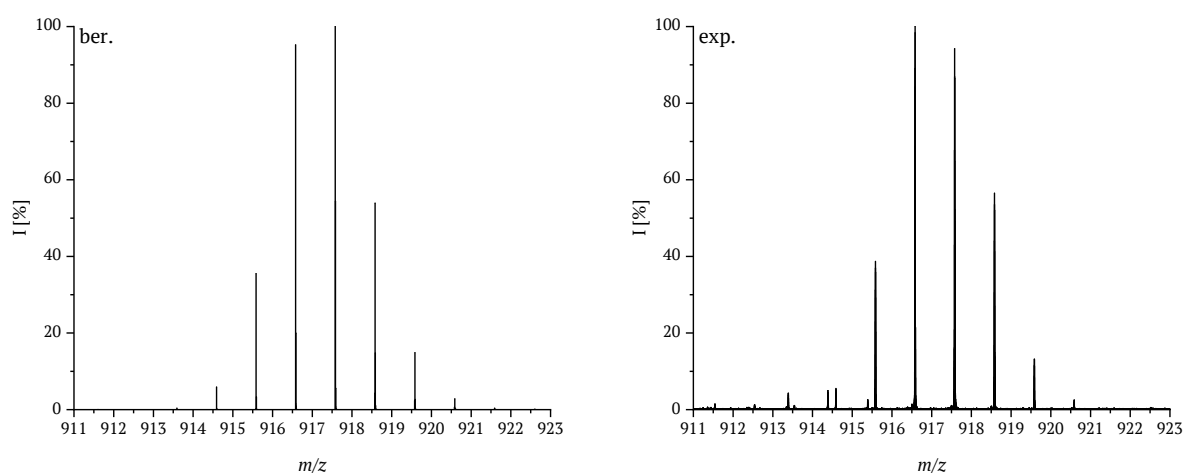
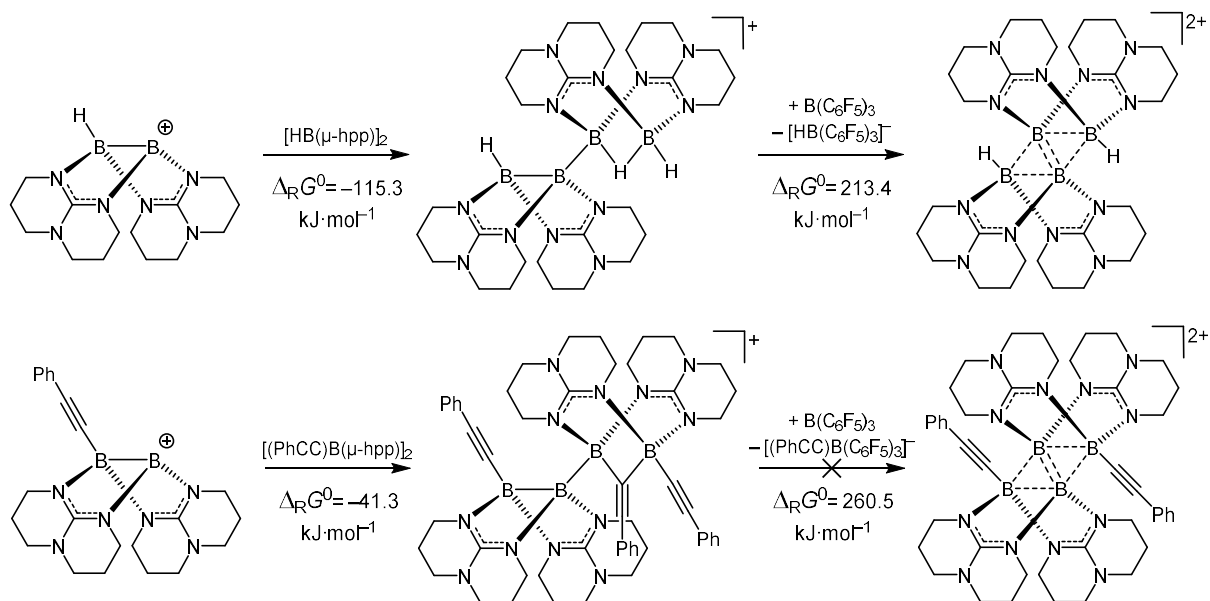


Abbildung 2.30: Simuliertes Massenspektrum von {[(PhCC)₃B₄(μ-hpp)₄]+H₂O}⁺ (links) und entsprechender Ausschnitt des experimentellen HR-ESI⁺-Massenspektrums (rechts).

Eine Erklärung für die gefundene Zusammensetzung folgt aus dem in Schema 2.19 postulierten Bildungsweg von [H₂B₄(μ-hpp)₄]²⁺. Für das Dikation [H₂B₄(μ-hpp)₄]²⁺ wurden zwei Bildungswege postuliert: Die Dimerisierung zweier Radikalkationen und die Insertion eines Diboranyl-Kations in die B–H-Bindung von [HB(μ-hpp)]₂ (siehe Schema 2.19).^[215] Thermodynamisch ist die Insertionsreaktion ($\Delta_R G^0 = -115.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gegenüber der Dimerisierung ($\Delta_R G^0 = -1.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) deutlich begünstigt. Das intermediär gebildete [H₃B₄(μ-hpp)₄]⁺-Kation reagiert anschließend unter weiterer Hydridabstraktion mit B(C₆F₅)₃ zum B₄-Dikation ($\Delta_R G^0 = 213.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die massen-spektrometrisch gefundene Zusammensetzung [(PhCC)₃B₄(μ-hpp)₄]⁺ entspricht dem analogen Zwischenprodukt für das Diboranyl-Kation [(PhCC)B(μ-hpp)₂B]⁺. Bei einer Gibbs-Energie der Dimerisierung von $\Delta_R G^0 = 58.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (siehe Schema 2.18) ist die Insertion auch hier mit $\Delta_R G^0 = -41.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich begünstigt.



Schema 2.19: Postulierter Bildungsweg des Dikations $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp)}_4]^{2+}$ durch Insertion eines Diboranyl-Kations in die B–H-Bindung des Diborans(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp)}]_2$ und anschließender Hydridabspaltung (oben). Analoge Reaktion für das Diboranylkaton $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ mit gehinderter Dimerisierung (unten). Der zugehörige Wert der berechneten Gibbs-Reaktionsenergie ist unter den Reaktionspfeilen angegeben.

Obwohl die Phenylacetylid-Gruppe mit der langen, schmalen Alkin-Einheit über einen verhältnismäßig geringen sterischen Einfluss in direkter Nähe der Guanidinat-Gruppen verfügt, scheint die Bildung des B_4 -Dikations trotzdem deutlich gehindert zu sein ($\Delta_R G^0 = 260.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), wodurch die Folgereaktion einer weiteren Phenylacetylid-Abstraktion ausbleibt.

2.2.4 Fazit – Synthese asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen

Es konnte gezeigt werden, dass die Darstellung einer neutralen asymmetrischen Diboran(4)-Verbindung eine deutlich größere Herausforderung im Vergleich zum phosphoniumstabilisierten Diboranyl-Kation darstellt. Die analoge Reaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und anionischer Lewis-Base PhCC^- ergibt neben dem gewünschten Produkt die zwei Nebenprodukte $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ und $\text{Li}[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Diese verringern nicht nur den Reaktionsumsatz, sondern erschweren die Isolierung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$. Variation des Hydridabstraktions-Reagenzes zu verschiedenen Trityl-Salzen ergab keine signifikante Verbesserung der Synthese, welche dadurch entweder eine geringere Selektivität oder gleichermaßen schwierige Isolierung aufwies. Die Lewis-Basen-Austauschreaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ ergab die bestmögliche Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$. Durch Folgeexperimente konnte allerdings gezeigt werden, dass eine zweite Hydridabstraktion zum Diboranyl-Kation $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ gegenüber einer Phenylacetylidabstraktion benachteiligt wird. Das entsprechende Diboranyl-Kation konnte jedoch auf einer anderen Syntheseroute dargestellt werden, ausgehend von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. Abstraktion eines Phenylacetylid-Restes in Anwesenheit einer stabilisierenden Lewis-Base führt zu $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$. Ohne Zugabe einer stabilisierenden Base konnte gezeigt werden, dass nicht die erwartete Bildung des B_4 -Dikations $[(\text{PhCC})_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ eintritt, sondern des Zwischenprodukts $[(\text{PhCC})_3\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^+$ des postulierten Bildungsweges.

2.3 Oxidationsexperimente von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$

2.3.1 Untersuchung zur Darstellung des Oxidationsproduktes von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$

Bei der Analyse der guanidinatstabilisierten Diboran(4)-Verbindungen konnte gezeigt werden, dass $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ unter anderem eine hohe HOMO-Energie und niedrige Ionisationsenergie besitzt. Beide Eigenschaften versprechen eine gute Oxidierbarkeit der Verbindung. Eine Messung mittels Cyclovoltammetrie zur Untersuchung des Redox-Vermögens der Verbindung ist allerdings aufgrund seiner Empfindlichkeit bislang nicht gelungen.

Zuerst wurde die Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{Trt}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ auf die Bildung eines Oxidationsproduktes, neben dem B_4 -Dikation als Hydridabstraktionsprodukt, untersucht. $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurde in Toluol suspendiert und mit einer Lösung von $\text{Trt}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol versetzt. Nach einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit und mit Toluol gewaschen. Durch erneutes Lösen in DCM und Lagerung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ konnten Kristalle erhalten werden, deren Molekülstruktur in Abbildung 2.31 dargestellt ist. Das Trityl-Kation verfügt über ein Oxidationspotential von $E^0 = -0.11\text{ V}$ und wird dabei zum Trityl-Radikal reduziert.^[287] Als Zersetzungsprodukt dieses Trityl-Radikals konnte Triphenylfluoromethan röntgenstrukturanalytisch identifiziert werden, wobei als Fluor-Quelle vermutlich das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Anion dient.

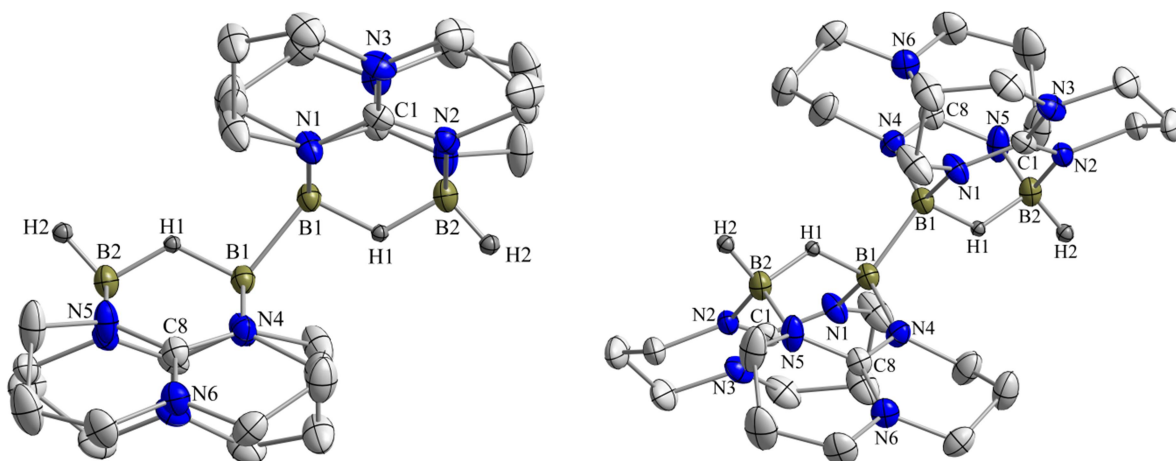


Abbildung 2.31: Molekülstruktur von $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ (zwei Perspektiven). Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): B1–B1 1.739(4), B1–B2 2.258(3), B1–N1 1.525(2), B1–N4 1.535(2), B2–N2 1.515(2), B2–N5 1.507(2), N1–C1 1.344(2), N2–C1 1.334(2), N3–C1 1.344(2), B2–B1–B1 129.8(2), H1–B1–B1 102.3(9), N1–C1–N2 116.7(2), N1–B1–N4 113.8(2), N2–B2–N5 117.3(2), B2–B1–B1–B2 0.0(2).

Ein postulierter Mechanismus der Produktbildung ist in Abbildung 2.32 gezeigt und soll im Folgenden erklärt werden. Im Fall von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ besteht das HOMO nur aus Anteilen der

B–B-Bindung. Eine Einelektronen-Oxidation entfernt ein Elektron aus dem HOMO und führt zu einer Zweizentren-Einelektronen-Bindung zwischen den Boratomen, einhergehend mit einer Schwächung der Bindung. Die Gibbs-Energie des entstandenen Radikalkations liegt nach quantenchemischen Untersuchungen^{xiv} um $\Delta_R G^0 = 536.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$. Mit einer weiteren Energieerhöhung um $\Delta_R G^0 = 25.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kann eine Umlagerung zu einem Bor-zentrierten Radikalkation mit einem verbrückenden Wasserstoffatom stattfinden. Ausgehend von diesem Bor-zentrierten Radikalkation folgt als letzter Schritt eine radikalische Bindungsknüpfung zweier Radikalkationen zu $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$. Mit einer zu $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ relativen Reaktionsenthalpie von $\Delta_R G^0 = 490.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro Diboran-Einheit stellt das Dikation das thermodynamische Minimum der Oxidationsprodukte dar.

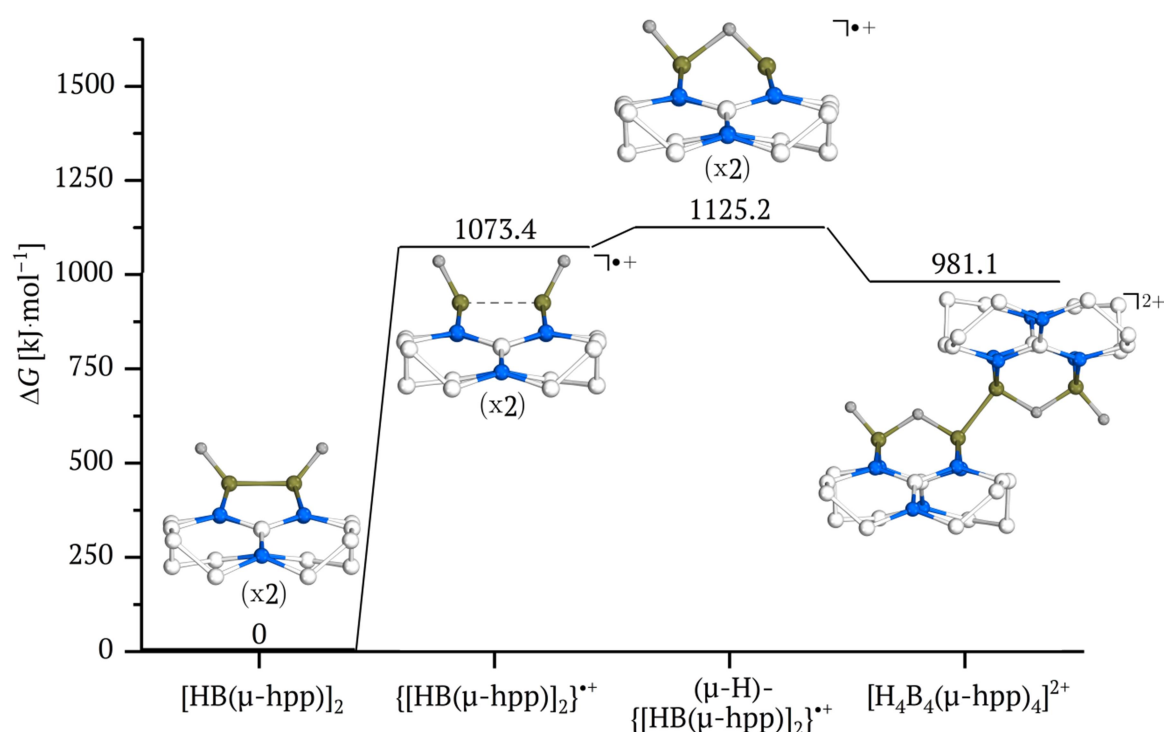
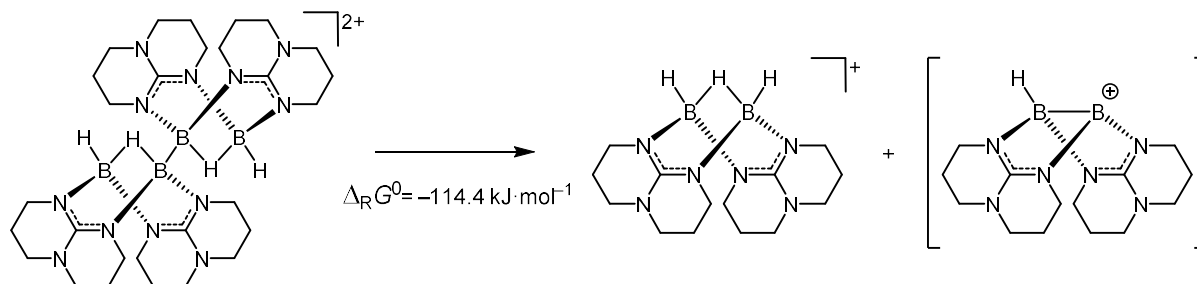


Abbildung 2.32: Postulierter Mechanismus der Bildung von $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ durch Oxidation von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ unter Angabe der relativen Gibbs-Energie der jeweiligen Verbindung.

Die vollständige Charakterisierung von $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ erwies sich als schwierig. NMR-Messungen der röntgenkristallographisch vermessenen Kristalle ergaben im ¹¹B-NMR-Spektrum lediglich Signale von $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ und $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$. Eine Erklärung des Fehlens jeglicher Signale des Radikal-Kupplungsproduktes könnte die Zersetzung der Verbindung in Lösung gemäß Schema 2.20 sein. Dabei insertiert eines der verbrückenden Wasserstoffatome in die B–B-Bindung und führt zur Bildung von $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ und dem Diboranyl-Kation $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$. Die Zerfallsreaktion ist mit einer Gibbs-Reaktionsenergie von $\Delta_R G^0 = -114.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich

^{xiv} Als Funktional wurde B3LYP mit Dispersionskorrektur DFT-D3 in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVPP verwendet.

exergon. Zusätzlich wird das Diboranyl-Kation einem eventuellen Gleichgewicht durch die anschließende exergone, irreversible Dimerisierung zu $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ entzogen.



Schema 2.20: Zersetzungsreaktion von $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ zu $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ und $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$. Anschließend dimerisiert $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ wieder zu $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$.

Generell ist eine Unterscheidung des Radikal-Kupplungsproduktes vom protonierten Diboran $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ aufgrund der ähnlichen Bindungssituation schwierig. Nach quantenchemischen Untersuchungen weist das ^{11}B -NMR-Signal des Kupplungsproduktes ($\delta = 0.44$ und -0.25 ppm) im Vergleich zu $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ lediglich eine leichte tieffeldverschiebung um $\Delta\delta = 1.6$ ppm auf. Aufgrund der Symmetrie sind nur zwei Bor-Signale zu erwarten, diese unterscheiden sich nur geringfügig um $\Delta\delta = 0.69$ ppm voneinander. Den besten Indikator zur Unterscheidung stellt das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum dar. Im Fall von $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ ist im Spektrum ein Dublett für die terminalen Wasserstoffe bei $\delta = 3.34$ ppm und ein Triplet für den verbrückenden Wasserstoff bei $\delta = 1.68$ ppm zu erkennen. Beim Kupplungsprodukt sind zwei Dubletts bei $\delta = 3.71$ und 3.14 ppm zu erwarten. Die berechneten Schwingungsfrequenzen des Oxidationsproduktes ($\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 2477$ und 1980 cm^{-1}) lassen ebenfalls auf eine Überlagerung mit den Schwingungen des protonierten Diborans ($\tilde{\nu}_{\text{exp.}} = 2490$ und 1962 cm^{-1}) schließen.

Auch wenn die Kristallisation des Kupplungsproduktes reproduzierbar war, ist die Ausbeute wegen der primären Bildung des Hydridabstraktions-Produkt $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ nur gering. Für weitere Untersuchungen des Oxidationsproduktes sollte zuerst eine selektive Darstellung gefunden werden, bei der die oxidative Reaktivität nicht in Konkurrenz zur Lewis-Azidität steht. Braunschweig *et al.* gelang die Erzeugung von Bor-Radikalkationen durch Einelektronen-Oxidation von Diboren-Verbindungen.^[141] Dabei wurde das Tropylium-Kation ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$) als mildes Oxidationsmittel ($E^0 = -0.65$ V) eingesetzt.^[287]

Oxidation mit $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$

Dementsprechend wurde eine Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ mit $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BF}_4]$ durchgeführt. Eine Lösung des Diborans(4) in DCM wurde mit einer Suspension von $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BF}_4]$ in DCM versetzt und das Reaktionsgemisch nach zwei Stunden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum in d_2 -DCM sind die Signale des B_4 -Dikations $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ bei $\delta = 17.69$ und -8.42 ppm erkennbar. Zusätzlich treten neben dem Signal des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions bei $\delta = -1.16$ ppm noch weitere Signale bei $\delta = 5.22$, 0.13 und -14.41 ppm auf. Bei der Redox-Reaktion entsteht das Tropylium-Radikal, welches zu $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ dimerisiert. Die zugehörigen Wasserstoff-Signale dieses Kupplungsproduktes können im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 6.56$ (4- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$), 6.16 (3- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$), 5.32 (2- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$) und 2.21 ppm (1- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$) beobachtet werden. Daneben weist das Spektrum die hpp-Signale bei $\delta = 3.45$ bis 2.92 ppm (N- CH_2) und $\delta = 2.05$ bis 1.73 ppm (CH_2) auf. Neben $[\text{BF}_4]^-$ wurde auch die Umsetzung mit dem schwächer koordinierenden $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ -Anion untersucht. $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ wurde in d_{10} - Et_2O vorgelegt und mit $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ versetzt. Im Gegensatz zur Umsetzung mit $[\text{BF}_4]^-$ ist im ^{11}B -NMR-Spektrum keine Bildung von $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ erkennbar. Zusätzlich zum Signal des $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ -Anions bei $\delta = -5.97$ ppm treten weitere Signale bei $\delta = 6.27$, 5.91 , 0.87 und -0.47 ppm auf. Beim Signal bei $\delta = -0.47$ ppm handelt es sich um das Dublett von $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 116.2$ Hz. Dies wird durch die entsprechenden Signale bei $\delta = 3.39$ und 1.69 ppm im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Weitere borgebundene Wasserstoffsignale sind nicht erkennbar. Die Signale im aromatischen Bereich entsprechen keinem Reaktionsprodukt des Tropylium-Kations, sondern den *ortho*- und *meta*-Wasserstoffatomen des $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ -Anions. Die hpp-Signale treten bei $\delta = 3.34$ bis 3.08 ppm (N- CH_2) und $\delta = 2.02$ bis 1.95 ppm (CH_2) auf.

Oxidation mit TCNQ

Da keine selektive Darstellung des Oxidationsproduktes mit $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ gelungen ist wurde die Umsetzung mit weiteren Oxidationsmittel untersucht. So wurde $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ in d_3 -MeCN vorgelegt und mit TCNQ versetzt. Nach wenigen Minuten trat eine Farbänderung der Lösung von grün nach orange auf. Das ^{11}B -NMR-Spektrum verfügt über mehrere Signale bei $\delta = 1.39$, -1.26 , -2.42 , -3.83 und -11.02 ppm. Das Hauptsignal bei $\delta = -1.26$ ppm ist ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 118$ Hz und entspricht $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$. Dessen Zersetzungsprodukt $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$ ist als Triplet bei $\delta = -11.02$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 96$ Hz erkennbar. Die verbleibenden Signale lassen sich allerdings keiner bekannten Spezies zuordnen.

Oxidation mit $[\text{NO}]^+$

Mit einem Oxidationspotential von $E^0 = 1.00$ V in DCM wurde $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ als ein vergleichsweise starkes Oxidationsmittel eingesetzt.^[287] $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ wurde in DCM vorgelegt und mit $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ versetzt. Nach Abnahme der Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom

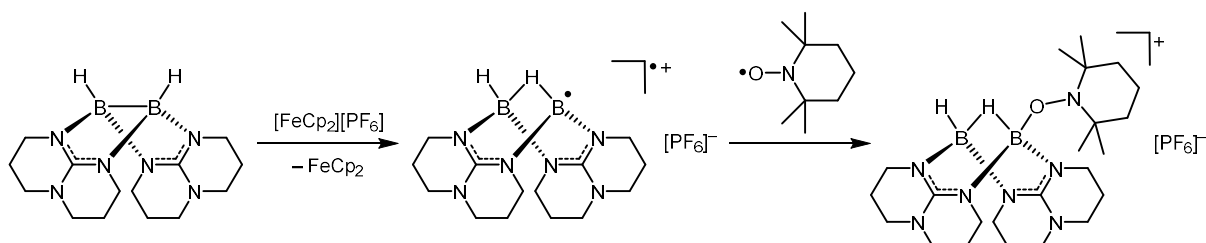
Lösungsmittel befreit. Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind neben dem scharfen $[\text{BF}_4]^-$ -Signal bei $\delta = -1.19$ ppm nur zwei weitere Signale bei $\delta = -0.65$ und -1.49 ppm auszumachen. Die Signale im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 3.35$ und 1.67 ppm lassen darauf schließen, dass es sich beim ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = -1.49$ ppm, statt dem erwarteten Oxidationsprodukt, um $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ handelt.

Oxidation mit $[\text{FeCp}_2]^+$

Zuletzt wurde die Oxidation mit $[\text{FeCp}_2][\text{PF}_6]$ durchgeführt. Das Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ wurde in DCM vorgelegt, auf -70 °C gekühlt und mit einer, ebenfalls gekühlten, Lösung von $[\text{FeCp}_2][\text{PF}_6]$ in DCM versetzt. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum treten drei Signale bei $\delta = 5.17$, -1.26 und -2.68 ppm auf. Erneut ist die Bildung von $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ am Dublett bei $\delta = -1.26$ ppm zu erkennen. Zusätzlich zu dessen $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Signalen bei $\delta = 3.38$ und 1.71 ppm ist im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ein weiteres borgebundenes Wasserstoffsignal bei $\delta = 2.80$ ppm mit einer Triplet-Aufspaltung von $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz auszumachen. Diese Verschiebung ähnelt der des borgebundenen Wasserstoffatoms von $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ mit $\delta = 2.89$ ppm, die Triplet-Aufspaltung lässt aber auf ein verbrückendes Wasserstoffatom schließen, welches mit zwei terminalen Wasserstoffatomen koppelt.

2.3.2 Abfangen des radikalischen Intermediats mit TEMPO

Aufgrund der schwierigen Unterscheidung des protonierten Diborans(4) $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ und des radikalischen Kupplungsproduktes $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ wurde versucht, das durch die Oxidation entstehende Radikalkation $[\text{HB}(\mu\text{-H})(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^{\bullet+}$ mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO), wie in Schema 2.21 gezeigt, abzufangen.



Schema 2.21: Oxidation von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ durch $[\text{FeCp}_2][\text{PF}_6]$ mit Umlagerung zum Bor-zentrierten Radikal-Kation und anschließender radikalischer Bindungsknüpfung mit TEMPO.

Für die Umsetzung wurden $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ und TEMPO in DCM vorgelegt und auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine gekühlte Lösung von $[\text{FeCp}_2][\text{PF}_6]$ in DCM hinzu getropft und das Reaktionsgemisch nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen.

Im Gegensatz zur Umsetzung ohne TEMPO tritt im $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{d}_2\text{-DCM}$ kein Signal von $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ auf (siehe Abbildung 2.33). Besonders hervor sticht ein Signal bei $\delta = 8.20\text{ ppm}$, einer, für doppelt guanidinatstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen, ungewöhnlich weit im Tieffeld liegenden Verschiebung. Dieses Signal verfügt ungefähr über das gleiche Integral wie das Signal bei $\delta = -2.71\text{ ppm}$ und lässt auf eine asymmetrische Verbindung schließen.

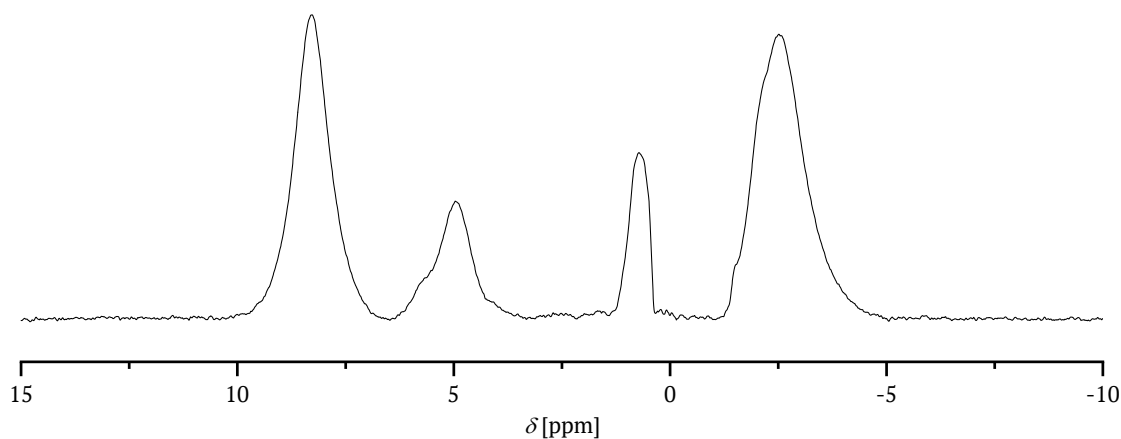


Abbildung 2.33: $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (128.3 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$) von der Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ und TEMPO mit $[\text{FeCp}_2][\text{PF}_6]$.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist für das Signal bei $\delta = -2.71$ ppm eine B-H-Kopplung erkennbar, jedoch lässt sich über eine Signalverbreiterung hinaus keine klare Multiplett-Struktur identifizieren. Die berechneten^{xv} ^{11}B -Verschiebungen des erwarteten Produktes liegen bei $\delta = 12.47$ (B-O) sowie -2.07 ppm (B-H) und passen somit zu den beiden beobachteten Signalen. Weitere Signale des $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrums liegen bei $\delta = 4.96$ und 0.76 ppm. Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum weist ein Dublett eines borgebundenen Wasserstoffatoms bei $\delta = 3.08$ ppm auf. Ein weiteres borgebundenes Wasserstoffatom ist nicht auszumachen, liegt aber quantenchemischen Untersuchungen zufolge mit $\delta = 3.71$ ppm im Bereich der hpp-Signale und wird möglicherweise von diesen überdeckt.

Das HR-ESI⁺-Massenspektrum weist ein Basis-Signal von $m/z = 456.3788$ auf (siehe Abbildung 2.34). Das entspricht in guter Übereinstimmung dem Molekül-Ionen-Signal von $[\text{HB}(\mu\text{-H})(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{TEMPO})]^+$, dem, nach Schema 2.21, zu erwartenden Produkt.

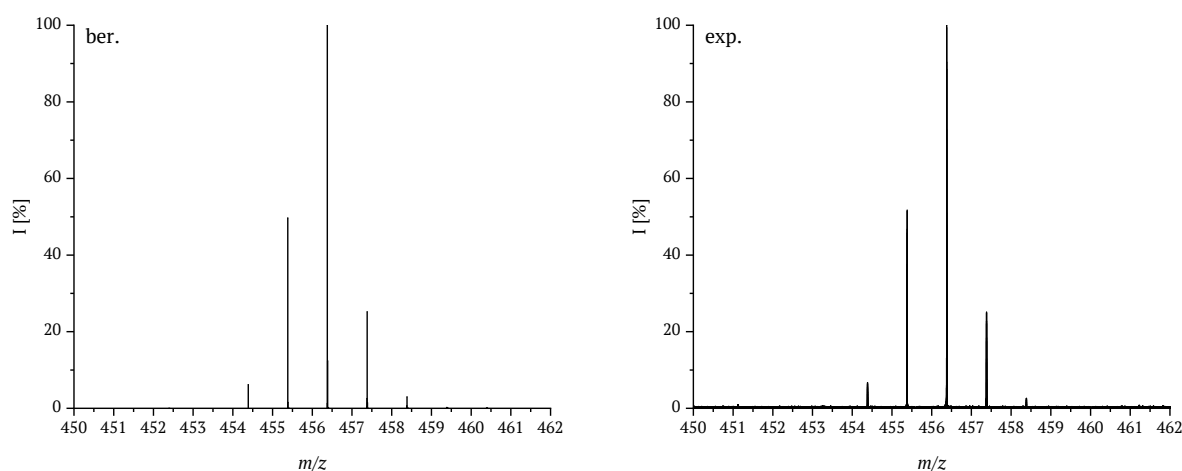


Abbildung 2.34: Simuliertes Massenspektrum von $[\text{HB}(\mu\text{-H})(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{TEMPO})]^+$ (links) und entsprechender Ausschnitt des experimentellen HR-ESI⁺-Massenspektrums (rechts).

Um eine Bildung des Produktes aus direkter Reaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ mit TEMPO auszuschließen, wurde die direkte Umsetzung beider Edukte untersucht. Dabei konnte keine Reaktion vor Zugabe eines Oxidationsmittels wie $[\text{FeCp}_2][\text{PF}_6]$ beobachtet werden. Ebenso galt es eine Reaktion von möglicherweise *in-situ* entstehendem $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ mit TEMPO auszuschließen. Für die Durchführung einer Kontrollreaktion dieser beiden Verbindungen wurde das Diboran(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ zuerst mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ selektiv zu $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ umgesetzt und anschließend mit TEMPO versetzt. Hierbei konnte ebenfalls keine Reaktion festgestellt werden. Beide Kontrollreaktionen deuten darauf hin, dass das gefundene Produkt aus der Stabilisierung eines durch Oxidation gebildeten Diboranyl-Radikalkations resultiert.

^{xv} Als Funktional wurde B3LYP mit Dispersionskorrektur DFT-D3 in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVPP verwendet.

2.3.3 Fazit - Oxidationsexperimente

Aus der Umsetzung mit $\text{Trt}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte erstmal ein Oxidationsprodukt des Diborans(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ nachgewiesen werden. Von den verschiedenen Oxidationsmitteln die zur Verbesserung der Reaktion untersucht wurden erwies sich $[\text{FeCp}_2][\text{PF}_6]$ als das am besten geeignete Reagenz. Eine selektive Darstellung von $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ konnte trotzdem nicht realisiert werden. Dies lässt sich vermutlich auf die mögliche exergone Zersetzungsreaktion des Produktes zu $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ und $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ zurückführen, welche im Einklang mit der NMR-Analytik von röntgenkristallographisch vermessenen Kristalle steht. Das Abfangprodukt des postulierten Bor-zentrierten Radikalkations mit TEMPO konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Durch entsprechende Kontrollreaktionen wurde eine Produktbildung auf anderen, nicht oxidativen Reaktionswegen ausgeschlossen. Die Darstellung eines solchen Diboranyl-Radikalkations verheißt eine vielversprechende Folgechemie und könnte weitreichende Einsatzmöglichkeiten finden, wie zum Beispiel die durch Oxidation induzierte elektronenpräzise B–B-Bindungsknüpfung zweier Radikale sowie die Umsetzung mit organischen Substraten zu Organobor-Verbindungen.

3

ZUSAMMENFASSUNG

Die Chemie des Bors wird in den meisten Fällen von seinem elektrophilen Charakter geprägt. Erst in den letzten Jahren konnten erstmals isolierbare nukleophile Bor-Verbindungen dargestellt werden, womit diese neuartige Reaktivität des Bors in den wissenschaftlichen Fokus gerückt ist. Bicyclische Guanidine erweisen sich dabei als ideale Substituenten für Diborane(4): mit ihrer starken Lewis-Basizität führen sie zu einem außerordentlich hohen Elektronenreichtum der Boratome, wodurch das doppelt guanidinatstabilisierte Diboran(4) über eine nukleophile B–B-Bindung mit einzigartiger Reaktivität verfügt (siehe Abbildung 3.1). Zusätzlich wird die, für die Synthese des Diborans(4) entscheidende, B–B-Bindungsknüpfung durch die verbrückenden Guanidine begünstigt, indem diese eine räumliche Vororientierung der Boratome herbeiführen.

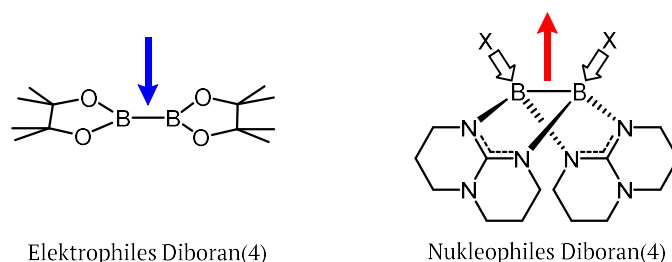
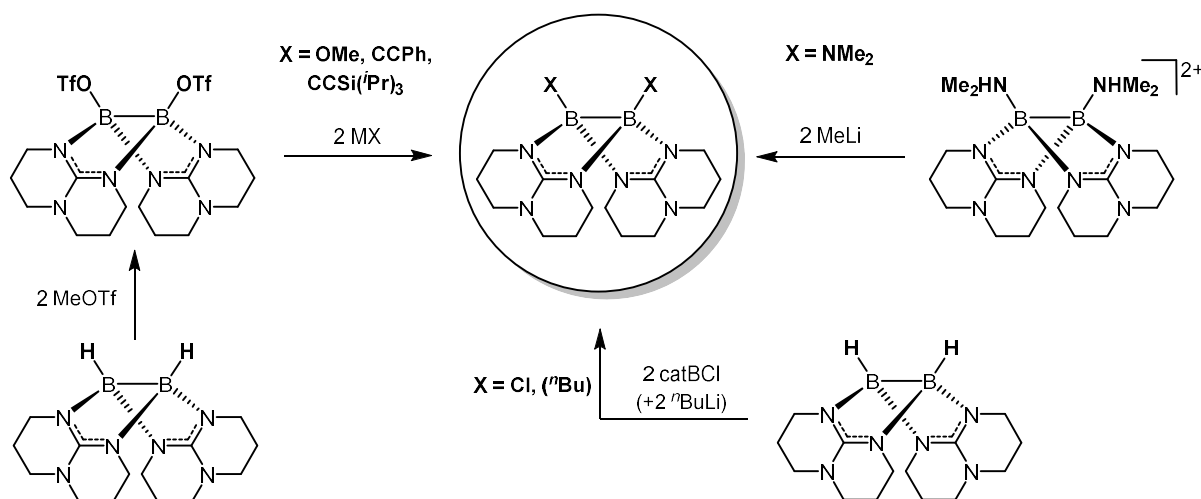


Abbildung 3.1: Elektrophiles Diboran(4) (links), nukleophiles Diboran(4) (rechts).

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Nukleophilie des Diborans(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ systematisch untersucht und der Einfluss variierender Substituenten auf Basis experimenteller und theoretischer Methoden ermittelt. Dabei konnten die Diborane(4) $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$, $[(\text{Pr})_5\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$, $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ isoliert und charakterisiert werden. Während $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mittels Deprotonierung des Dikations $[[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2]^{2+}$ dargestellt wurde, konnten die anderen Diborane(4) aus der Umsetzung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit verschiedenen mono-anionischen Lewis-Basen erhalten werden (siehe Schema 3.1). Weiterhin wurden die bekannten Diborane $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{t}^n\text{BuB}(\mu\text{-hpp})]_2$, welche aus der Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit B-Chlorocatecholboran, bzw. mit B-Chlorocatecholboran und Butyllithium gewonnen werden, in weiterführende Betrachtungen mit einbezogen.



Schema 3.1: Die verschiedenen Syntheserouten der substituierten Diboran(4)-Verbindungen $[XB(\mu\text{-hpp})]_2$.

Wie bereits erwähnt stand die Nucleophilie der B–B-Bindung im Fokus der Untersuchung der substituierten Diboran(4)-Verbindungen. Da keine Korrelation der experimentell zugänglichen Parameter der B–B-Bindungslänge und ^{11}B -NMR-Verschiebung mit dem induktiven Effekt der Substituenten festgestellt werden konnte, wurden detaillierte quantenchemische Untersuchungen für ein grundlegendes Verständnis herangezogen. Zum eingehenden Verständnis des Substituenten-Einflusses wurde ein Repertoire aus Protonenaffinität, adiabatischer Ionisationsenergie, HOMO-Energie, Mulliken-Ladung und Elektronendichte der bindungskritischen Punkte der B–B-Bindung untersucht. Anhand der Mulliken-Ladung und Elektronendichten wurden zusätzlich die Fukui-Minus-Funktionen der B–B-Bindung erforscht. Die berechneten Parameter dienten dabei entweder als ein Maß für die absolute Nucleophilie des gesamten Moleküls oder für die lokale Nucleophilie der B–B-Bindung in Relation zur Molekül-Nucleophilie. Durch die Kombination beider Parameter ließ sich schließlich die Nucleophilie der B–B-Bindung der Diborane(4) vergleichen (siehe Abbildung 3.2).

Dabei konnte gezeigt werden, dass eine hohe Nucleophilie des Moleküls nicht unbedingt eine nucleophile B–B-Bindung bedingen muss. So handelt es sich bei $[(\text{Me}_2\text{N})B(\mu\text{-hpp})]_2$ zwar um eine äußerst nucleophile Verbindung, jedoch stellen hier die Amin-Gruppen die nucleophilsten Positionen dar. Im Gegensatz dazu weisen die beiden Diborane(4) $[n\text{Bu}B(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ nur eine stark nucleophile Stelle auf, die B–B-Bindung. Dies ließ sich anhand der HOMO-Isflächen und Fukui-Minus-Funktionen anschaulich erkennen und resultiert aus dem Mangel an +M-Effekten der beiden *n*-Butyl-, bzw. Hydrido-Substituenten. Entsprechend den Erwartungen wurde für $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ und $\{[(\text{Me}_2\text{HN})B(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ kein nennenswert nucleophiler Charakter der B–B-Bindung festgestellt.

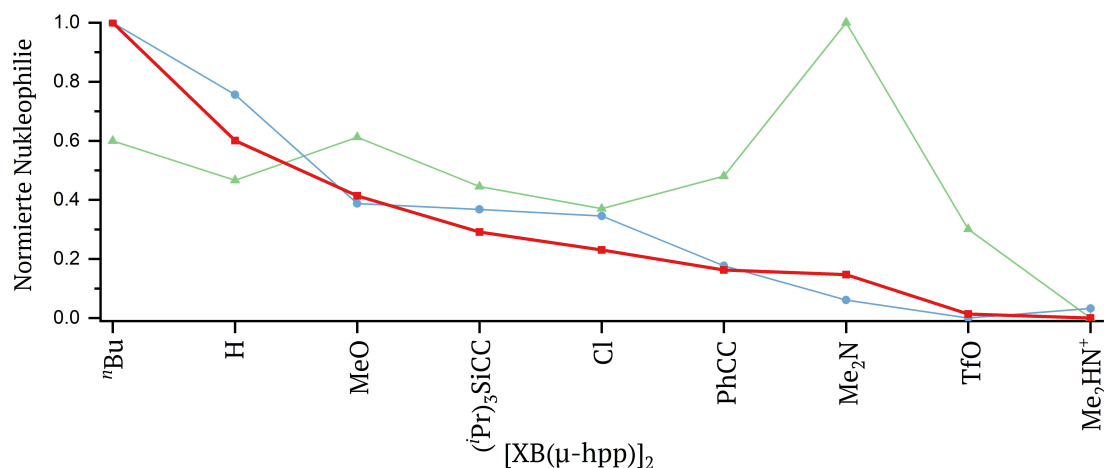
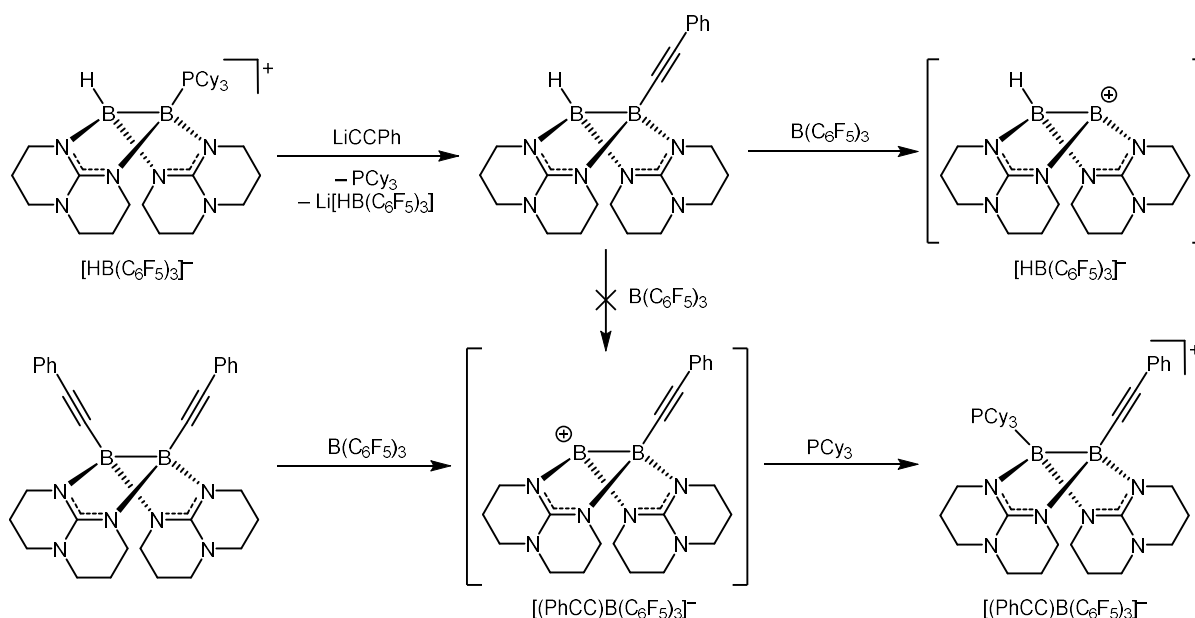


Abbildung 3.2: Einordnung der Diboran(4)-Verbindungen nach der Nucleophilie ihrer B–B-Bindung (—■—). Zusätzlich sind die beiden Beiträge der absoluten Nucleophilie des Moleküls (—▲—) und der lokalen Nucleophilie der B–B-Bindung (—●—) angegeben.

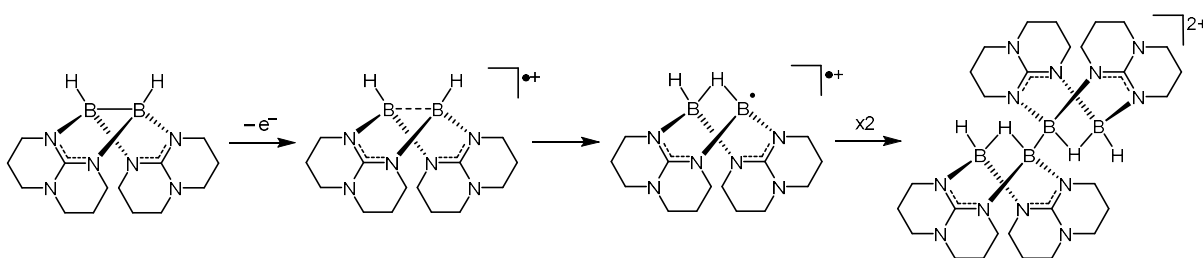
Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit der Darstellung neutraler, asymmetrischer Diboran(4)-Verbindungen und deren Hydridabstraktion zum Diboranyl-Kation mit anschließender Dimerisierung. Dabei wurden verschiedene Synthesen ausgehend von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ untersucht, sowie die Variation der Hydridabstraktionsmittel und an der Reaktion unbeteiligter Anionen. Letztlich erwies sich die Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ durch Lewis-Basen-Austauschreaktion an $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ als der beste Zugang (siehe Schema 3.2 oben).



Schema 3.2: Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ über Lewis-Basen-Austauschreaktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ und anschließende Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, welche nicht zum gewünschten Diboranyl-Kation führt, sondern zum bekannten $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ (oben); Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ über Phenylacetylid-Abstraktion von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ und Stabilisierung des Diboranyl-Kations mit PCy_3 (unten).

Eine Trennung des Produktes von $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ -Nebenprodukt konnte allerdings nicht realisiert werden. Durch Folgeexperimente ließ sich dennoch zeigen, dass eine zweite Hydridabstraktion von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$ gegenüber einer Phenylacetylid-Abstraktion benachteiligt ist und eine Umsetzung mit einer starken Lewis-Säure daher im bereits bekannten Dikation $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ resultiert. Als Alternative zur Darstellung des Diboranyl-Kations $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ mittels Hydridabstraktion aus $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})\text{BH}]$ wurde die einseitige Abspaltung eines Phenylacetylid-Restes aus dem doppelt Phenylacetylid-substituierten Diborans(4) untersucht (siehe Schema 3.2 unten). Durch Zusatz eines Phosphins konnte das phosphoniumstabilisierte Diboranyl-Kation $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]^+$ erfolgreich dargestellt werden. Ohne Zugabe einer stabilisierenden Lewis-Base wurde nicht das erwartete Dimerisierungsprodukt $[(\text{PhCC})_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ beobachtet, sondern das Zwischenprodukt $[(\text{PhCC})_3\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^+$ des postulierten Bildungsweges.

Zuletzt wurden aufgrund der ermittelten niedrigen Ionisationsenergie von $I_1 = 536.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Oxidationsexperimente an $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ durchgeführt. Hierbei konnte das Dimerisierungsprodukt $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ mit einer neu geknüpften, elektronenpräzisen B–B-Bindung beobachtet werden. Der postulierte Mechanismus der Reaktion ist in Schema 3.3 dargestellt und geht von einer Einelektronen-Oxidation der B–B-Bindung mit Umlagerung zu einem Bor-zentrierten Radikalkation aus. Dieses dimerisiert anschließend in einer weitestgehend barrierefreien Radikalkupplungsreaktion.



Schema 3.3: Postulierter Ablauf der Dimerisierungsreaktion zu $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ nach Einelektronen-Oxidation von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]_2$.

Das Dimerisierungsprodukt $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ ließ sich aufgrund von Zerfallsreaktionen nicht vollständig charakterisieren, allerdings konnte in Anwesenheit von TEMPO das radikalische Intermediat durch die Bildung von $[\text{HB}(\mu\text{-H})(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{TEMPO})]^+$ belegt werden. Letztlich kann die erfolgte Dimerisierung als eine durch Oxidation induzierte, elektronenpräzise B–B-Bindungsknüpfung bezeichnet werden und erweitert damit die äußerst begrenzten Möglichkeiten zur homonuklearen B–B-Bindungsknüpfung.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse gewähren einen tiefgehenden Einblick in die Bindungseigenschaften sowie die Nukleophilie der B–B-Bindung guanidinat-stabilisierter Diborane(4). Mit $[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$, dem Oxidationsprodukt von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$, konnte das Potential elektronenreicher Diborane(4) bezüglich neuartiger Reaktivitäten demonstriert werden. Weiterhin konnte die Darstellung eines Phenylacetylid-substituierten Diboranyl-Kations aus dem doppelt substituierten Diboran(4) realisiert werden. Die theoretischen Untersuchungen in Kombination mit den synthetisierten Verbindungen bilden eine fundierte Basis für reichhaltige Folgeexperimente, die den nukleophilen Charakter der Diborane(4) weiter ausbauen und für Anwendungen mit elektrophilen Substraten öffnen.

4

EXPERIMENTELLER TEIL

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 2 vorgestellten Verbindungen, sowie deren analytische Daten zusammenfassend aufgeführt. Zusätzlich sind die Details zur Arbeitsmethode, den verwendeten analytischen Methoden und den quantenchemischen Untersuchungen angegeben.

Inhalt des Kapitels

4.1 Allgemeine Angaben	106
4.2 Analytische Methoden	108
4.3 Quantenchemische Methoden und Programme	110
4.4 Synthesevorschriften	111
4.4.1 Symmetrische Diboran(4)-Verbindungen.....	113
4.4.2 Asymmetrische Diboran(4)-Verbindungen.....	129
4.4.3 Oxidationsexperimente an Diboran(4)-Verbindungen	144

4.1 Allgemeine Angaben

Arbeitstechniken

Alle präparativen Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre unter Verwendung der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Lösungsmitteltransfer erfolgte mittels Septum-Kanülentechnik. Das verwendete Argon wurde vor Benutzung durch eine beheizte Kupferkatalysator-Säule^[288] zum Entfernen von Sauerstoffspuren und je eine Phosphorpentoxid- und Molekularsieb-Säule (Porengröße 4 Å) zum Entfernen von Feuchtigkeitsspuren geleitet. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Gebrauch im Feinvakuum ausgeheizt und mit Argon begast. Empfindliche Chemikalien wurden in einer *MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G)* bzw. *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* Glovebox unter Inertgas gelagert und dort in die jeweiligen Reaktionsgefäße eingewogen. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in *J. Young*- oder abschmelzbaren NMR-Röhrchen durchgeführt. Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf isolierte und aufgereinigte Produkte, wobei auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet wurde.

Lösungsmittel und Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den entsprechenden Trockenmitteln^[289] destilliert oder aus einer *MBRAUN MB-SPS-800* Lösungsmitteltrockenanlage entnommen. Anschließend wurden sie nach der Freeze-Pump-Thaw-Methode dreimalig entgast, unter Argon-Atmosphäre gelagert und über 4 Å Molekularsieb (für *n*-Pentan und Methanol 3 Å) der Firma Sigma-Aldrich getrocknet. Die für NMR-Proben verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden von Deutero GmbH bzw. Euriso-Top GmbH bezogen und vor ihrer Verwendung ebenfalls entgast und über Molekularsieb gelagert.

Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders vermerkt, von der Chemikalienausgabe der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell von den entsprechenden Unternehmen der chemischen Industrie (Sigma-Aldrich Co. LLC., Strem Chemicals Inc., Acros Organics, Apollo Scientific Ltd. und abcr GmbH) erworben. Trimethylaminboran ($\text{H}_3\text{B-NMe}_3$), 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (hppH) und Trispentafluorophenylboran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) wurden vor ihrer Benutzung sublimiert und unter Argon gelagert. Chlortrimethylsilan (SiMe_3Cl) wurde vor seiner Verwendung destilliert und über 4 Å Molekularsieb aufbewahrt.

Strukturformeln und Nomenklatur

Die abgebildeten Strukturformeln wurden mit *ChemDraw Ultra 14.0.117* von CambridgeSoft dargestellt.^[290] Trotz verwendeter Keilstrichformeln geben die Strukturen keine absoluten Konfigurationen wieder, sondern lediglich den räumlichen Aufbau der Moleküle. Dargestellte Bindungsstriche zeigen die atomaren Konnektivitäten und müssen nicht immer einer elektronenpräzisen Zweizentrenbindung entsprechen. Die Benennung der Verbindungen erfolgte nach den aktuell gültigen IUPAC-Richtlinien.^[291-292]

4.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur auf einem der folgenden Spektrometer des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen: *Bruker DPX200* (Feldstärke: 4.7 Tesla, ^1H : 199.92 MHz), *Bruker Avance II 400* (Feldstärke: 9.4 Tesla, ^1H : 399.89 MHz), *Bruker Avance III 600* (Feldstärke: 14.1 Tesla, ^1H : 600.13 MHz). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, nach den verbleibenden Signalen der deuterierten Lösungsmittel referenziert.^[238] Die chemische Verschiebung δ ist mit dem Faktor 10^6 (ppm) in Bezug auf TMS (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B), CFCl_3 (^{19}F) oder 85 % H_3PO_4 (^{31}P) als externer Standard referenziert. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von 2D-Korrelationsspektren ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}, ^{11}\text{B}$ -HMQC) sowie ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektren. Die Kopplungskonstanten ($^nJ_{\text{AB}}$) sind in Hertz (Hz) angegeben, wobei die entsprechenden Kerne mit *A* und *B* gekennzeichnet sind und *n* die Anzahl an Bindungen zwischen diesen Kernen angibt. Die Multiplizitäten der einzelnen NMR-Signale wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), sxt (Sextett), sept (Septett), m (Multipllett), bs (breites Singulett) und Kombinationen davon abgekürzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software *NMR Processor 12.0.1* von ACDLabs.^[293]

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden vom MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg unter Leitung von Dr. Jürgen Gross mit den folgenden Geräten aufgenommen: *Bruker Apex-Qe FT-ICR 9.4T* (HR-ESI), *JEOL AccuTOF GCx* (HR-EI), *Finnigan LCQ quadrupole ion trap* (ESI) und *JEOL JMS-700* (EI). Es sind die intensivsten Signale der Isotopenmuster, normiert auf das Basissignal des jeweiligen Spektrums, angegeben. Als Abkürzung für Molekül-Ionen wird *M* verwendet. Isotopenmuster wurden mit Hilfe von *ChemCalc* simuliert und auf eine Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Signal überprüft.^[294]

Schwingungsspektroskopie

Die IR-Messungen wurden mit einem FT-IR-Gerät *Merlin Excalibur FTS 3000* der Firma Bio-Rad durchgeführt. Die Proben wurden in der Form von KBr-, bzw. CsI-Presslingen unter Argonatmosphäre in einer Glovebox angefertigt. Die Angabe der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Absorptionsbanden erfolgt in cm^{-1} . Valenzschwingungen werden mit dem Kürzel val. versehen.

Die Intensitäten der Banden sind mit vs (very strong), s (strong), m (medium) und w (weak) beschrieben. Besonders breite Signale sind durch ein vorangestelltes br gekennzeichnet. Die Zuordnung der Banden erfolgte aufgrund von Literaturdaten, Referenzverbindungen und quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg auf einem *vario EL* und *vario MICRO cube* der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse

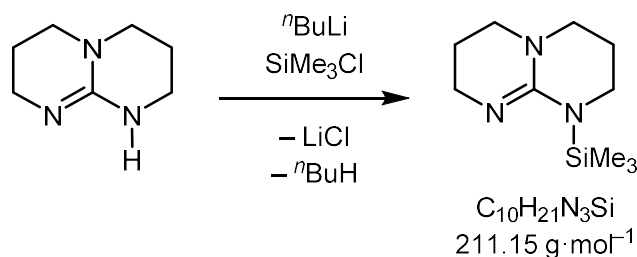
Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl getaucht und auf einer Nylonschleife fixiert. Die Probe wird im Stickstoffstrom des Goniometers auf 100 K gekühlt. Zur Messung diente ein *AXS Kappa CCD* Einkristalldiffraktometer der Firma Bruker-Nonius mit Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *Denzo-SMN* von Bruker-Nonius. Aus den Datensätzen wurden die Strukturen von Dr. Elisabeth Kaifer mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung von Atomkoordinaten und thermischen Parametern erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden isotropisch auf idealisierten Positionen mit einbezogen, die Koordinaten für borgebundene Wasserstoffe wurden aus den Fourier Differenzelektronendichten bestimmt und verfeinert. Geometrische Einflüsse, Polarisationsfaktoren und Absorption der Röntgenstrahlung wurden unter Lorentz- und Polarisationsfaktoren, sowie durch Absorptionskorrekturen berücksichtigt. Die Berechnungen erfolgten mit den Programmen *SHELXL* und *SHELXS* aus dem *SHELXT-PLUS* Softwarepaket mit den im Anhang angegebenen Versionen.^[295-296] Während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde die Software *XPMA* für graphische Auswertung der Strukturdaten genutzt.^[297] Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) unter den im Anhang angegebenen CCDC-Nummern abgerufen werden.^[298] Die endgültige Auswertung und graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit *Diamond* von CrystalImpact.^[299] Anisotrope Verschiebungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius von 0.135 Å dargestellt.

4.3 Quantenchemische Methoden und Programme

Die in dieser Arbeit aufgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden mit dem Softwarepaket *Turbomole* V7.1 durchgeführt.^[300] Geometrieoptimierungen fanden auf einem RI-DFT-Niveau^[301] statt, mit den Funktionalen BP86^[302-303] und B3LYP^[304] in Kombination mit der Dispersionskorrektur DFT-D3.^[305] Als Basissätze wurden def2-SV(P) und def2-TZVPP verwendet.^[306-307] Sofern keine Funktional/Basissatz-Kombination angegeben ist wurde die quantenchemische Untersuchung mit B3LYP-D3/def2-TZVPP durchgeführt. Die durch Geometrieoptimierung erhaltenen Strukturen wurden einer Frequenzanalyse unterzogen um das Vorliegen eines globalen Energieminimums der Potentialenergiehyperfläche zu bestätigen. Alle berechneten ΔH - und ΔG -Werte beziehen sich auf Bedingungen von $T = 273.15$ K und $p = 0.101326$ Mpa. Die Berechnung von bindungskritischen Punkten und deren Elektronendichten erfolgte nach der von R. Bader entwickelten AIM-Methode.^[263] Hierfür wurden die mit Turbomole berechneten Wellenfunktionen mit der Software *AIM2000* von Innovative Software untersucht.^[308] Der Fukui-Dual-Deskriptors wurde mit der *ADF*-Softwaresuite berechnet und visualisiert.^[309-310] Protonenaffinitäten und adiabatische Ionisationsenergien wurden aus der Differenz der elektronischen Energie mit Nullpunktsenergiekorrektur der DFT-optimierten Strukturen vor und nach Protonierung bzw. Ionisierung errechnet. Als Ausgangspunkte für die Geometrieoptimierungen wurden vorhandene Kristallstrukturkoordinaten oder mit *GaussView* generierte Strukturen verwendet.^[311] Mit Hilfe von *ChemCraft* wurden die optimierten Strukturen auf Punktgruppensymmetrien untersucht und sofern in Einklang mit den analytischen Daten auf Strukturen der Punktgruppe höchster Ordnung angepasst und innerhalb ihrer Symmetriebeschränkungen erneut optimiert.^[312] Die Visualisierung von Orbitalgrenzflächen erfolgte mit *IBOView*.^[313-314]

4.4 Synthেসেব্রসক্রিফটেন

4.4.1.1 Darstellunđ von 1-(Trimethylsilyl)-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]-pyrimidin



Eine Lösung von 6.1 g 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (43.8 mmol, 1 äq.) in 60 ml Toluol wird bei 0 °C langsam mit 27 ml einer Lösung von *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 43.8 mmol, 1 äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach 2 Stunden Röhren filtriert und der verbleibende gelbe Rückstand in 60 ml *n*-Pentan aufgenommen. Zu der Suspension werden langsam 6.2 ml Chlortrimethylsilan (48.2 mmol, 1.1 äq.), gelöst in 25 ml *n*-Pentan, zugetropft. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 3 Stunden wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten Phasen werden unter vermindertem Druck destilliert (90 °C, 1 mbar) um 2.82 g hppSiMe₃ (13.34 mmol, 31 %) als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 3.13 (t, ³*J*_{HH} = 5.3 Hz, 4H, N-CH₂), 3.04 (t, ³*J*_{HH} = 6.2 Hz, 4H, N-CH₂), 1.77 (quin, ³*J*_{HH} = 5.8 Hz, 4H, N-CH₂), 0.14 (s, 9H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, d₂-DCM):

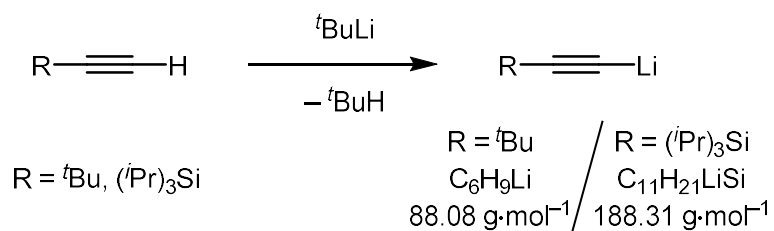
δ [ppm] = 151.77 (C_q), 48.66 (N-CH₂), 42.59 (N-CH₂), 24.42 (CH₂), 1.58 (CH₃).

²⁹Si-NMR (79.44 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 0.70 (s).

Weitere Analytik kann Referenz [239] entnommen werden.

4.4.1.2 Darstellung von Lithiumacetylenen



Das jeweilige Acetylen (0.386 mmol, 1 äq.) wird in 1 ml THF vorgelegt und auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 0.23 ml einer *t*-Butyllithium-Lösung (1.7 M in Pentan, 0.386 mmol, 1 äq.) langsam zugetropft. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Die Verbindung wurde direkt ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Mit *tert*-Butylacetylen: **^1H -NMR (399.89 MHz, d_8 -THF):**

δ [ppm] = 1.13 (s, CH_3).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_8 -THF):

δ [ppm] = 122.06 ($\text{C-}t\text{Bu}$), 32.35 (CH_3), 27.93 (C_q).

Mit Tri(*iso*-propyl)silylacetylen: **^1H -NMR (399.89 MHz, d_8 -THF):**

δ [ppm] = 1.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 18H, CH_3), 0.83 (sxt, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 3H, CH).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_8 -THF):

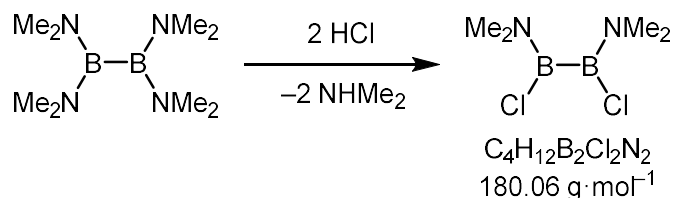
δ [ppm] = 158.00 (CLi), 109.23 (CSi), 18.56 (CH_3), 11.94 (CH).

 ^{29}Si -NMR (79.44 MHz, d_8 -THF):

δ [ppm] = -11.95 (s).

4.4.2 Symmetrische Diboran(4)-Verbindungen

4.4.2.1 Darstellung von 1,2-Dichloro-1,2-(bisdimethylamino)diboran



7.2 ml Tetrakis(dimethylamino)diboran (6.6 g, 33.3 mmol, 1 äq.) werden in 25 ml Et₂O gelöst und tropfenweise mit 67 ml HCl (2 M in Et₂O, 133.3 mmol, 4 äq.) versetzt. Nach 1 Stunde Rühren wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit Et₂O (2 x 15 ml) gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit bis ein gelbliches Öl erhalten wird. Durch Vakuum-Destillation (70 °C, 1 mbar) wird 3.61 g (19.96 mmol, 60 %) des Produkts als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 2.94 (s, 6H, CH₃), 2.91 (s, 6H, CH₃).

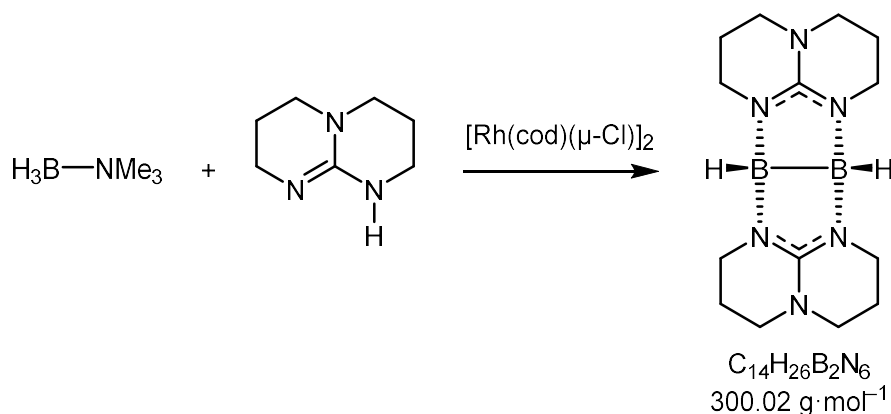
¹¹B-NMR (128.30 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 37.46 (s).

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 42.37 (CH₃), 38.08 (CH₃).

Weitere Analytik kann Referenz [315] entnommen werden.

4.4.2.2 Darstellung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ 

1 g 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (7.18 mmol, 1 äq.) und 0.524 g Trimethylamin-Boran (7.18 mmol, 1 äq.) werden in 30 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden 0.071 mg Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-Dimer (0.144 mmol, 0.02 äq.) der Lösung zugefügt. Die Reaktionsmischung wird auf 110 °C erhitzt und für 65 Stunden gerührt. Danach wird das Gemisch bei 80 °C filtriert und das Filtrat bei 2 °C aufbewahrt. Es werden 0.878 g (82 %, 2.93 mmol) des Produkts $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ in Form farbloser Kristalle erhalten.

 ^1H -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 3.52 (t, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 8H, N- CH_2), 3.11 (dd, $J_{\text{HH}} = 6.9, 5.0$ Hz, 4H, N- CH_2), 3.01 (quin, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 4H, N- CH_2), 2.18 (s, 2H, BH), 1.85 (tt, $J_{\text{HH}} = 11.8, 6.8$ Hz, 8H, CH_2).

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -2.39 (bs, BH).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 157.00 (C_q), 47.58 (N- CH_2), 45.46 (N- CH_2), 23.35 (CH_2).

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$[\text{M}]^+$ ber.: $m/z = 300.2400$ exp.: $m/z = 300.2431$ (100 %)

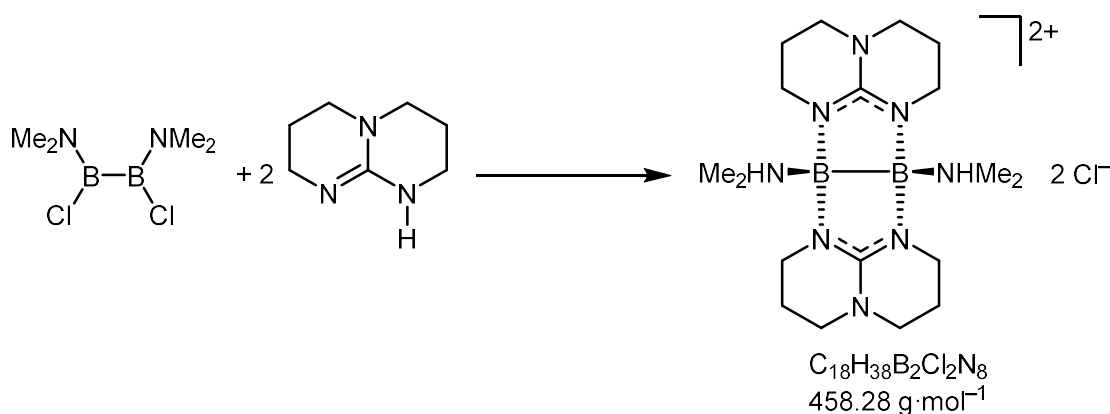
IR-Spektrum (CsI):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 (m, C-H val.), 2817 (m, C-H val.), 2246 (m, B-H val.), 1552 (m, C=N val.), 1436 (m), 1320 (m), 1269 (m), 1172 (s), 1044 (s), 923 (s), 898 (s), 818 (s), 733 (s), 697 (s), 630 (m), 571 (s), 510 (s), 484 (s), 453 (s).

Elementaranalyse:

ber.: C 56.05 %, H 8.73 %, N 28.01 % exp.: C 56.62 %, H 8.38 %, N 28.54 %.

Weitere Analytik kann Referenz [75] entnommen werden.

4.4.2.3 Darstellung von $\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ 

0.910 g 1,2-Dichloro-1,2-(bisdimethylamino)diboran (5.036 mmol, 1 äq.) werden in 200 ml Toluol vorgelegt und mit 1.40 g 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (10.073 mmol, 2 äq.) versetzt. Nach 15 Stunden Rühren wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit Toluol (3 x 10 ml) gewaschen. Der Rückstand wird erneut in 20 ml DCM aufgenommen und bei -20°C gelagert. Es werden 1.71 g (3.731 mmol, 74 %) des Produkts in Form farbloser Kristalle erhalten.

 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 8.90 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$, 2H, NH), 3.76 (dt, $J_{\text{HH}} = 13.0, 4.9 \text{ Hz}$, 4H, N- CH_2), 3.42-3.17 (m, 12H, N- CH_2), 2.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 1.98 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 5.7 \text{ Hz}$, 8H, CH_2).

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 1.56 (s, B-NHMe₂).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 158.55 (C_q), 47.97 (N- CH_2), 40.58 (N- CH_2), 40.02 (CH_3), 22.35 (CH_2).

Massenspektrum (ESI⁺):

$m/z = 387.1$ ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 46 %), 342.4 ($[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\text{NMe}_2)]^+$, 52 %), 193.9 ($[\text{M}]^{2+}$, 100 %).

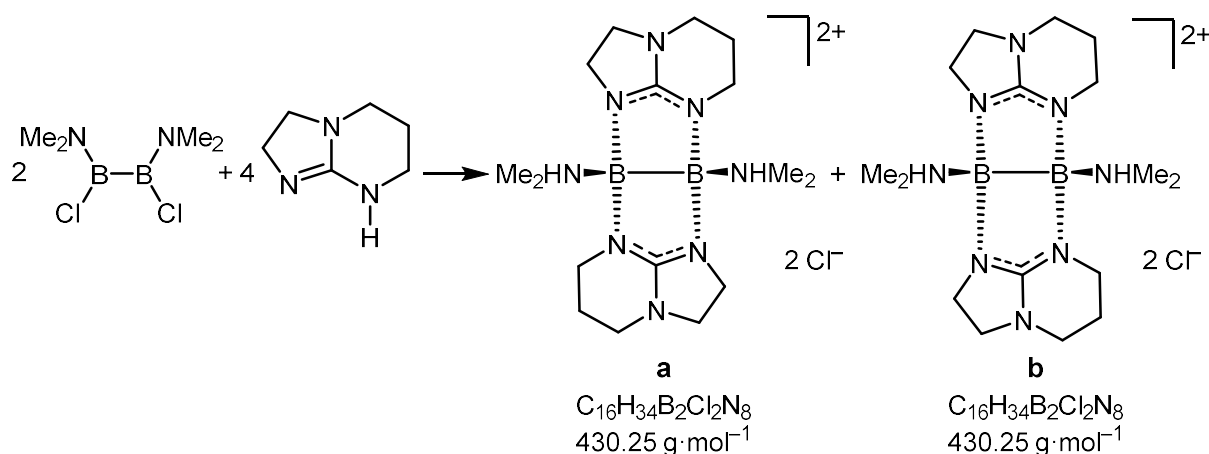
IR-Spektrum (CsI):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3501 (w, N-H val.), 3451 (w, N-H val.), 3276 (w), 2965 (m, C-H val.), 2862 (m, C-H val.), 2697 (m), 2496 (w), 1600 (s, C=N val.), 1560 (s), 1471 (m), 1440 (w), 1330 (s), 1287 (w), 1225 (s), 1187 (m), 1135 (m), 1097 (w), 1049 (s), 943 (s), 869 (w), 837 (m), 749 (s), 722 (s), 693 (m), 603 (m), 505 (w).

Elementaranalyse:

ber.: C 47.09 %, H 8.34 %, N 24.41 % exp.: C 46.11 %, H 8.70 %, N 24.06 %.

Weitere Analytik kann Referenz [210] entnommen werden.

4.4.2.4 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-tbn})_2]\text{Cl}_2$ 

1 g 1,2-Dichloro-1,2-(bisdimethylamino)diboran (5.535 mmol, 1 äq.) werden in 100 ml Toluol vorgelegt und mit 1.39 g 1,5,7-Triazabicyclo-[4.3.0]non-6-en (10.070 mmol, 2 äq.) versetzt. Nach 15 Stunden Rühren wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit Toluol (3 x 10 ml) gewaschen. Der Rückstand wird erneut in 15 ml DCM aufgenommen und bei -20°C gelagert. Es werden 1.80 g (4.207 mmol, 76 %) des Produkts in Form farbloser Kristalle erhalten.

 $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 9.77 (bs, 1H, **b**-NH), 9.65 (bs, 2H, **a**-NH), 9.46 (bs, 1H, **b**-NH), 4.00-3.19 (m, 32H, N-CH₂), 2.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.9 \text{ Hz}$, 24H, CH₃), 2.09-1.92 (m, 8H, CH₂).

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 6.17 (s, 1B, **b**-B-NHMe₂), 2.87 (s, 2B, **a**-B-NHMe₂), -0.56 (s, 1B, **b**-B-NHMe₂).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 166.09 (C_q), 166.05 (C_q), 44.27 (N-CH₂), 44.02 (N-CH₂), 42.34 (N-CH₂), 42.32 (N-CH₂), 40.17 (N-CH₂), 40.11 (CH₃), 39.94 (N-CH₂), 39.83 (N-CH₂), 39.76 (N-CH₂), 39.43 (CH₃), 22.68 (CH₂), 22.65 (CH₂).

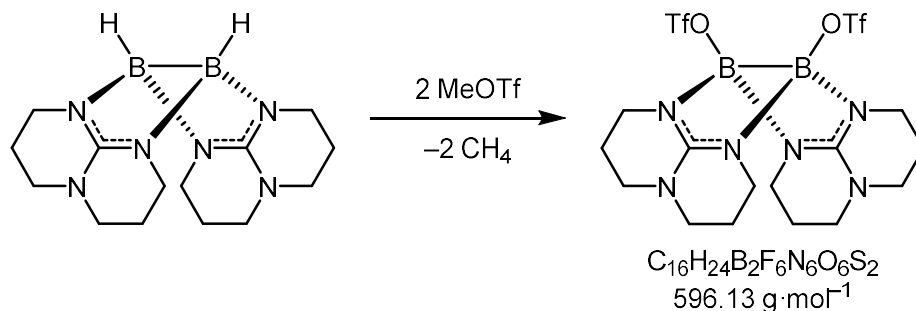
Massenspektrum (ESI⁺):

$m/z = 179.8$ ([M]²⁺, 100 %).

IR-Spektrum (CsI):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3291 (br m, N-H val.), 2963 (m, C-H val.), 2867 (w, C-H val.), 2809 (w, C-H val.), 2666 (m, C-H val.), 2492 (m), 1653 (vs, C=N val.), 1585 (m, C=N val.), 1466 (s), 1437 (w), 1383 (w), 1353 (m), 1327 (m), 1294 (s), 1222 (m), 1169 (m), 1138 (w), 1007 (s), 959 (m), 913 (m), 876 (m), 724 (s), 658 (s), 559 (m), 467 (w).

Weitere Analytik kann Referenz [204] entnommen werden.

4.4.2.5 Darstellung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ 

Es werden 0.494 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (1.647 mmol, 1 äq.) in 16 ml Benzol als Suspension vorgelegt und mit 0.39 ml Methyltriflat (3.460 mmol, 2 äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch klärt sich unter Gasentwicklung auf und wird für 1 Stunde gerührt. Die farblose Benzol-Phase wird mit einer Spritze entnommen und der ölige Rückstand mit Benzol (3 x 6 ml) gewaschen. Nach Trocknung unter vermindertem Druck wird das Produkt in 1 ml DCM aufgenommen und bei -20°C aufbewahrt. Es werden 0.566 g (0.950 mmol, 58 %) farblose Kristalle erhalten.

 ^1H -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 3.42-3.37 (m, 8H, N- CH_2), 3.19-3.10 (m, 8H, N- CH_2), 2.02-1.81 (m, 8H, CH_2).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 156.90 (C_q), 128.30 (q, $^1J_{\text{CF}} = 318 \text{ Hz}$, CF_3), 47.17 (N- CH_2), 39.17 (N- CH_2), 21.60 (CH_2).

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 4.66 (s, BO).

 ^{19}F -NMR (376.24 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -77.85 (s, CF_3).

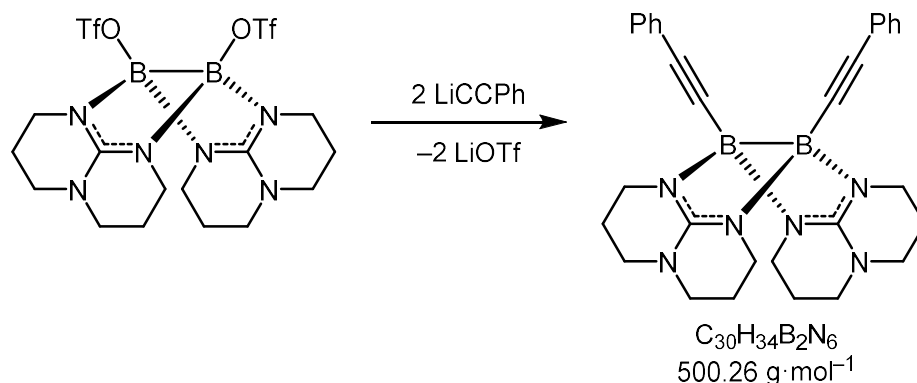
Massenspektrum (EI^+):

$m/z = 596.13$ ($[\text{M}]^+$, 5 %).

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2968 (m, C-H val.), 2874 (m, C-H val.), 1593 (vs, C=N val.), 1561 (vs), 1464 (s), 1446 (s), 1397 (s), 1372 (vs), 1359 (vs), 1323 (vs), 1274 (vs), 1186 (vs), 1161 (vs), 1121 (s), 1099 (s), 1050 (vs), 989 (vs), 949 (vs), 901 (vs), 869 (s), 826 (vs), 745 (vs), 727 (vs), 692 (vs), 633 (vs), 565 (vs), 514 (vs), 477 (vs).

Weitere Analytik kann Referenz [225] entnommen werden.

4.4.2.6 Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ 

Es werden 0.388 g $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.650 mmol, 1 äq.) in 8 ml DCM vorgelegt und mit 1.3 ml Lithiumphenylacetylid-Lösung (1 M in THF, 1.300 mmol, 2 äq.) versetzt. Das Lösungsmittel der klaren, orangefarbenen Lösung wird nach 30 Minuten unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen des Rückstands mit Methanol (5 x 3 ml), Toluol (5 x 3 ml) und Pentan (3 x 3 ml) werden 0.117 g (36 %, 0.234 mmol) des Produkts als fahlgelber Feststoff erhalten. Röntgenkristallographisch messbare Kristalle können aus einer Lösung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ in DCM bei -20°C erhalten werden.

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

δ [ppm] = 7.39 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.2$ Hz, 4H, *o*-Ph), 7.20 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.7, 7.4$ Hz, 4H, *m*-Ph), 7.13 (tt, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.2$ Hz, 2H, *p*-Ph), 3.61 (dt, $J_{\text{HH}} = 12.5, 5.6$ Hz, 4H, N- CH_2), 3.20 (ddd, $J_{\text{HH}} = 12.4, 8.0, 4.1$ Hz, 4H, N- CH_2), 3.16 (ddd, $J_{\text{HH}} = 12.0, 7.5, 4.0$ Hz, 4H, N- CH_2), 3.08 (dt, $J_{\text{HH}} = 11.4, 5.6$ Hz, 4H, N- CH_2), 1.95 (ttd, $J_{\text{HH}} = 8.8, 8.2, 4.0$ Hz, 4H, CH_2), 1.88 (tt, $J_{\text{HH}} = 11.8, 5.4, 1.4$ Hz, 4H, CH_2).

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

δ [ppm] = 156.53 (C_q), 131.19 (*o*-Ph), 127.78 (*m*-Ph), 127.25 (*i*-Ph), 125.55 (*p*-Ph), 106.80 (bs, BC), 99.38 (Ph-C), 47.18 (N- CH_2), 41.73 (N- CH_2), 22.60 (CH_2).

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

δ [ppm] = -5.50 (s, BC).

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$[\text{M}]^+$	ber.: $m/z = 500.3026$	exp.: $m/z = 500.3030$ (85 %),
$[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$	ber.: $m/z = 471.2635$	exp.: $m/z = 471.2681$ (100 %),

^{xvi} Messung des ^{13}C -NMR erfolgte bei 5°C , da das borgebundene Kohlenstoffsignal aufgrund des Bor-Quadrupolmoments bei Raumtemperatur zu breit ist um detektiert zu werden.

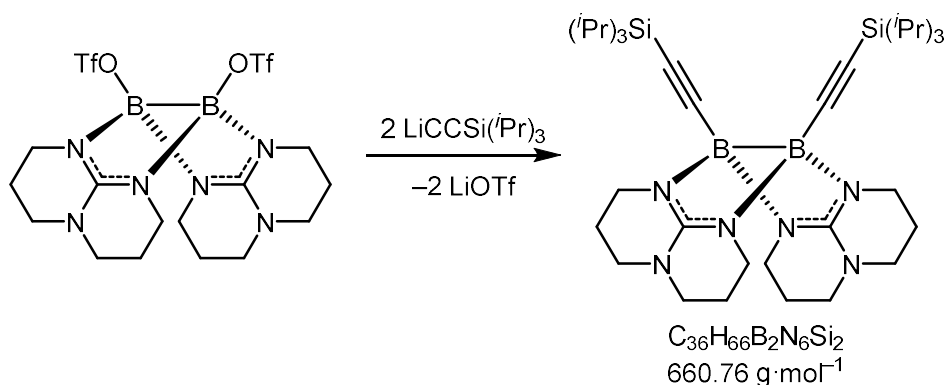
$[M-C_3H_7]^+$	ber.: $m/z = 457.2483$	exp.: $m/z = 457.2526$ (32 %),
$[M-hpp]^+$	ber.: $m/z = 362.2002$	exp.: $m/z = 362.2002$ (11 %).

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3073 (w, $C_{\text{Ph}}\text{-H}$ val.), 2933 (s, $C_{\text{hpp}}\text{-H}$ val.), 2854 (s, $C_{\text{hpp}}\text{-H}$ val.), 2144 (s, $C\equiv C$ val.), 1573 (vs, $C=N$ val.), 1441 (m), 1395 (w), 1367 (m), 1317 (s), 1224 (m), 1175 (m), 1116 (w), 1040 (s), 914 (w), 853 (m), 756 (s), 693 (s), 639 (s), 520 (w).

Elementaranalyse:

ber.: C 72.03 %, H 6.85 %, N 16.80 % exp.: C 71.92 %, H 6.52 %, N 16.31 %.

4.4.2.7 Darstellung von $[((i\text{Pr})_3\text{SiCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ 

0.253 g $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.424 mmol, 1 äq.) werden als Suspension in 8 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 0.170 g Lithiumtri(*iso*-propyl)silylacetylid (0.934 mmol, 2 äq.) in 1 ml THF wird zugetropft. Die klare, gelbe Reaktionslösung wird für 30 Minuten gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Methanol (5 x 3 ml), Toluol (5 x 3 ml) und *n*-Pentan (3 x 3 ml) gewaschen und danach unter vermindertem Druck getrocknet. Nach Zugabe von 1 ml DCM können bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle erhalten werden. Durch vorhandene Verunreinigungen lässt sich das Produkt nicht in Reinform isolieren.

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

δ [ppm] = 3.34–3.03 (m, 16H, N- CH_2), 1.94–1.77 (m, 8H, CH_2). 1.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 36H, CH_3), 0.84 (sxt, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 6H, CH).

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

δ [ppm] = -5.75 (s, 2B, BC), -16.91 (s, 1B).

 $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$):

δ [ppm] = -5.95 (s, 2B, BC), -16.84 (s, 1B).

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

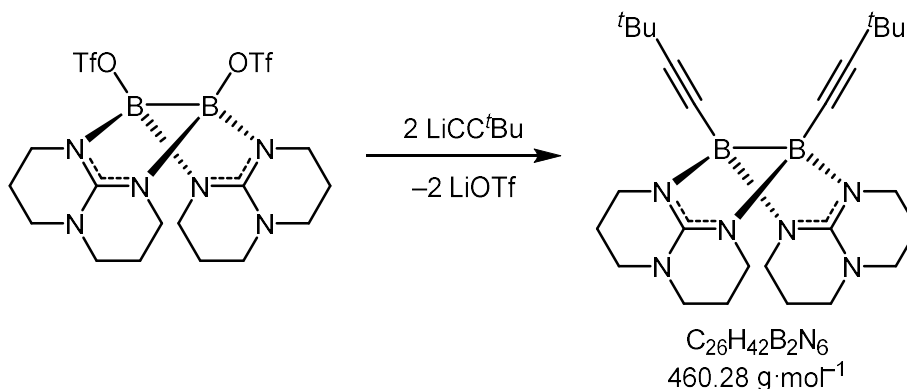
δ [ppm] = 158.12 (C_q), 109.45 ($(i\text{Pr})_3\text{Si-C}$), 46.97 (N- CH_2), 41.40 (N- CH_2), 22.48 (CH_2), 18.56 (CH_3), 11.94 (CH).

 $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.44 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$):

δ [ppm] = -7.29 (s).

Massenspektrum (EI^+):

m/z = 660.5 ($[\text{M}]^+$, 100 %), 617.5 ($[\text{M}-i\text{Pr}]^+$, 24 %), 503.4 ($[\text{M}-(i\text{Pr})_5\text{Si}]^+$, 11 %), 479.4 ($[\text{M}-\text{CCSi}(i\text{Pr})_3]^+$, 12 %).

4.4.2.8 Umsetzung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Lithium-*tert*-butylacetylid

0.114 g $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.191 mmol, 1 äq.) werden als Suspension in 4 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 0.034 g Lithium-*tert*-butylacetylid (0.382 mmol, 2 äq.) in 1 ml THF wird zugegeben. Die klare, gelbe Reaktionslösung wird für eine Stunde gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch vorhandene Verunreinigungen lässt sich das Produkt nicht in Reinform isolieren.

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

δ [ppm] = 3.52-2.97 (m, 16H, N- CH_2), 2.00-1.77 (m, 8H, CH_2). 1.22 (s, 18H, CH_3).

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

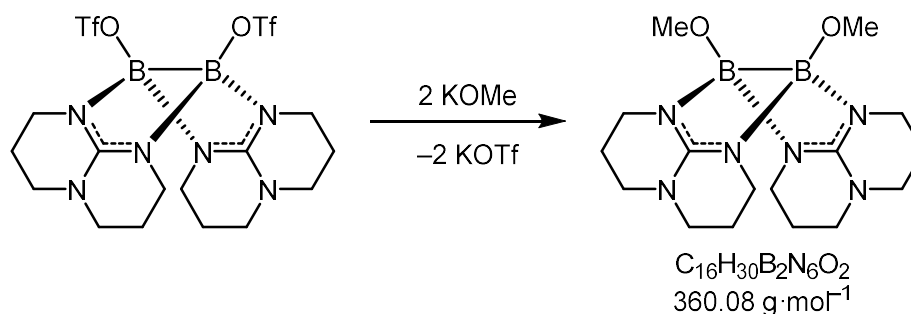
δ [ppm] = -5.92 (s, 2B, BC), -16.83 (s, 2B).

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

δ [ppm] = 108.67 ($^t\text{Bu-C}$), 46.92 (N- CH_2), 38.14 (N- CH_2), 32.13 (CH_3), 30.61 (C_q), 22.61 (CH_2).

Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$[\text{M}]^+$	ber.: $m/z = 460.3652$	exp.: $m/z = 460.3643$ (36 %),
$[\text{M}-\text{Me}]^+$	ber.: $m/z = 445.3417$	exp.: $m/z = 445.3408$ (5 %),
$[\text{M}-^t\text{Bu}]^+$	ber.: $m/z = 403.2947$	exp.: $m/z = 403.2961$ (50 %),
$[\text{hpp}]^+$	ber.: $m/z = 138.1026$	exp.: $m/z = 138.1020$ (100 %).

4.4.2.9 Darstellung von $[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ 

Es werden 0.165 g $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.277 mmol, 1 äq.) in 5 ml Methanol vorgelegt und mit 0.039 g Kaliummethanolat (0.554 mmol, 2 äq.), gelöst in 3 ml Methanol, versetzt. Das Lösungsmittel der klaren, farblosen Lösung wird nach 30 Minuten Rühren unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Benzol gelöst, anschließend filtriert und unter vermindertem Druck erneut vom Lösungsmittel befreit. Durch Zugabe von 1 ml DCM und Lagerung bei -20°C können röntgenkristallographisch messbare, farblose Kristalle erhalten werden. Nach Entfernen der Mutterlauge mit einer Spritze und Trocknen unter vermindertem Druck werden 0.061 g (0.170 mmol, 61 %) des Produktes erhalten.

 $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{d}_6\text{-Benzol}$):

δ [ppm] = 3.87 (s, 6H, CH_3), 3.58 (dt, $J_{\text{HH}} = 12.6, 5.3$ Hz, 4H, N-CH_2), 3.09 (ddd, $J_{\text{HH}} = 12.7, 8.7, 4.1$ Hz, 4H, N-CH_2), 2.52-2.43 (m, 4H, N-CH_2), 2.37 (dt, $J_{\text{HH}} = 11.2, 5.0$ Hz, 4H, N-CH_2), 1.56 (tdd, $J_{\text{HH}} = 13.1, 8.8, 4.2$ Hz, 4H, CH_2), 1.44-1.33 (m, 4H, CH_2).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, $\text{d}_6\text{-Benzol}$):

δ [ppm] = 154.59 (C_q), 52.20 (CH_3), 46.78 (N-CH_2), 37.97 (N-CH_2), 22.19 (CH_2).

 $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{d}_6\text{-Benzol}$):

δ [ppm] = 3.93 (s, BO).

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

δ [ppm] = 3.35 (s, BO).

Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$[\text{M}]^+$	ber.: $m/z = 360.2611$	exp.: $m/z = 360.2611$ (100 %),
$[\text{M-Me}]^+$	ber.: $m/z = 345.2377$	exp.: $m/z = 345.2376$ (46 %),
$[\text{M-2Me+H}]^+$	ber.: $m/z = 331.2220$	exp.: $m/z = 331.2229$ (18 %),
$[\text{M-2Me-CH}_2]^+$	ber.: $m/z = 317.2064$	exp.: $m/z = 317.2068$ (42 %).

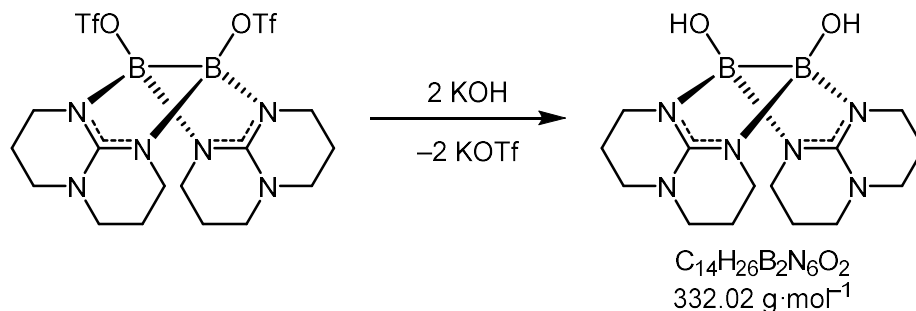
IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2919 (vs, C–H val.), 2843 (vs, C–H val.), 2795 (vs, C–H val.), 1591 (vs, C=N val.), 1462 (s), 1440 (w), 1394 (m), 1367 (m), 1345 (w), 1304 (s), 1272 (m), 1202 (m), 1172 (m), 1130 (m), 1079 (w), 1030 (m), 986 (w), 911 (m), 852 (s), 806 (s), 763 (s), 719 (m), 689 (s), 637 (w), 589 (m), 508 (w), 481 (w), 437 (m).

Elementaranalyse:

ber.: C 53.37 %, H 8.40 %, N 23.34 %

exp.: C 52.53 %, H 8.05 %, N 23.53 %.

4.4.2.10 Umsetzung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ mit Kaliumhydroxid (NMR-Versuch)

Es werden 0.022 g $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ (0.037 mmol, 1 äq.) in 0.50 ml $\text{d}_8\text{-THF}$ vorgelegt und mit 0.004 g Kaliumhydroxid (0.074 mmol, 2 äq.) versetzt. Nach Zugabe von 25 μl H_2O lösen sich die vorgelegten Feststoffe. Das Produkt wurde nicht isoliert.

 $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$):

δ [ppm] = 4.09 (bs, 2H, OH), 3.34 (t, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 8H, N- CH_2), 3.26 (t, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 8H, N- CH_2), 1.96 (dt, $J_{\text{HH}} = 11.7, 5.9$ Hz, 8H, CH_2).

 $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$):

δ [ppm] = 1.38 (s, BO).

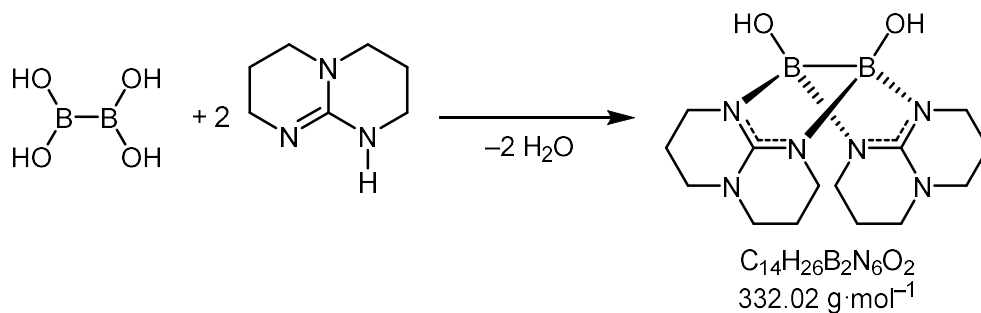
 $^{19}\text{F-NMR}$ (376.24 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$):

δ [ppm] = -79.29 (s, $[\text{OTf}]^-$).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$[\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4(\text{OTf})\text{H}_2]^+$	ber.: $m/z = 747.4168$	exp.: $m/z = 747.4152$ (100 %),
$[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_5(\text{OH})\text{H}]^+$	ber.: $m/z = 454.3380$	exp.: $m/z = 454.3373$ (80 %),
$[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_3]^+$	ber.: $m/z = 436.3275$	exp.: $m/z = 436.3268$ (18 %),
$[\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4\text{H}_2]^{2+}$	ber.: $m/z = 299.2321$	exp.: $m/z = 299.2319$ (40 %).

4.4.2.11 Umsetzung von Tetrahydroxydiboran mit 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin



0.150 g Tetrahydroxydiboran (1.674 mmol, 1 äq.) wird in 20 ml Toluol vorgelegt und mit 0.464 g 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (3.348 mmol, 2 äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Die überstehende Toluol-Phase wird entnommen und der Rückstand mit Toluol gewaschen (3 x 5 ml). Anschließend wird der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet.

^1H -NMR (399.89 MHz, d_6 -DMSO):

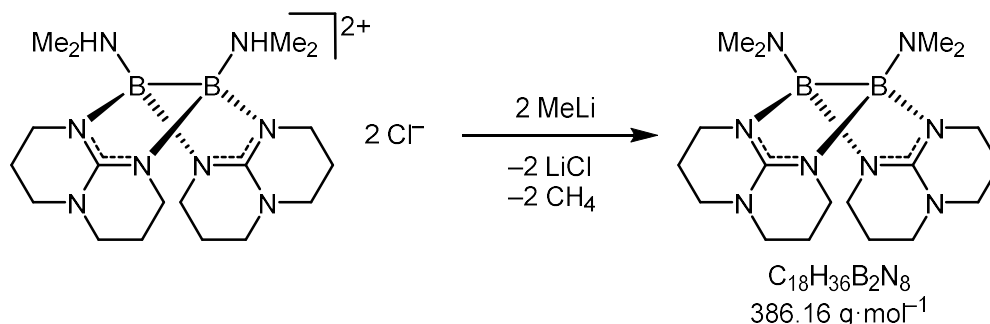
δ [ppm] = 5.53 (bs, 2H, OH), 3.04 (m, 16H, N-CH₂), 1.73 (m, 8H, CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_6 -DMSO):

δ [ppm] = 155.61 (C_q), 47.39 (N-CH₂), 40.81 (N-CH₂), 22.84 (CH₂).

^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_6 -DMSO):

δ [ppm] = 1.40 (s, BO).

4.4.2.12 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ 

Es werden 0.100 g $\{[(\text{NHMe}_2)\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2\}\text{Cl}_2$ (0.218 mmol, 1 äq.) in 10 ml THF vorgelegt und mit 0.27 ml Methyllithium-Lösung (1.6 M in Et_2O , 0.436 mmol, 2 äq.) versetzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Das Lösungsmittel der klaren, gelblich gefärbten Lösung wird nach 30 Minuten Rühren unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird anschließend mit Toluol (3 x 3 ml) extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels der vereinigten Extrakte unter vermindertem Druck wird das Produkt als weißer Feststoff in 0.063 mg (0.163 mmol, 75 %) Ausbeute erhalten. Röntgenkristallographisch messbare Kristalle können aus einer Lösung von $[(\text{NMe}_2)\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ in DCM bei -20°C erhalten werden.

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

δ [ppm] = 3.48-3.05 (m, 16H, N- CH_2), 2.30 (s, 12H, CH_3), 1.95 (quin, $J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 1.85 (quin, $J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$, 4H, CH_2).

 $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{d}_8\text{-Toluol}$):

δ [ppm] = 3.52 (ddd, $J_{\text{HH}} = 9.0, 7.8, 4.1 \text{ Hz}$, 4H, N- CH_2), 3.04 (ddd, $J_{\text{HH}} = 12.9, 9.4, 3.6 \text{ Hz}$, 4H, N- CH_2), 2.64 (ddd, $J_{\text{HH}} = 11.1, 9.3, 4.6 \text{ Hz}$, 4H, N- CH_2), 2.54 (s, 12H, CH_3), 2.47 (dtd, $J_{\text{HH}} = 11.2, 4.9, 1.3 \text{ Hz}$, 4H, N- CH_2), 1.57 (tdd, $J_{\text{HH}} = 13.5, 9.3, 4.7 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 1.45 (tdd, $J_{\text{HH}} = 9.2, 8.5, 4.3 \text{ Hz}$, 4H, CH_2).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, $\text{d}_8\text{-Toluol}$):

δ [ppm] = 156.59 (C_q), 47.96 (N- CH_2), 43.00 (N- CH_2), 39.16 (CH_3), 23.14 (CH_2).

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

δ [ppm] = 1.56 (s, 2B, BN).

 $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$):

δ [ppm] = 2.31 (s, 2B, BN).

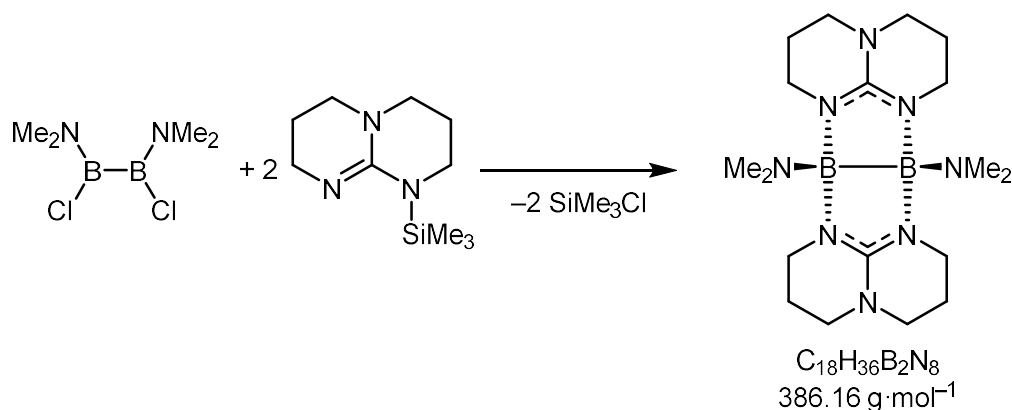
^{11}B -NMR (128.30 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 2.88 (s, 2B, BN). **^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_8 -Toluol):** δ [ppm] = 2.94 (s, 2B, BN).**Massenspektrum (HR-EI⁺):**

$[\text{M}]^+$	ber.: $m/z = 386.3244$	exp.: $m/z = 386.3257$ (46 %),
$[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$	ber.: $m/z = 342.2744$	exp.: $m/z = 342.2754$ (67 %),
$[\text{B}_2(\text{hpp})_2(\text{NH}_2)]^+$	ber.: $m/z = 314.2431$	exp.: $m/z = 314.2443$ (100 %).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2939 (s, C–H val.), 2847 (s, C–H val.), 2750 (s, C–H val.), 1588 (vs, C=N val.), 1459 (m), 1392 (w), 1364 (m), 1322 (s), 1212 (s), 1143 (w), 1116 (w), 1089 (w), 1070 (m), 1037 (s), 905 (s), 848 (m), 817 (m), 753 (s), 723 (s), 690 (m), 590 (m), 482 (w).**Elementaranalyse:**

ber.: C 55.99 %, H 9.40 %, N 29.02 % exp.: C 56.79 %, H 9.31 %, N 28.11 %.

4.4.2.13 Umsetzung von 1,2-Dichloro-1,2-(bisdimethylamino)diboran mit 1-(Trimethylsilyl)-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin



Es werden 0.178 g 1,2-Dichloro-1,2-(bisdimethylamino)diboran (0.985 mmol, 1 äq.) in 5 ml Toluol vorgelegt und mit 0.416 g 1-(Trimethylsilyl)-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (1.970 mmol, 2 äq.), gelöst in 5 ml Toluol, versetzt. Nach 22 Stunden Rühren wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit Toluol gewaschen (3 x 3 ml) und erneut filtriert. Die vereinigten Filtrate werden danach unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

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

δ [ppm] = 3.71-3.12 (m, 16H, N- CH_2), 2.53 (s, 12H, N- CH_3), 1.98-1.84 (m, 8H, CH_2), 0.36 (s, 18H, Si- CH_3).

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

δ [ppm] = 5.37 (bs, 1B), 2.77 (bs, 2B), 1.56 (s, 2B, B- NMe_2).

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

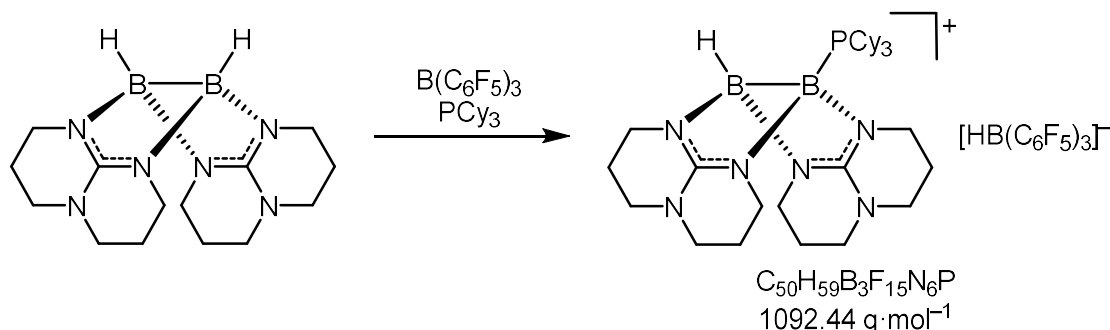
δ [ppm] = 151.92 (C_q), 48.96 (N- CH_2), 42.98 (N- CH_2), 38.42 (N- CH_3), 24.81 (CH_2), 3.63 (Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79.44 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$):

δ [ppm] = 29.22 (s, SiMe₃Cl), 6.28 (s), -0.99 (s), -215.29 (s).

4.4.3 Asymmetrische Diboran(4)-Verbindungen

4.4.3.1 Darstellung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$



0.100 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ (0.333 mmol, 1 äq.) und 0.093 g Tricyclohexylphosphin (0.333 mmol, 1 äq.) werden in 8 ml Toluol als Suspension vorgelegt. Anschließend werden 0.170 g Tris(pentafluorophenyl)boran (0.333 mmol, 1 äq.), gelöst in 3 ml Toluol, zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren wird die überstehende Toluol-Phase entfernt und der ölige Rückstand mit Toluol (3 x 3 ml) und *n*-Pentan (3 x 3 ml) gewaschen. Der Rückstand wird in 1 ml DCM aufgenommen und bei -20°C gelagert. Es werden 0.204 g (0.187 mmol, 56 %) farblose, röntgenkristallographisch messbare Kristalle erhalten.

$^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 3.63 (sept, $^4J_{\text{HF}} = 4.6$ Hz, 1H, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), 3.41-3.02 (m, 16H, N-CH₂), 2.26 (bs, 1H, BH), 2.09 (q, $^2J_{\text{PH}} = 11.9$ Hz, 3H, P-CH), 1.94-1.74 (m, 23H, CH₂), 1.38-1.21 (m, 15H, CH₂).

^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -2.48 (bs, 2B, BH/BP), -25.47 (d, $^1J_{\text{BH}} = 89.2$ Hz, 1B, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 157.34 (C_q), 47.06 (N-CH₂), 46.88 (N-CH₂), 45.31 (N-CH₂), 44.34 (N-CH₂), 32.18 (d, $^1J_{\text{PC}} = 28.2$ Hz, P-CH), 27.98 (d, $^3J_{\text{PC}} = 18.7$ Hz, CH₂), 27.28 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.9$ Hz, CH₂), 25.79 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, CH₂), 22.29 (CH₂), 22.02 (CH₂).

^{19}F -NMR (376.24 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -133.95 (d, $^3J_{\text{FF}} = 22.1$ Hz, 6F, *o*-C₆F₅), -164.80 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.1$ Hz, 3F, *p*-C₆F₅), -167.67 (m, 6F, *m*-C₆F₅).

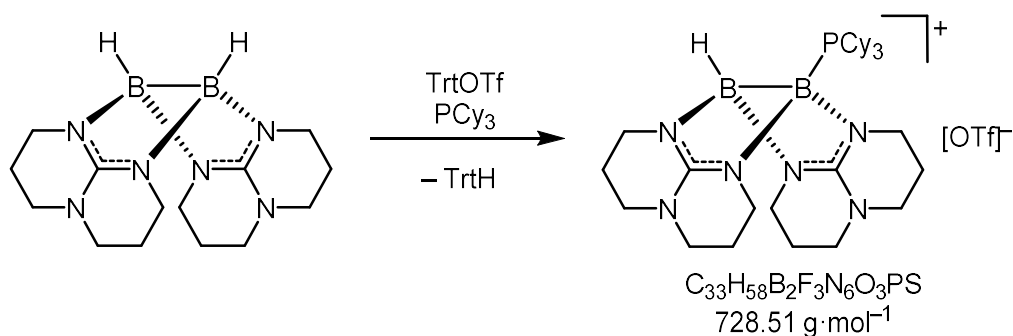
^{31}P -NMR (161.88 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 5.66 (bs, BP).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

[M]⁺ ber.: $m/z = 579.4638$ exp.: $m/z = 579.4650$ (100 %).

Weitere Analytik kann Referenz [204] entnommen werden.

4.4.3.2 Darstellung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)][\text{OTf}]$ 

0.118 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ (0.393 mmol, 1 äq.) und 0.110 g Tricyclohexylphosphin (0.393 mmol, 1 äq.) werden in 2 ml DCM vorgelegt und mit einer Lösung von 0.154 g Triphenylmethyltriflat (0.393 mmol, 1 äq.) in 1 ml DCM versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 1 Stunde gerührt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird mit Toluol (3 x 2 ml) extrahiert und die vereinigten Extrakte bei -20°C gelagert. Nach einigen Tagen können röntgenkristallographisch messbare Kristalle erhalten werden.

 $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 3.45-3.03 (m, 16H, N- CH_2), 2.25 (bs, 1H, BH), 2.10 (q, $^2J_{\text{PH}} = 11.5 \text{ Hz}$, 3H, P- CH), 1.99-1.73 (m, 23H, CH_2), 1.33-1.21 (m, 15H, CH_2).

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -2.45 (bs, BH/BP).

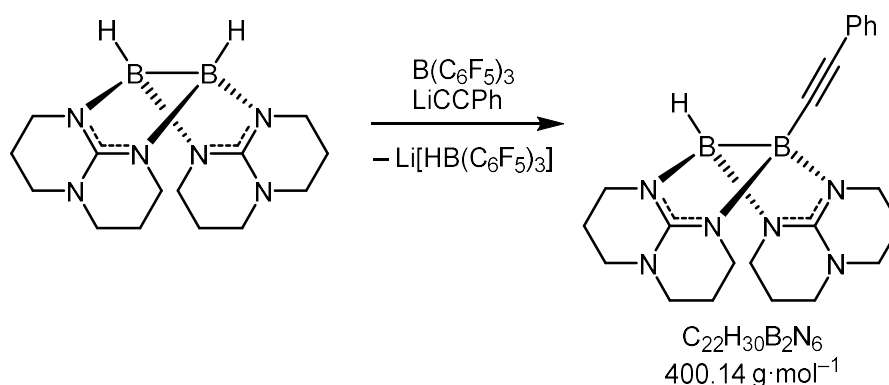
 ^{19}F -NMR (376.24 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -78.90 (s, $[\text{OTf}]^-$).

 ^{31}P -NMR (161.88 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 5.53 (bs, BP).

4.4.3.3 Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Tris(pentafluorophenyl)boran und Lithiumphenylacetylid



Es werden 0.100 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.333 mmol, 1 äq.) in 8 ml Et_2O als Suspension vorgelegt und mit 0.33 ml Lithiumphenylacetylid-Lösung (1 M in THF, 0.333 mmol, 1 äq.) versetzt. Anschließend werden 0.170 g Tris(pentafluorophenyl)boran (0.333 mmol, 1 äq.), gelöst in 5 ml Et_2O , hinzugegeben. Das Lösungsmittel des aufgeklärten Reaktionsgemisches wird nach 1 Stunde Rühren unter vermindertem Druck entfernt. $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ und $\text{Li}[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ konnten nicht vom Produkt getrennt werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 7.27-6.98 (m, 5H, Ph-H), 3.58 (sept, $^4J_{\text{HF}} = 4.6$ Hz, 1H, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), 3.48-2.91 (m, 16H, N- CH_2), 2.24 (s, 1H, BH), 1.89-1.67 (m, 8H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 158.25 (C_q), 131.74 (*o*-Ph), 128.37 (*i*-Ph), 128.12 (*m*-Ph), 126.57 (*p*-Ph), 46.85 (N- CH_2), 46.64 (N- CH_2), 45.42 (N- CH_2), 44.57 (N- CH_2), 22.49 (CH_2), 22.14 (CH_2).

^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -4.53 (s, 1B, BH), -7.32 (s, 1B, BC), -20.88 (s, 0.2B, $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), -25.47 (d, $^1J_{\text{BH}} = 95$ Hz, 1.5B, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$).

^{19}F -NMR (376.24 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -132.52 (m, 12F, *o*- $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), -139.13 (m, 2F, *o*- $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), -154.15 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.5$ Hz, 1F, *p*- $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), -162.14 (m, 2F, *m*- $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), -164.33 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.1$ Hz, 6F, *p*- $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), -167.13 (m, 12F, *m*- $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$).

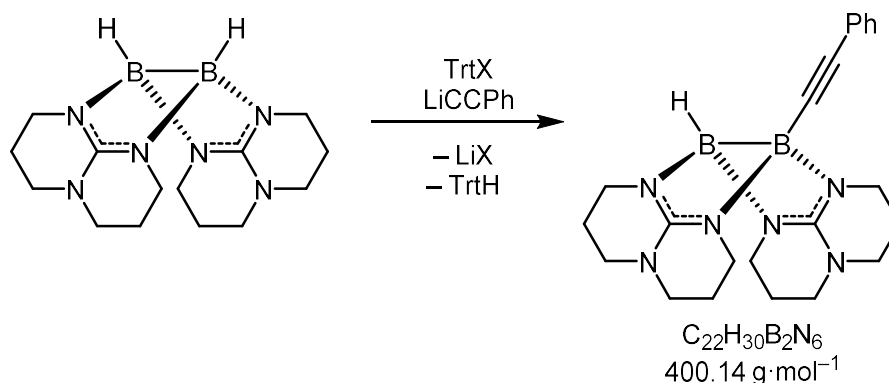
Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$[\text{M}+\text{H}]^+$ ber.: $m/z = 401.2791$ exp.: $m/z = 401.2790$ (100 %).

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2962 (s, C–H val.), 2872 (s, C–H val.), 2361 (m, B–H val.), 2151 (m, C≡C val.), 2030 (w), 1574 (s, C=N val.), 1508 (s), 1487 (m), 1465 (s), 1370 (m), 1322 (m), 1274 (m), 1225 (w), 1177 (m), 1099 (m), 1047 (m), 969 (m), 913 (m), 835 (w), 757 (m), 692 (m), 669 (w), 604 (w), 539 (w), 501 (m), 447 (m).

4.4.3.4 Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Triphenylmethyl-Salzen und Lithiumphenylacetylid



Mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Anion des Triphenylmethyl-Salzes:

Es werden 0.100 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.333 mmol, 1 äq.) in 8 ml Et_2O als Suspension vorgelegt und mit 0.33 ml Lithiumphenylacetylid-Lösung (1 M in THF, 0.333 mmol, 1 äq.) versetzt. Anschließend werden 0.307 g Triphenylmethyltetrakis(pentafluorophenyl)borat (0.333 mmol, 1 äq.), gelöst in 5 ml Et_2O , hinzuge tropft. Das Lösungsmittel des aufgeklärten Reaktionsgemisches wird nach 1 Stunde Rühren unter vermindertem Druck entfernt. $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte nicht vom Produkt getrennt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, d_8 -Toluol):

δ [ppm] = 7.12-7.00 (m, 5H, Ph-H), 3.15-3.05 (m, 8H, N- CH_2), 2.54-2.37 (m, 8H, N- CH_2), 1.51-1.35 (m, 8H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_8 -Toluol):

δ [ppm] = 156.57 (C_q), 129.51 (*o*-Ph), 128.18 (*m*-Ph), 127.89 (*i*-Ph), 126.14 (*p*-Ph), 46.27 (N- CH_2), 46.21 (N- CH_2), 44.63 (N- CH_2), 42.91 (N- CH_2), 22.36 (CH_2), 20.62 (CH_2).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, d_8 -Toluol):

δ [ppm] = -2.31 (bs, 1B, BH), -4.77 (bs, 1B, BC), -16.66 (s, 1.5B, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.24 MHz, d_8 -Toluol):

δ [ppm] = -131.87 (s, 6F, *o*- C_6F_5), -163.05 (t, $^3J_{\text{FF}} = 19.4$ Hz, 3F, *p*- C_6F_5), -166.89 (t, $^3J_{\text{FF}} = 15.3$ Hz, 6F, *m*- C_6F_5).

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2959 (s, C–H val.), 2863 (s, C–H val.), 2367 (w, B–H val.), 2150 (w, C≡C val.), 1644 (m), 1576 (vs, C=N val.), 1514 (s, C=N val.), 1465 (vs), 1375 (w) 1322 (m), 1276 (m), 1224 (m), 1086 (s), 980 (s), 931 (w), 855 (w), 774 (m), 757 (s), 728 (w), 701 (m), 684 (m) 661 (m), 605 (w), 575 (w), 528 (w).

Mit Cl^- als Anion des Triphenylmethyl-Salzes:

0.100 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.333 mmol, 1 äq.) werden in 5 ml DCM vorgelegt und mit 0.33 ml Lithiumphenylacetylid-Lösung (1 M in THF, 0.333 mmol, 1 äq.) versetzt. Dazu werden 0.092 g Triphenylmethylchlorid (0.333 mmol, 1 äq.) gegeben. Nach 1 Stunde Rühren wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, DCM):

δ [ppm] = 2.59 (s, 10B), -2.18 (d, $^1J_{\text{BH}} = 127.9$ Hz, 1B, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})]^+$).

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$	ber.: $m/z = 301.2478$	exp.: $m/z = 301.2473$ (100 %),
$[(\text{hppH}_2)_2\text{Cl}]^+$	ber.: $m/z = 315.2059$	exp.: $m/z = 315.2058$ (25 %),
$[\text{H}_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\text{Trt}]^+$	ber.: $m/z = 543.3568$	exp.: $m/z = 543.3569$ (20 %).

Mit $[\text{BF}_4]^-$ als Anion des Triphenylmethyl-Salzes (NMR-Ansatz):

Es werden 0.011 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.037 mmol, 1 äq.) in 0.4 ml Et_2O vorgelegt und mit 0.37 ml Lithiumphenylacetylid-Lösung (0.1 M in Et_2O , 0.037 mmol, 1 äq.) versetzt. Anschließend werden 0.012 g Triphenylmethyltetrafluoroborat (0.037 mmol, 1 äq.) zugegeben.

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, Et_2O):

δ [ppm] = -0.62 (s, 1B, $[\text{BF}_4]^-$), -13.81 (s, 3B), -30.95 (s, 10B, $[\text{B}(\text{CCPh})_4]^-$).

Mit [PF₆]⁻ als Anion des Triphenylmethyl-Salzes (NMR-Ansatz):

0.015 g [HB(μ-hpp)]₂ (0.050 mmol, 1 äq.) werden in 0.40 ml Et₂O vorgelegt und mit 0.50 ml Lithiumphenylacetylid-Lösung (0.1 M in Et₂O, 0.050 mmol, 1 äq.) versetzt. Dazu werden 0.019 g Triphenylmethylhexafluorophosphat (0.050 mmol, 1 äq.) gegeben.

¹H{¹¹B}-NMR (399.89 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 7.37-7.12 (m, 57H, Ph-H), 3.46-3.06 (m, 16H, N-CH₂), 3.41 (d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, [H₃B₂(μ-hpp)]⁺), 2.00-1.79 (m, 8H, CH₂), 1.73 (t, ²J_{HH} = 11.3 Hz, 0.4H, [H₃B₂(μ-hpp)]⁺).

¹¹B-NMR (128.30 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 0.73 (t, ¹J_{BF} = 32.9 Hz, 2B), -1.25 (d, ¹J_{BH} = 122.1 Hz, 1B, [H₃B₂(μ-hpp)]⁺).

¹⁹F-NMR (376.24 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = -73.52 (d, ¹J_{PF} = 711.2 Hz, 60F, [PF₆]⁻), -80.70 (s, 1F), -82.39 (s, 1F), -83.14 (d, J = 4.4 Hz, 1F), -83.24 (s, 1F), -84.98 (s, 1F), -85.73 (d, J = 4.4 Hz, 1F), -126.53 (s, 20F), -151.34 (q, ¹J_{BF} = 31.3 Hz, 30F), -153.44 (s, 3F).

³¹P-NMR (161.88 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 24.21 (s, 1P), -8.30 (s, 1P), -14.21 (s, 1P), -20.12 (s, 1P), -22.32 (s, 1P), -40.12 (s, 1P), -144.47 (sept, ¹J_{PF} = 711.0 Hz, 10P, [PF₆]⁻).

Mit [SbF₆]⁻ als Anion des Triphenylmethyl-Salzes:

0.200 g [HB(μ-hpp)]₂ (0.667 mmol, 1 äq.) werden in 10 ml Et₂O vorgelegt und mit 0.66 ml Lithiumphenylacetylid-Lösung (1 M in THF, 0.667 mmol, 1 äq.) versetzt. Anschließend wird eine Lösung aus 0.319 g Triphenylmethylhexafluoroantimonat^{xvii} (0.667 mmol, 1 äq.) in 3 ml DCM hinzu gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 65 Stunden wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

¹¹B-NMR (128.30 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 1.93 (s, 1B), 1.37 (s, 1B), -2.11 (s, 1B), -9.35 (s, 1B), -13.76 (s, 10B).

^{xvii} Die Darstellung von TrtSbF₆ erfolgt gemäß Literaturvorschrift.^[286]

Mit [OTf]⁻ als Anion des Triphenylmethyl-Salzes:

Es wurden 0.050 g [HB(μ -hpp)]₂ (0.167 mmol, 1 äq.) in 5 ml Benzol vorgelegt und mit 0.17 ml Lithiumphenylacetylid-Lösung (1 M in THF, 0.167 mmol, 1 äq.) versetzt. Dazu werden 0.065 g Triphenylmethyltriflat^{xviii} (0.167 mmol, 1 äq.) gegeben. Nach 2 Stunden wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

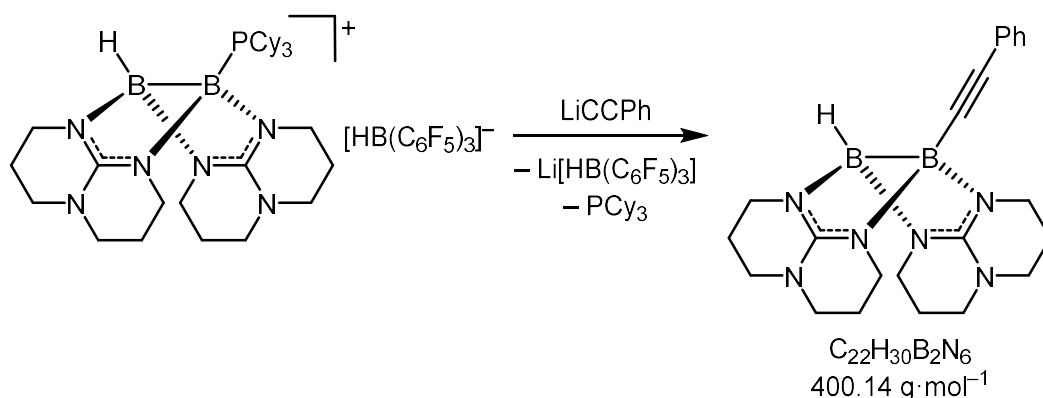
¹¹B-NMR (128.30 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = 1.29 (s, 1B), -1.29 (d, ¹J_{BH} = 106.8 Hz, 20B, [H₃B₂(μ -hpp)]⁺), -3.50 (s, 2B), -5.98 (s, 0.3B), -10.73 (t, ¹J_{BH} = 83.3 Hz, 6B, [H₂B(hppH)₂]⁺).

¹⁹F-NMR (376.24 MHz, d₂-DCM):

δ [ppm] = -78.81 (s, [OTf]⁻).

^{xviii} Die Darstellung von TrtOTf erfolgt gemäß Literaturvorschrift.^[286]

4.4.3.5 Darstellung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{CCPh})]$ 

0.360 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]_2^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (0.330 mmol, 1 äq.) werden in 5 ml Benzol vorgelegt. Zur Suspension werden 0.33 ml Lithiumphenylacetylid (1 M in THF, 0.330 mmol, 1 äq.) zugegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemisches für 16 Stunden wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (3 x 3 ml) gewaschen. $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ konnte nicht vollständig vom Produkt getrennt werden.

 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 7.36-7.29 (m, 5H, Ph-*H*), 3.63 (sept, $^4J_{\text{HF}} = 4.7$ Hz, 1H, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), 3.57-3.03 (m, 16H, N- CH_2), 2.02 (s, 1H, BH), 1.96-1.80 (m, 8H, CH_2).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_2 -DCM)^{xix}:

δ [ppm] = 156.72 (C_q), 130.94 (*o*-Ph), 128.37 (*i*-Ph), 128.30 (*m*-Ph), 127.52 (*p*-Ph), 103.71 (Ph- C), 101.32 (bs, BC), 47.06 (N- CH_2), 46.87 (N- CH_2), 44.49 (N- CH_2), 41.94 (N- CH_2), 22.67 (CH_2), 22.57 (CH_2).

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -4.45 (s, 1B, BH), -7.45 (s, 1B, BC), -25.47 (d, $^1J_{\text{BH}} = 93.9$ Hz, 1B, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$).

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_6 -Benzol):

δ [ppm] = -5.52 (s, 1B, BH), -7.82 (s, 1B, BC), -25.47 (d, $^1J_{\text{BH}} = 94.0$ Hz, 1B, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$).

 ^{19}F -NMR (376.24 MHz, d_2 -DCM):

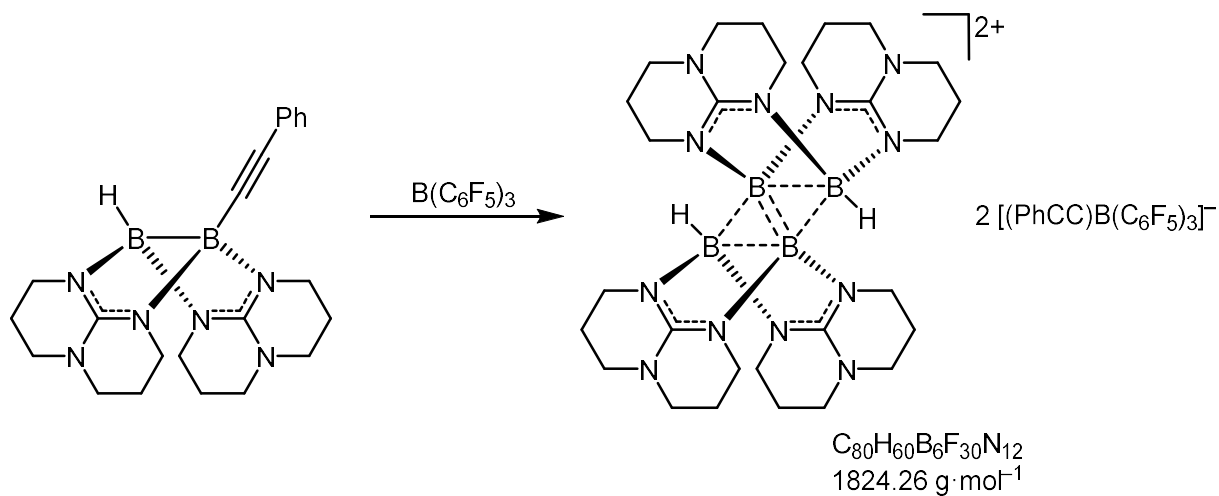
δ [ppm] = -133.90 (d, $^3J_{\text{FF}} = 22.8$ Hz, 6F, *o*- C_6F_5), -164.78 (t, $^5J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, 3F, *p*- C_6F_5), -167.64 (m, 6F, *m*- C_6F_5).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$[\text{M}+\text{H}]^+$ ber.: $m/z = 401.2791$ exp.: $m/z = 401.2793$ (100 %).

^{xix} Die Messung des ^{13}C -NMR erfolgte bei 5 °C, da das borgebundene Kohlenstoffsignal aufgrund des Bor-Quadrupolmoments bei Raumtemperatur zu breit ist um detektiert zu werden.

4.4.3.6 Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{CCPh})]$ mit Tris(pentafluorophenyl)boran (NMR-Ansatz)



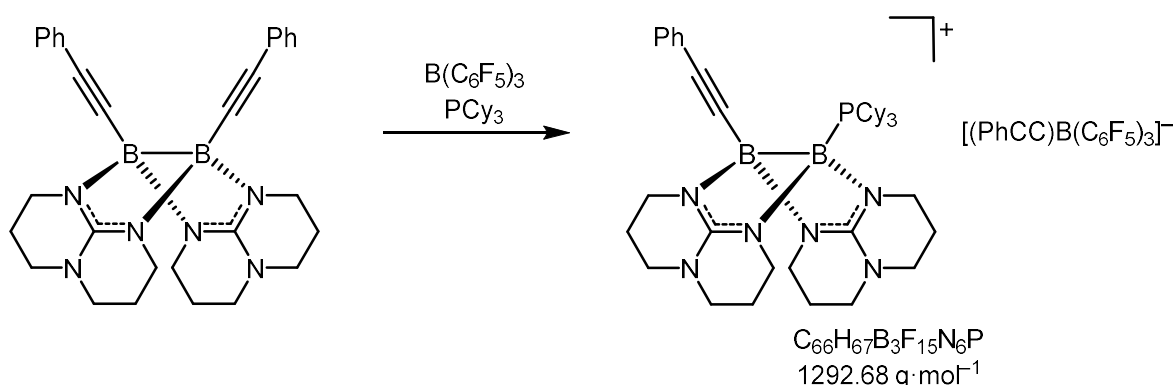
Zu einer Lösung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{CCPh})]$ und $\text{Li}[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ in $\text{d}_2\text{-DCM}$ wird tropfenweise eine Lösung von Tris(pentafluorophenyl)boran in $\text{d}_2\text{-DCM}$ zugegeben. Aufgrund der charakteristischen ^{11}B -NMR-Signale wurde auf weitere Analytik verzichtet.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$):

δ [ppm] = 7.53-7.17 (m, 10H, Ph-H), 3.61 (sept, $^4J_{\text{HF}} = 4.1 \text{ Hz}$, 1H, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), 3.57-2.90 (m, 16H, N- CH_2), 2.89 (bs, 2H, BH), 2.08-1.82 (m, 8H, CH_2).

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

δ [ppm] = 17.63 (s, 2B, B), -8.41 (d, $^1J_{\text{BH}} = 84.5 \text{ Hz}$, 2B, BH), -20.85 (s, 2B, $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$), -25.40 (d, $^1J_{\text{BH}} = 91.6 \text{ Hz}$, 1B, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$).

4.4.3.7 Darstellung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)][(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 

0.100 g $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$ (0.200 mmol, 1 äq.) und 0.056 g Tricyclohexylphosphin (0.200 mmol, 1 äq.) werden in 5 ml DCM vorgelegt. Zur Lösung werden 0.102 g Tris(pentafluorophenyl)boran (0.200 mmol, 1 äq.) gelöst in 3 ml DCM zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Reaktionsprodukt mit *n*-Hexan (3 x 3 ml) gewaschen. Das gewünschte Produkt konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

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

δ [ppm] = 7.40-7.12 (m, 10H, Ph-*H*), 3.69-3.05 (m, 16H, N-*CH*₂), 1.97-1.87 (m, 8H, *CH*₂), 1.79-1.64 (m, 18H, *Cy*_{ax}), 1.33-1.18 (m, 15H, *Cy*_{äq}).

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

δ [ppm] = -2.67 (s, 1B, *BP*), -4.21 (s, 1B, *BC*), -20.90 (s, 1B, $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$).

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

δ [ppm] = 156.47 (*C*_q), 131.19 (*o*-Ph), 131.09 (*o*-Ph), 128.22 (*m*-Ph), 127.78 (*m*-Ph), 125.72 (*p*-Ph), 125.55 (*p*-Ph), 100.36 (*C*-Ph), 93.00 (*C*-Ph), 47.20 (N-*CH*₂), 46.74 (N-*CH*₂), 41.74 (N-*CH*₂), 37.95 (N-*CH*₂), 35.78 (d, $^1J_{\text{CP}} = 30.5$ Hz, *i*-*Cy*), 26.46 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, *m*-*Cy*), 26.33 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, *m*-*Cy*), 26.22 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, *o*-*Cy*), 26.06 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, *p*-*Cy*), 25.94 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, *o*-*Cy*), 25.15 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, *p*-*Cy*), 22.62 (*CH*₂), 22.35 (*CH*₂).

 $^{19}\text{F-NMR}$ (376.27 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$):

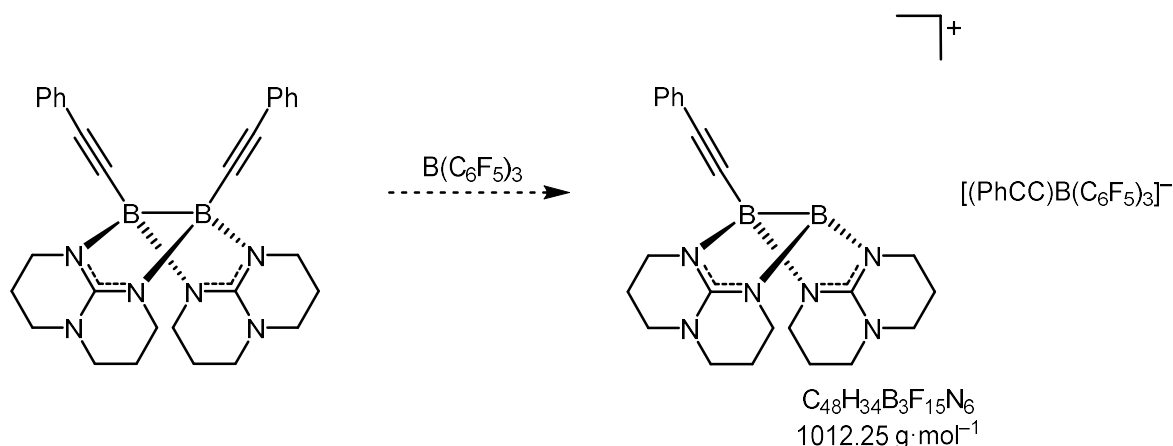
δ [ppm] = -132.61 (d, $^3J_{\text{FF}} = 23.7$ Hz 6F, *o*-*C*₆*F*₅), -163.83 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.4$ Hz, 3F, *p*-*C*₆*F*₅), -167.33 (td, $^3/4J_{\text{FF}} = 22.5, 6.1$ Hz, 6F, *m*-*C*₆*F*₅).

 $^{31}\text{P-NMR}$ (161.88 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$):

δ [ppm] = 4.98 (bs, *BP*).

Massenspektrum (HR-ESI):

$[M]^+$	ber.: $m/z = 679.4955$	exp.: $m/z = 679.4938$ (100 %),
$[(PhCC)B(C_6F_5)_3]^-$	ber.: $m/z = 613.0250$	exp.: $m/z = 613.0249$ (100 %).

4.4.3.8 Umsetzung von $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Tris(pentafluorophenyl)boran

0.027 g $[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.054 mmol, 1 äq.) werden in 0.30 ml DCM vorgelegt. Zur Lösung werden 0.028 g Tris(pentafluorophenyl)boran (0.054 mmol, 1 äq.) gelöst in 0.20 ml DCM zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Reaktionsprodukt mit *n*-Hexan (3 x 3 ml) gewaschen.

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

δ [ppm] = 7.56 (d, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, Ph-*H*), 7.52-7.45 (m, 4H, Ph-*H*), 7.31 (tq, $J_{\text{HH}} = 8.4, 1.5$ Hz, 9H, Ph-*H*), 7.23-7.09 (m, 20H, Ph-*H*), 7.04-6.97 (m, 2H, Ph-*H*), 6.97-6.92 (m, 2H, Ph-*H*), 6.91-6.88 (m, 2H, Ph-*H*), 6.77 (tt, $J_{\text{HH}} = 7.0, 1.1$ Hz, 2H, Ph-*H*), 4.36-4.25 (m, 4H, N- CH_2), 3.86 (td, $J_{\text{HH}} = 12.9, 4.9$ Hz, 2H, N- CH_2), 3.59-3.45 (m, 4H, N- CH_2), 3.43-2.97 (m, 42H, N- CH_2), 2.93-2.70 (m, 12H, N- CH_2), 2.67-2.48 (m, 4H, N- CH_2), 2.30-2.20 (m, 2H, CH_2), 2.18-1.97 (m, 12H, CH_2), 1.96-1.80 (m, 8H, CH_2), 1.80-1.58 (m, 8H, CH_2), 1.57-1.43 (m, 4H, CH_2), 1.42-1.23 (m, 4H, CH_2), 1.13 (ddd, $J_{\text{HH}} = 13.5, 10.0, 3.8$ Hz, 2H, CH_2).

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

δ [ppm] = 2.18 (s, 10B), -2.90 (s, 10B), -8.53 (s, 1B), -10.89 (s, 1B), -20.89 (s, 20B, $[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$).

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

δ [ppm] = 161.41 (C_q), 161.07 (C_q), 158.23 (C_q), 152.61 (C_q), 149.53 (C_q), 134.26 (Ph), 131.38 (Ph), 131.09 (Ph), 130.92 (Ph), 128.01 (Ph), 127.81 (Ph), 126.95 (Ph), 125.98 (Ph), 125.75 (Ph), 124.87 (Ph), 120.69 (Ph), 106.56 (Ph- C), 101.48 (Ph- C), 49.38 (N- CH_2), 48.94 (N- CH_2), 48.61 (N- CH_2), 48.18 (N- CH_2), 47.58 (N- CH_2), 47.39 (N- CH_2), 46.45 (N- CH_2), 45.75 (N- CH_2), 44.56 (N- CH_2), 44.20 (N- CH_2), 44.17 (N- CH_2), 43.52 (N- CH_2), 42.65 (N- CH_2), 42.06 (N- CH_2), 41.81 (N- CH_2), 25.43 (CH_2), 25.14 (CH_2), 22.73 (CH_2), 22.48 (CH_2), 21.48 (CH_2), 20.98 (CH_2).

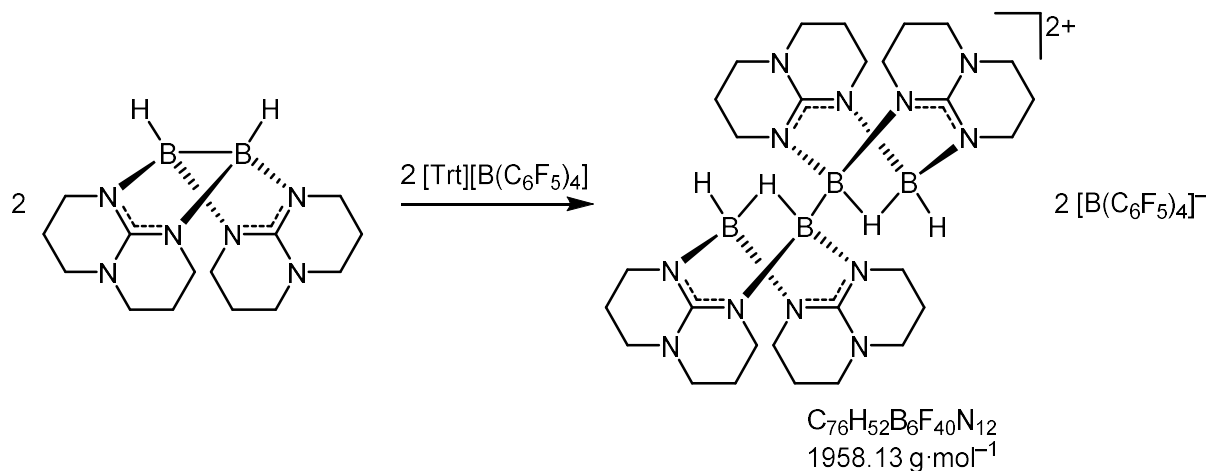
^{19}F -NMR (376.27 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -132.68 (d, $^3J_{\text{FF}} = 22.5$ Hz, 6F, *o*- C_6F_5), -163.84 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.4$ Hz, 3F, *p*- C_6F_5), -167.34 (t, $^3J_{\text{FF}} = 18.9$ Hz, 6F, *m*- C_6F_5).

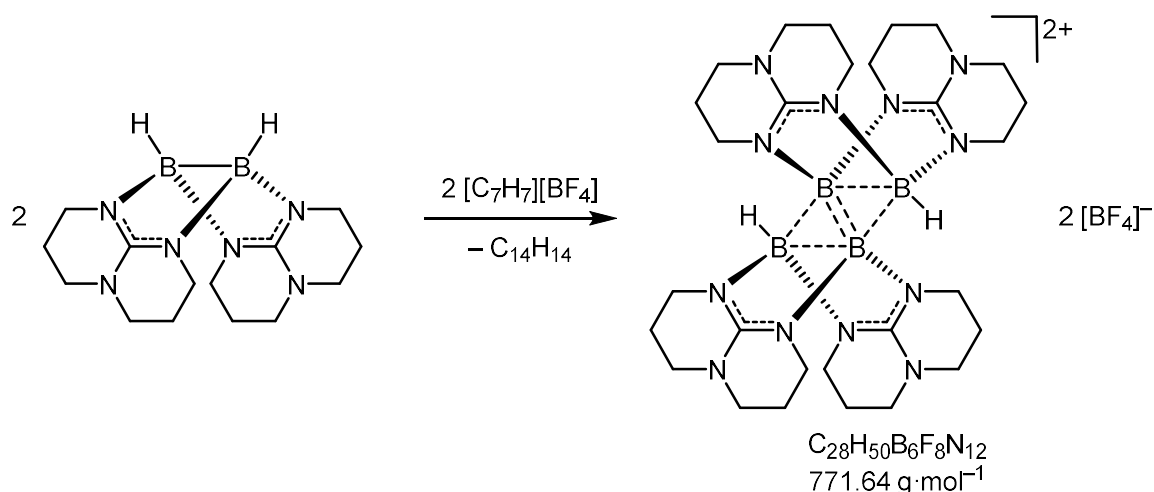
Massenspektrum (HR-ESI):

$\{[\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4(\text{PhCC})_5] + \text{H}_2\text{O}\}^+$	ber.: $m/z = 917.5771$	exp.: $m/z = 917.5785$ (79 %),
$[\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_5]^+$	ber.: $m/z = 436.3274$	exp.: $m/z = 436.3228$ (98 %),
$[(\text{PhCC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$	ber.: $m/z = 613.0250$	exp.: $m/z = 613.0251$ (100 %).

4.4.4 Oxidationsexperimente an Diboran(4)-Verbindungen

4.4.4.1 Oxidation von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Triphenylmethyltetrakis(pentafluorophenyl)borat

0.080 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.226 mmol, 1 äq.) werden in 2 ml Toluol als Suspension vorgelegt. Dazu wird eine Lösung aus 0.246 g Triphenylmethyltetrakis(pentafluorophenyl)boran (0.226 mmol, 1 äq.) in 2 ml Toluol getropft. Nach 1 Stunde Rühren wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und mit Toluol (3 x 1 ml) gewaschen. Nach erneuter Trocknung wird der Rückstand in 1.5 ml DCM aufgenommen und bei -20°C gelagert. Das Produkt konnte in Form von röntgenkristallographisch messbaren Kristallen erhalten werden, ließ sich aber aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit nicht charakterisieren.

4.4.4.2 Oxidation von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Tropyliumtetrafluorborat

0.056 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.187 mmol, 1 äq.) wurden in 0.50 ml DCM vorgelegt. Anschließend wird eine Suspension aus 0.033 g Tropyliumtetrafluorborat (0.187 mmol, 1 äq.) in 0.70 ml DCM zu getropft. Nach 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

 $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 6.56 (bs, 1H, 4- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$), 6.16 (bs, 1H, 3- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$), 5.32 (bs, 1H, 2- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$), 3.45-2.92 (m, 16H, N- CH_2), 2.21 (bs, 1H, 1- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$), 2.05-1.73 (m, 8H, CH_2).

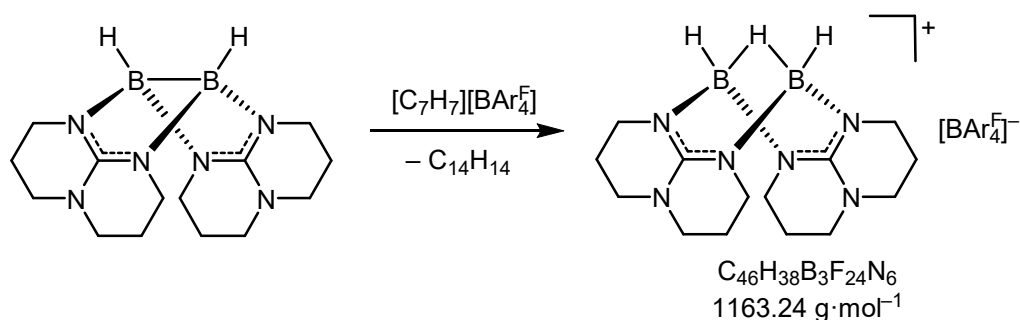
 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 17.69 (s, 1B, B), 5.22 (bs, 2B), 3.64 (bs, 3B), 0.49-(-0.36) (m, 6B), -1.16 (s, 10B, $[\text{BF}_4]^-$), -8.42 (d, $^1J_{\text{BH}} = 84 \text{ Hz}$, 1B, B-H), -14.41 (t, $^1J_{\text{BH}} = 98.6 \text{ Hz}$, 1B).

 ^{19}F -NMR (376.27 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -152.32 (s, 1F, $^{10}\text{BF}_4^-$), -152.37 (s, 4F, $^{11}\text{BF}_4^-$).

4.4.4.3 Oxidation von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Tropyliumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat (NMR-Ansatz)



Es werden 0.014 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.045 mmol, 1 äq.) in 0.50 ml $\text{d}_{10}\text{-Et}_2\text{O}$ vorgelegt und mit 0.043 g Tropyliumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat (0.045 mmol, 1 äq.) versetzt.

$^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, $\text{d}_{10}\text{-Et}_2\text{O}$):

δ [ppm] = 7.74 (bs, 12H, *o*- $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$), 7.59 (bs, 6H, *m*- $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$), 3.39 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 0.5H, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$), 3.34-3.08 (m, 16H, N- CH_2), 2.02-1.95 (m, 8H, CH_2), 1.69 (t, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 0.5H, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$).

^{11}B -NMR (128.30 MHz, $\text{d}_{10}\text{-Et}_2\text{O}$):

δ [ppm] = 6.27 (s, 1B), 5.91 (s, 1B), 0.87 (s, 3B), -0.47 (d, $^1J_{\text{BH}} = 116.2$ Hz, 10B, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$), -5.97 (s, 40B, $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, $\text{d}_{10}\text{-Et}_2\text{O}$):

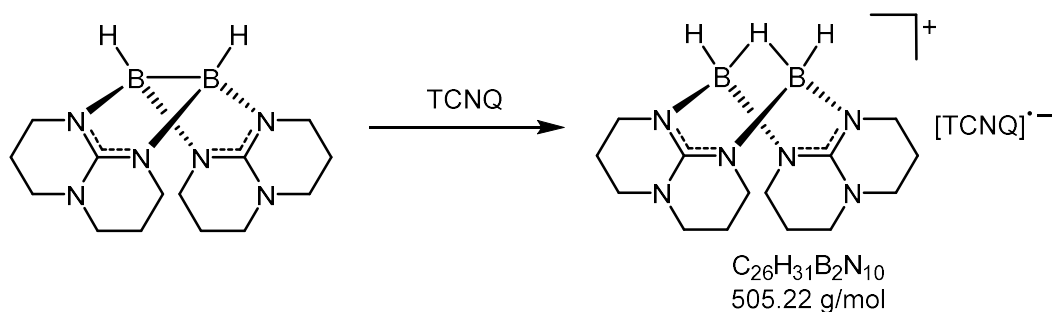
δ [ppm] = 161.75 (q, $^1J_{\text{CB}} = 48.9$ Hz, CB), 150.63 (C_q), 134.79 (bs, *o*- $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$), 128.84 (qq, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$ Hz, $^3J_{\text{CB}} = 3.1$ Hz, *m*- $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$), 124.59 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.4$ Hz, CF_3), 117.51 (sept, $^3J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz, *p*- $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$), 46.93 (N- CH_2), 38.54 (N- CH_2), 20.31 (CH_2).

^{19}F -NMR (376.27 MHz, $\text{d}_{10}\text{-Et}_2\text{O}$):

δ [ppm] = -62.95 (s, CF_3).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ ber.: $m/z = 301.2478$ exp.: $m/z = 301.2478$ (100 %).

4.4.4.4 Oxidation von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Tetracyanochinodimethan (NMR-Ansatz)

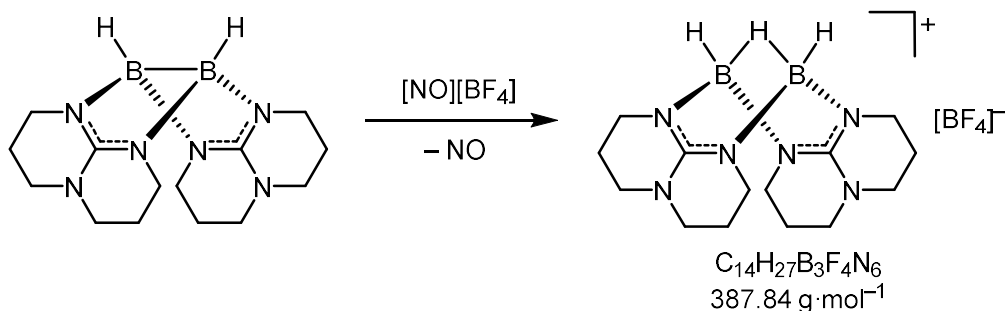
0.014 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.046 mmol, 1 äq.) wird in $\text{d}_3\text{-MeCN}$ vorgelegt und mit 0.010 g Tetracyanochinodimethan (0.046 mmol, 1 äq.) versetzt. Die grüne Lösung färbt sich nach wenigen Minuten orange.

 $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$):

δ [ppm] = 3.35-3.04 (m, 16H, N- CH_2), 2.27 (bs, 4H), 1.95-1.79 (m, 8H, CH_2).

 $^{11}\text{B-NMR}$ (128.30 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$):

δ [ppm] = 1.39 (s, 2B), -1.26 (d, $^1J_{\text{BH}} = 118$ Hz, 4B, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$), -2.42 (s, 4B), -3.83 (bs, 4B), -11.02 (t, $^1J_{\text{BH}} = 96$ Hz, 1B, $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$).

4.4.4.5 Oxidation von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit Nitrosyltetrafluoroborat

Es wurden 0.112 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (0.373 mmol, 1 äq.) in 3 ml DCM vorgelegt und mit 0.044 g Nitrosyltetrafluoroborat (373 mmol, 1 äq.) versetzt. Es findet eine Gasentwicklung und ein Farbumschlag des Reaktionsgemisches von gelb zu rötlich statt. Nach 1 Stunde wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 3.35 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, 4H, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$), 3.32-3.05 (m, 32H, N-CH₂), 2.45 (s, 1H, $[\text{H}_2\text{B}(\text{hppH})_2]^+$), 1.98-1.76 (m, 16H, CH₂), 1.67 (t, $^2J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, 2H, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$).

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

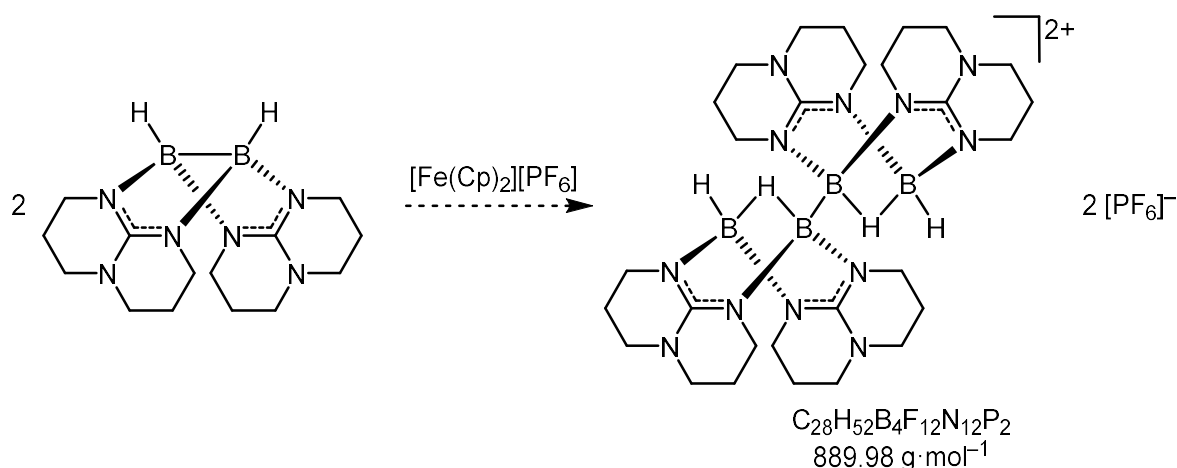
δ [ppm] = -0.65 (bs), -1.19 (s, $[\text{BF}_4]^-$), -1.49 (bs).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 153.55 (C_q), 47.25 (N-CH₂), 43.64 (N-CH₂), 21.47 (CH₂).

 ^{19}F -NMR (376.27 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -153.30 (s, 1F, $^{10}\text{BF}_4^-$), -153.35 (s, 4F, $^{11}\text{BF}_4^-$).

4.4.4.6 Oxidation von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ mit Ferroceniumhexafluorophosphat

0.057 g $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ (0.189 mmol, 1 äq.) wird in 2 ml DCM vorgelegt und auf -70°C gekühlt. Dazu wird eine, ebenfalls auf -70°C gekühlte, Lösung von 0.063 g Ferroceniumhexafluorophosphat (0.189 mmol, 1 äq.) in 2 ml DCM zugegeben. Das Kühlbad wird nach 30 Minuten entfernt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das genaue Reaktionsprodukt konnte nicht abschließend geklärt werden.

 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 3.38 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, 2H, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$), 3.40-2.98 (m, 32H, N- CH_2), 2.80 (t, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, 1H), 2.02-1.78 (m, 16H, CH_2), 1.71 (t, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, 1H, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$).

 ^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 5.17 (bs, 1B), -1.26 (d, $^1J_{\text{BH}} = 123.2$ Hz, 2B, $[\text{H}_3\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$), -2.68 (bs, 2B, BH).

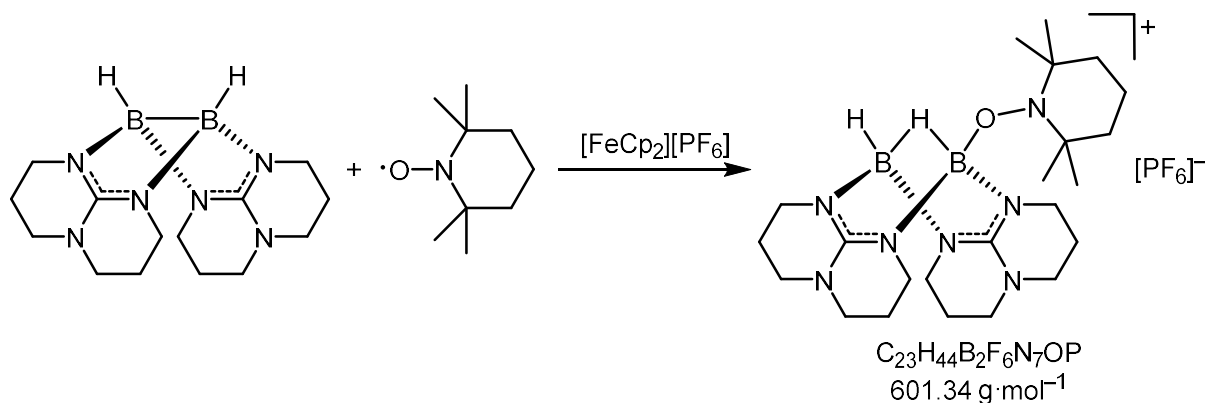
 ^{19}F -NMR (376.27 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -73.49 (d, $^1J_{\text{FP}} = 704.5$ Hz, $[\text{PF}_6]^-$).

 ^{31}P -NMR (161.88 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -144.48 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711.2$ Hz, $[\text{PF}_6]^-$)

4.4.4.7 Abfangen des Diboran(4)-Oxidationsproduktes mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO)



0.100 g $[HB(\mu\text{-hpp})_2]$ (0.333 mmol, 1 äq.) und 0.052 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (0.333 mmol, 1 äq.) werden in 2 ml DCM vorgelegt und auf $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird eine, ebenfalls gekühlte, Lösung von 0.110 g Ferroceniumhexafluorophosphat (0.333 mmol, 1 äq.) in 2 ml DCM zugetropft. Nach 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiteren 30 Minuten filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (399.89 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 3.56-3.18 (m, 16H, N- CH_2), 3.08 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.9 \text{ Hz}$, 1H, BH), 2.19-1.86 (m, 8H, CH_2), 1.69-1.51 (m, 4H, CH_2), 1.43-1.37 (m, 2H, CH_2), 1.19-1.10 (m, 12H, CH_3).

^{11}B -NMR (128.30 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 8.20 (s, 2B, BO), 4.96 (s, 1B), 0.76 (s, 1B), -2.71 (bs, 2B, BH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = 153.69 (C_q), 60.68 (*o*-TEMPO), 60.31 (*o*-TEMPO), 47.78 (N- CH_2), 47.58 (N- CH_2), 43.84 (N- CH_2), 40.81 (*m*-TEMPO), 40.44 (*m*-TEMPO), 40.17 (N- CH_2), 33.26 (CH_3), 31.65 (CH_3), 21.69 (CH_2), 21.47 (CH_3), 20.11 (CH_3), 17.11 (*p*-TEMPO).

^{19}F -NMR (376.27 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -73.44 (d, $^1J_{\text{FP}} = 712 \text{ Hz}$, $[\text{PF}_6]^-$).

^{31}P -NMR (161.88 MHz, d_2 -DCM):

δ [ppm] = -144.49 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 712 \text{ Hz}$, $[\text{PF}_6]^-$).

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

[M] ⁺	ber.: $m/z = 456.3788$	exp.: $m/z = 456.3788$ (100 %),
[M-H+TEMPO] ⁺	ber.: $m/z = 611.5098$	exp.: $m/z = 611.5098$ (71 %).

5

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 2215–2223, doi: 10.1002/cber.19260590907.
- [2] H. Brown, B. C. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136–1137, doi: 10.1021/jo01360a625.
- [3] A. Suzuki, R. S. Dhillon, *Selective hydroboration and synthetic utility of organoboranes thus obtained*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1986**.
- [4] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571, doi: 10.1021/ja073037t.
- [5] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197, doi: 10.1021/ja0566679.
- [6] M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676–5692, doi: 10.1002/chem.201103965.
- [7] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361, doi: 10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1359::AID-ANIE1359>3.0.CO;2-J; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1415–1417, doi: 10.1002/1521-3757(20020415)114:8<1415::AID-ANGE1415>3.0.CO;2-T.
- [8] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044, doi: 10.1002/anie.200906884; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088, doi: 10.1002/ange.200906884.
- [9] G. Süß-Fink, *Chem. unserer Zeit* **1986**, *20*, 90–100, doi: 10.1002/ciuz.19860200305.
- [10] F. Jones, *J. Chem. Soc., Trans.* **1879**, *35*, 41–42, doi: 10.1039/CT8793500041.
- [11] A. Stock, E. Kuss, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 789–808, doi: 10.1002/cber.19230560404.
- [12] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539–3568, doi: 10.1002/cber.191204503113.
- [13] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785, doi: 10.1021/ja02261a002.
- [14] A. Stock, K. Friederici, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 1959–1971, doi: 10.1002/cber.191304602110.
- [15] N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valence*, Oxford University Press, London, **1929**.
- [16] G. N. Lewis, *J. Chem. Phys.* **1935**, *1*, 17.
- [17] W. Dilthey, *Angew. Chem.* **1921**, *34*, 596.
- [18] A. F. Core, *Chem. Ind.* **1927**, *5*, 642.
- [19] B. V. Nekrasov, *Russ. J. Gen. Chem.* **1940**, *10*, 1156.
- [20] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 614–614, doi: 10.1063/1.1746611.

- [21] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 894–902, doi: 10.1063/1.1747028.
- [22] K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1482–1487, doi: 10.1021/ja01148a022.
- [23] L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3076–3078, doi: 10.1063/1.1696383.
- [24] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1970**, *26*, 196–207, doi: 10.1107/S0567739470000554.
- [25] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1543–1559, doi: 10.1021/ja02231a009.
- [26] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3 ed., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [27] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin Inc., New York, **1963**.
- [28] T. Frängsmyr, S. Forsén, *Nobel Lectures, Chemistry 1971–1980*, World Scientific Publishing Co., Singapore, **1993**.
- [29] R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210–214, doi: 10.1021/ic50095a046.
- [30] T. E. Berry, F. N. Tebbe, M. F. Hawthorne, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 715–720, doi: 10.1016/S0040-4039(01)83970-8.
- [31] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1955–1960, doi: 10.1021/ic50045a027.
- [32] F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1271–1281, doi: 10.1021/ic50053a001.
- [33] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446–452, doi: 10.1021/ar50108a004.
- [34] K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 792–793, doi: 10.1039/C29710000792.
- [35] D. G. Evans, D. Michael, P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 171–191, doi: 10.1016/S0022-328X(82)80012-0.
- [36] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319, doi: 10.1021/ar00105a003.
- [37] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1202–1203, doi: 10.1021/ja00891a040.
- [38] S. Martinengo, G. Gxordano, P. Chini, G. W. Parshall, E. R. Wonchoba, in *Inorganic Syntheses*, **1990**, p. 242.
- [39] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4313–4323, doi: 10.1021/ja003233z.
- [40] E. D. Jemmis, E. G. Jayasree, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 816–824, doi: 10.1021/ar0300266.
- [41] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4324–4330, doi: 10.1021/ja0026962.
- [42] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1053–1057, doi: 10.1021/ic00227a033.
- [43] B. Rušćic, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4576–4581, doi: 10.1063/1.456745.
- [44] P. L. Timms, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1525a–1525a, doi: 10.1039/C1968001525A.
- [45] P. L. Timms, *Dalton Trans.* **1972**, 830–832, doi: 10.1039/DT9720000830.
- [46] W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3225–3229, doi: 10.1021/ja01177a084.

- [47] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35–48, doi: 10.1021/cr00001a003.
- [48] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3573–3574, doi: 10.1021/ja01547a020.
- [49] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123, doi: 10.1021/ar50064a002.
- [50] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298, doi: 10.1021/ja01650a010.
- [51] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368–6371, doi: 10.1021/ja01533a007.
- [52] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583, doi: 10.1002/anie.201208189; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667, doi: 10.1002/ange.201208189.
- [53] W. R. Deever, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5073–5073, doi: 10.1021/ja00995a062.
- [54] W. R. Deever, E. R. Lory, D. M. Ritter, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1263–1267, doi: 10.1021/ic50076a014.
- [55] W. VanDoorne, A. W. Cordes, G. W. Hunt, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1686–1689, doi: 10.1021/ic50125a041.
- [56] R. T. Paine, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 689–691, doi: 10.1021/ic50145a051.
- [57] R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3884–3885, doi: 10.1021/ja00453a081.
- [58] R. K. Hertz, M. L. Denniston, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2673–2674, doi: 10.1021/ic50187a059.
- [59] R. E. DePoy, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1116–1118, doi: 10.1021/ic00279a041.
- [60] L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics* **2008**, *27*, 4443–4454, doi: 10.1021/om8006294.
- [61] T. B. Marder, N. C. Norman, *Topics in Catalysis* **1998**, *5*, 63–73, doi: 10.1023/a:1019145818515.
- [62] T. Ishiyama, N. Miyaura, *The Chemical Record* **2004**, *3*, 271–280, doi: 10.1002/tcr.10068.
- [63] J. Ramírez, V. Lillo, A. M. Segarra, E. Fernández, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 138–151, doi: 10.1016/j.crci.2006.09.019.
- [64] H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, 4717–4725, doi: 10.1039/B707779C.
- [65] S. Alfred, B. Arnold, F. Hans, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 643–657, doi: 10.1002/cber.19250580402.
- [66] T. D. Coyle, J. J. Ritter, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 269–280, doi: 10.1016/S0022-328X(00)93848-8.
- [67] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245, doi: 10.1021/ja01509a009.
- [68] K. Schlüter, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 57–58, doi: 10.1002/anie.198000571; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 64–65, doi: 10.1002/ange.19800920126.
- [69] E. Wiberg, W. Ruschmann, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 1583–1591, doi: 10.1002/cber.19370700725.

- [70] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245–6248, doi: 10.1021/ja01509a010.
- [71] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510, doi: 10.1021/jo00128a024.
- [72] B. M. Graybill, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1062–1063, doi: 10.1021/ja00865a045.
- [73] K. K. Pandey, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2045–2056, doi: 10.1002/ejic.201001200.
- [74] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563, doi: 10.1038/nchem.1379.
- [75] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *28*, 4530–4534, doi: 10.1002/ejic.200700507.
- [76] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616, doi: 10.1002/anie.201104854; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824, doi: 10.1002/ange.201104854.
- [77] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609, doi: 10.1002/chem.201201739.
- [78] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706-707*, 144–145, doi: 10.1016/j.jorganchem.2012.02.004.
- [79] H. Braunschweig, F. Guethlein, L. Mailänder, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14831–14835, doi: 10.1002/chem.201302677.
- [80] K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11449–11451, doi: 10.1021/ja105277u.
- [81] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Horl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244, doi: 10.1002/anie.201309325; *Angew. Chem.* **2014**, *2014*, 3305–3308, doi: 10.1002/ange.201309325.
- [82] D. G. Hall, in *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, **2011**.
- [83] R. Bin, K. Rei, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1279–1292, doi: 10.1002/asia.201701796.
- [84] I. A. I. Mkhallid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931, doi: 10.1021/cr900206p.
- [85] K. Ishihara, in *Lewis Acids in Organic Synthesis* (Ed.: P. D. H. Yamamoto), Wiley-VCH Verlag GmbH **2000**, pp. 89–190.
- [86] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483, doi: 10.1021/cr00039a007.
- [87] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881, doi: 10.1021/ja067961j.
- [88] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1946–1948, doi: 10.1002/anie.200605053; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1990–1992, doi: 10.1002/ange.200605053.
- [89] H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *im Druck*, doi: 10.1002/ejic.201800031.

- [90] M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2474–2475, doi: 10.1002/anie.201000386; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2524–2526, doi: 10.1002/ange.201000386.
- [91] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607, doi: 10.1039/C5CC02316E.
- [92] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115, doi: 10.1126/science.1131914.
- [93] M. Yamashita, K. Nozaki, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 80, **2008**, p. 1187.
- [94] A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 107–110, doi: 10.1016/0022-328X(93)83347-X.
- [95] H. Ito, H. Yamanaka, J.-i. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6821–6825, doi: 10.1016/S0040-4039(00)01161-8.
- [96] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 982–983, doi: 10.1246/cl.2000.982.
- [97] N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4461–4465, doi: 10.1002/anie.201200954; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4537–4541, doi: 10.1002/ange.201200954.
- [98] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500–6503, doi: 10.1021/ja301042u.
- [99] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Prankevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661–10664, doi: 10.1021/jacs.7b06644.
- [100] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610, doi: 10.1002/anie.200801728.
- [101] Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 920–923, doi: 10.1002/anie.201005667; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 950–953, doi: 10.1002/ange.201005667.
- [102] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363, doi: 10.1021/ja00001a054.
- [103] D. P. Curran, A. Solovyev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317, doi: 10.1002/anie.201102717; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500, doi: 10.1002/ange.201102717.
- [104] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nat.* **2014**, *510*, 485, doi: 10.1038/nature13384.
- [105] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreuzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045, doi: 10.1002/cber.19931260913.
- [106] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, *1996*, 2019–2028, doi: 10.1002/jlac.199619961212.
- [107] A. J. Arduengo Iii, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 251–265, doi: 10.1007/s007060070101.
- [108] V. Y. Lee, H. Sugawara, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, doi: 10.1021/jacs.8b03473.

- [109] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613, doi: 10.1126/science.1207573.
- [110] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839, doi: 10.1039/C4CC03497J.
- [111] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088, doi: 10.1002/anie.201105848; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294, doi: 10.1002/ange.201105848.
- [112] J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795–2799, doi: 10.1002/anie.201611899; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2839–2843, doi: 10.1002/ange.201611899.
- [113] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282–10292, doi: 10.1002/anie.201705153; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10416–10426, doi: 10.1002/ange.201705153.
- [114] L. Vondung, N. Frank, M. Fritz, L. Alig, R. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14450–14454, doi: 10.1002/anie.201605838; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14665–14670, doi: 10.1002/ange.201605838.
- [115] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4989–4992, doi: 10.1039/C5CC00555H.
- [116] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592, doi: 10.1002/anie.201303457; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742, doi: 10.1002/ange.201303457.
- [117] R. Boser, L. C. Haufe, M. Freytag, P. G. Jones, G. Horner, R. Frank, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6274–6280, doi: 10.1039/C7SC02238G.
- [118] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653, doi: 10.1002/anie.200801848; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735, doi: 10.1002/ange.200801848.
- [119] A.-F. Pécharman, A. L. Colebatch, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, C. Weetman, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15022, doi: 10.1038/ncomms15022.
- [120] A.-F. Pécharman, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16363–16366, doi: 10.1002/anie.201709902; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16581–16584, doi: 10.1002/ange.201709902.
- [121] M. Hill, M. F. Mahon, A.-F. Pecharman, *Dalton Trans.* **2018**, doi: 10.1039/C8DT01451E.
- [122] H. J. Christian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, doi: 10.1002/anie.201802675; *Angew. Chem.* **2018**, doi: 10.1002/ange.201802675.
- [123] A. J. Ruddy, D. M. C. Ould, P. D. Newman, R. L. Melen, *Dalton Trans.* **2018**, doi: 10.1039/C8DT01168K.
- [124] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896–900, doi: 10.1126/science.aaq1684.
- [125] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717, doi: 10.1021/ja00033a054.

- [126] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082–1083, doi: 10.1002/anie.199210821; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076, doi: 10.1002/ange.19921040828.
- [127] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931–1937, doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(199911)1999:11<1931::AID-EJIC1931>3.0.CO;2-D.
- [128] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413, doi: 10.1021/ja075932i.
- [129] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299, doi: 10.1021/ja800257j.
- [130] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337, doi: 10.1021/ic200675u.
- [131] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988, doi: 10.1021/ja960918j.
- [132] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047, doi: 10.1021/ja208372k.
- [133] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422, doi: 10.1126/science.1221138.
- [134] N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4089–4094, doi: 10.1039/c5sc01504a.
- [135] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937, doi: 10.1021/ja026257+.
- [136] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525, doi: 10.1002/chem.201101915.
- [137] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025, doi: 10.1038/nchem.1778.
- [138] R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1199–1205, doi: 10.1039/c4sc02997f.
- [139] F. A. Perras, W. C. Ewing, T. Dellermann, J. Bohnke, S. Ullrich, T. Schafer, H. Braunschweig, D. L. Bryce, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3378–3382, doi: 10.1039/C5SC00644A.
- [140] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934, doi: 10.1002/anie.201204449; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073, doi: 10.1002/ange.201204449.
- [141] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693, doi: 10.1002/anie.201311110; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801, doi: 10.1002/ange.201311110.
- [142] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362–4366, doi: 10.1002/anie.201408993; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4436–4440, doi: 10.1002/ange.201408993.
- [143] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947–5951, doi: 10.1002/anie.201802117; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6055–6059, doi: 10.1002/ange.201802117.

- [144] M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3997–4007, doi: 10.1021/jo2003488.
- [145] M. Gao, S. B. Thorpe, W. L. Santos, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3478–3481, doi: 10.1021/ol901359n.
- [146] S. B. Thorpe, X. Guo, W. L. Santos, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 424–426, doi: 10.1039/C0CC02270E.
- [147] H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *Chem. Rev.* **1942**, *31*, doi: 10.1021/cr60098a001.
- [148] R. W. Kirk, D. L. Smith, W. Airey, P. L. Timms, *Dalton Trans.* **1972**, 1392–1396, doi: 10.1039/DT9720001392.
- [149] B. Thiele, P. Paetzold, U. Englert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2681–2686, doi: 10.1002/cber.19921251210.
- [150] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290–4291, doi: 10.1021/ic00121a002.
- [151] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *Dalton Trans.* **1997**, 839–846, doi: 10.1039/A607440E.
- [152] Q. Xuan, C. Zhao, Q. Song, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 5140–5144, doi: 10.1039/C7OB00820A.
- [153] R. A. Bowie, O. C. Musgrave, H. R. Goldschmid, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2228–2229, doi: 10.1039/J39700002228.
- [154] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375, doi: 10.1002/chem.19970030308.
- [155] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 47–53, doi: 10.1016/S0022-328X(00)00826-3.
- [156] C. Kleeberg, L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5350–5354, doi: 10.1002/anie.200901879; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5454–5458, doi: 10.1002/ange.200901879.
- [157] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7082–7098, doi: 10.1002/chem.201500235.
- [158] C. Zhu, M. Yamane, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4560–4563, doi: 10.1021/ol302024m.
- [159] Z. Jieming, W. Hai-Hong, Z. Junliang, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 6263–6266, doi: 10.1002/ejoc.201300829.
- [160] C. Borner, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2486–2489, doi: 10.1002/ejic.201402234.
- [161] J. Zheng, Y. Wang, Z. H. Li, H. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5505–5508, doi: 10.1039/C4CC07658C.
- [162] H. Asakawa, K.-H. Lee, K. Furukawa, Z. Lin, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4267–4271, doi: 10.1002/chem.201406609.
- [163] M. Kameda, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2288–2292, doi: 10.1021/ic50210a020.
- [164] M. Shimoi, K. Katoh, H. Tobita, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 814–817, doi: 10.1021/ic00329a048.
- [165] K. Katoh, M. Shimoi, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 670–675, doi: 10.1021/ic00030a028.

- [166] M. Hata, Y. Kawano, M. Shimoi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4482–4483, doi: 10.1021/ic980535h.
- [167] S. A. Snow, M. Shimoi, C. D. Ostler, B. K. Thompson, G. Kodama, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 511–512, doi: 10.1021/ic00173a001.
- [168] M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223, doi: 10.1021/ja974357n.
- [169] C. J. Carrano, M. Tsutsui, *J. Coord. Chem.* **1977**, *7*, 125–130, doi: 10.1080/00958977708073049.
- [170] W. J. Belcher, P. D. W. Boyd, P. J. Brothers, M. J. Liddell, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8416–8417, doi: 10.1021/ja00097a079.
- [171] W. J. Belcher, M. Breede, P. J. Brothers, C. E. F. Rickard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1112–1114, doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980504)37:8<1112::AID-ANIE1112>3.0.CO;2-Q; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1133–1135, doi: 10.1002/(SICI)1521-3757(19980420)110:8<1133::AID-ANGE1133>3.0.CO;2-M.
- [172] A. Weiss, H. Pritzkow, P. J. Brothers, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4182–4184, doi: 10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4182::AID-ANIE4182>3.0.CO;2-F; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4311–4313, doi: 10.1002/1521-3757(20011119)113:22%3C4311::AID-ANGE4311%3E3.0.CO;2-X.
- [173] A. Weiss, M. C. Hodgson, P. D. W. Boyd, W. Siebert, P. J. Brothers, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5982–5993, doi: 10.1002/chem.200700046.
- [174] A. M. Albrett, J. Conradie, P. D. W. Boyd, G. R. Clark, A. Ghosh, P. J. Brothers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2888–2889, doi: 10.1021/ja077785u.
- [175] A. M. Albrett, J. Conradie, A. Ghosh, P. J. Brothers, *Dalton Trans.* **2008**, 4464–4473, doi: 10.1039/B718755F.
- [176] A. M. Albrett, P. D. W. Boyd, G. R. Clark, E. Gonzalez, A. Ghosh, P. J. Brothers, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4032–4034, doi: 10.1039/C002885C.
- [177] P. J. Brothers, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12374–12386, doi: 10.1021/ic2011919.
- [178] A. Ghosh, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3798–3881, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00590.
- [179] M. Flinker, H. Yin, R. W. Juhl, E. Z. Eikeland, J. Overgaard, D. U. Nielsen, T. Skrydstrup, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15910–15915, doi: 10.1002/anie.201709685; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16126–16131, doi: 10.1002/ange.201709685.
- [180] L. L. Cao, D. W. Stephan, *Organometallics* **2017**, *36*, 3163–3170, doi: 10.1021/acs.organomet.7b00522.
- [181] S. Pospiech, S. Brough, M. Bolte, H. W. Lerner, H. F. Bettinger, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5886–5888, doi: 10.1039/c2cc32256k.
- [182] H. C. Johnson, C. L. McMullin, S. D. Pike, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9776–9780, doi: 10.1002/anie.201304382; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9958–9962, doi: 10.1002/ange.201304382.
- [183] É. Rochette, N. Bouchard, J. Légaré Lavergne, C. F. Matta, F.-G. Fontaine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12722–12726, doi: 10.1002/anie.201605645; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12914–12918, doi: 10.1002/ange.201605645.
- [184] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001, doi: 10.1039/B515490A.

- [185] J. L. Bear, Y. Li, B. Han, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1395–1398, doi: 10.1021/ic950956o.
- [186] F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179–184, doi: 10.1016/S0277-5387(97)00210-6.
- [187] F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13280–13281, doi: 10.1021/ja9832313.
- [188] F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Dalton Trans.* **1999**, 3741–3745, doi: 10.1039/A904684D.
- [189] F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1999**, 1427–1428, doi: 10.1039/A904698D.
- [190] R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. P. Donahue, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2581–2584, doi: 10.1021/ic991370v.
- [191] 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, doi: 10.1126/science.1078721.
- [192] M. H. Chisholm, J. Gallucci, C. M. Hadad, J. C. Huffman, P. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16040–16049, doi: 10.1021/ja0301065.
- [193] J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, *Dalton Trans.* **2003**, 1218–1219, doi: 10.1039/B301360J.
- [194] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, C. A. Murillo, A. C. Stowe, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670–672, doi: 10.1021/ic026250t.
- [195] F. A. Cotton, C. A. Murillo, J. H. Reibenspies, D. Villagrán, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8373–8378, doi: 10.1021/ic048946n.
- [196] 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, doi: 10.1021/ic0515709.
- [197] 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, doi: 10.1021/ic062319b.
- [198] S. L. Aeilts, M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1998**, *17*, 3265–3270, doi: 10.1021/om980223m.
- [199] G. Robinson, C. Y. Tang, R. Köppe, A. R. Cowley, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2648–2654, doi: 10.1002/chem.200600807.
- [200] D. Rudolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4952–4961, doi: 10.1002/ejic.201000598.
- [201] O. Ciobanu, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3565–3572, doi: 10.1002/ejic.200700336.
- [202] R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1214–1226, doi: 10.1002/nadc.19900381005.
- [203] O. Ciobanu, S. Leingang, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 322–329, doi: 10.1002/ejic.200700779.
- [204] N. Schulenberg, M. Jäkel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4809–4819, doi: 10.1002/ejic.200900646.

- [205] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 5482–5493, doi: 10.1002/ejic.200800564.
- [206] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210, doi: 10.1002/ejic.201000637.
- [207] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 12514–12527, doi: 10.1002/chem.201402648.
- [208] P. T. Brain, A. J. Downs, P. Maccallum, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. A. Forsyth, *Dalton Trans.* **1991**, 1195–1200, doi: 10.1039/DT9910001195.
- [209] J. Elias, H.-J. Himmel, *unveröffentlichte Ergebnisse*, **2018**.
- [210] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharyya, H. J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9110–9113, doi: 10.1002/anie.200703616; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9270–9273, doi: 10.1002/ange.200703616.
- [211] O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4774–4778, doi: 10.1021/ic8000812.
- [212] O. Ciobanu, A. Fuchs, M. Reinmuth, A. Lebkücher, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 543–550, doi: 10.1002/zaac.200900358.
- [213] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5538–5541, doi: 10.1002/anie.200901842; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5646–5649, doi: 10.1002/ange.200901842.
- [214] N. Schulenberg, H.-J. Himmel, *Dissertation - Synthese und Chemie Guanidinat-stabilisierter Borane*, **2011**.
- [215] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 1029–1034, doi: 10.1038/nchem.1776.
- [216] S. Litters, M. Ganschow, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 5188–5195, doi: 10.1002/ejic.201500861.
- [217] S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4345–4347, doi: 10.1002/anie.201600296.
- [218] S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 4090–4098, doi: 10.1002/ejic.201600629.
- [219] M. Frick, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11645–11648, doi: 10.1002/anie.201706001; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 11804–11807, doi: 10.1002/ange.201706001.
- [220] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10444–10447, doi: 10.1002/anie.201104834; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10628–10631, doi: 10.1002/ange.201104834.
- [221] A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 1209–1216, doi: 10.1002/chem.201705028.
- [222] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5277–5279, doi: 10.1039/C2CC31671D.
- [223] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7395–7409, doi: 10.1002/chem.201300348.
- [224] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 2657–2661, doi: 10.1002/ejic.201100372.

- [225] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 2009–2017, doi: 10.1039/C7DT04433J.
- [226] H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1963–1972, doi: 10.1002/cber.19911240913.
- [227] R. A. Oliveira, R. O. Silva, G. A. Molander, P. H. Menezes, *Magn. Reson. Chem.* **2009**, 47, 873–878, doi: 10.1002/mrc.2467.
- [228] F. Bloch, *Phys. Rev.* **1946**, 70, 460–474, doi: 10.1103/PhysRev.70.460.
- [229] H. Bayer, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **1951**, 130, 227–238, doi: 10.1007/bf01337696.
- [230] N. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier Science, **2012**.
- [231] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, D. L. Bryce, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, **2014**.
- [232] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, A. J. Scott, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5289–5293, doi: 10.1021/ic9804317.
- [233] T. Onak, *Organoborane Chemistry*, 1 ed., Academic Press Inc., New York, **1975**.
- [234] K. Dziubek, M. Podsiadło, A. Katrusiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12620–12621, doi: 10.1021/ja074885r.
- [235] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7813–7821, doi: 10.1002/chem.200800244.
- [236] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition*, CRC Press, **2016**.
- [237] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2012**.
- [238] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179, doi: 10.1021/om100106e.
- [239] D. Kummer, S. H. Abdel Halim, W. Kuhs, G. Mattern, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 51–65, doi: 10.1016/0022-328X(93)80034-9.
- [240] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [241] R. G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1922–1924, doi: 10.1021/ja983494x.
- [242] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512–7516, doi: 10.1021/ja00364a005.
- [243] P. Jaramillo, P. Pérez, R. Contreras, W. Tiznado, P. Fuentealba, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 8181–8187, doi: 10.1021/jp057351q.
- [244] A. Jupp, T. Johnstone, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2018**, doi: 10.1039/C8DT01699B.
- [245] C. G. Swain, C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 141–147, doi: 10.1021/ja01097a041.
- [246] P. Jaramillo, P. Pérez, P. Fuentealba, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, 20, 1050–1057, doi: 10.1002/poc.1251.
- [247] E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1127–1136, doi: 10.1002/chem.200500639.
- [248] V. M. Vlasov, I. A. Os'kina, *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1705–1718, doi: 10.1023/a:1022599109780.

- [249] R. Schaeffer, Q. Johnson, J. Kane, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7614–7615, doi: 10.1021/ja00729a033.
- [250] A. Wagner, H.-J. Himmel, *J. Chem. Inf. Model.* **2017**, *57*, 428–438, doi: 10.1021/acs.jcim.6b00516.
- [251] L. R. Domingo, P. Perez, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7168–7175, doi: 10.1039/C1OB05856H.
- [252] S. Pratihari, S. Roy, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4957–4963, doi: 10.1021/jo100425a.
- [253] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57–64, doi: 10.1021/ar50038a003.
- [254] K. L. Mittal, H. R. Anderson, *Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology*, Taylor & Francis, **1991**.
- [255] H. J. Soscún Machado, A. Hinchliffe, *J. Mol. Struct.* **1995**, *339*, 255–258, doi: 10.1016/0166-1280(94)04108-5.
- [256] Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1587–1589, doi: 10.1246/cl.140507.
- [257] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104–113, doi: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2.
- [258] R. L. DeKock, M. R. Barbachyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6516–6519, doi: 10.1021/ja00516a006.
- [259] P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, *J. Mol. Struct.* **2008**, *865*, 68–72, doi: 10.1016/j.theochem.2008.06.022.
- [260] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578–8590, doi: 10.1002/chem.201406597.
- [261] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5708–5711, doi: 10.1021/ja00279a008.
- [262] S. Arulmozhiraja, P. Kolandaivel, *Mol. Phys.* **1997**, *90*, 55–62, doi: 10.1080/002689797172868.
- [263] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928, doi: 10.1021/cr00005a013.
- [264] I. Alkorta, L. Barrios, I. Rozas, J. Elguero, *J. Mol. Struct.* **2000**, *496*, 131–137, doi: 10.1016/S0166-1280(99)00177-3.
- [265] N. Castillo, K. N. Robertson, S. C. Choi, R. J. Boyd, O. Knop, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 367–379, doi: 10.1002/jcc.20795.
- [266] G. V. Gibbs, K. M. Rosso, D. F. Cox, J. Boisen, M. B., *Phys. Chem. Miner.* **2003**, *30*, 317–320, doi: 10.1007/s00269-003-0316-4.
- [267] P. L. A. Popelier, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 169–189, doi: 10.1016/S0010-8545(99)00189-7.
- [268] M. F. Zalazar, N. M. Peruchena, *J. Phys. Org. Chem.* **2014**, *27*, 327–335, doi: 10.1002/poc.3260.
- [269] D. Kratzert, D. Leusser, J. J. Holstein, B. Dittrich, K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4478–4482, doi: 10.1002/anie.201209906; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4574–4578, doi: 10.1002/ange.201209906.
- [270] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6788–6795, doi: 10.1021/ja00310a007.

- [271] R. F. W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943–1960, doi: 10.1063/1.446956.
- [272] P. S. v. Kumar, V. Raghavendra, V. Subramanian, *J. Chem. Sci.* **2016**, *128*, 1527–1536, doi: 10.1007/s12039-016-1172-3.
- [273] P. Macchi, L. Garlaschelli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14173–14184, doi: 10.1021/ja026186e.
- [274] P. W. Ayers, C. Morell, F. De Proft, P. Geerlings, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8240–8247, doi: 10.1002/chem.200700365.
- [275] N. Otero, M. Mandado, R. A. Mosquera, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 234108, doi: 10.1063/1.2741263.
- [276] A. Cerda-Monje, R. Ormazábal-Toledo, C. Cárdenas, P. Fuentealba, R. Contreras, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3696–3701, doi: 10.1021/jp5009994.
- [277] J. I. Martínez-Araya, *J. Math. Chem.* **2015**, *53*, 451–465, doi: 10.1007/s10910-014-0437-7.
- [278] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 205–212, doi: 10.1021/jp046577a.
- [279] V. Tognetti, C. Morell, P. W. Ayers, L. Joubert, H. Chermette, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14465–14475, doi: 10.1039/C3CP51169C.
- [280] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1504–1518, doi: 10.1002/jcc.540141213.
- [281] F. De Proft, C. Van Alsenoy, A. Peeters, W. Langenaeker, P. Geerlings, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1198–1209, doi: 10.1002/jcc.10067.
- [282] O. Ciobanu, H.-J. Himmel, *Dissertation - Synthesis and Characterization of New Binuclear Boron Compounds with Bridging Guanidinate Ligands*, **2009**.
- [283] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441, doi: 10.1002/anie.201409800; *Angew. Chem.* **127**, *2015*, 6498–6541, doi: 10.1002/ange.201409800.
- [284] F. A. Carey, *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, Springer US, **2012**.
- [285] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090, doi: 10.1002/anie.200300620; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142, doi: 10.1002/ange.200300620.
- [286] A. Hinz, R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 1641–1650, doi: 10.1007/s11224-015-0638-0.
- [287] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910, doi: 10.1021/cr940053x.
- [288] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697–699, doi: 10.1002/ange.19580702206.
- [289] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351–8354, doi: 10.1021/jo101589h.
- [290] ChemBioDraw V14.0.0.117 **2014**, PerkinElmer (1998–2014), www.perkinelmer.com/ChemDraw.
- [291] N. G. Connelly, T. Damhus, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **2005**.
- [292] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **2013**.

- [293] ACD/NMR Processor Academic Edition V12.01 **2010**, Advanced Chemistry Development, Inc. (1997–2010).
- [294] L. Patiny, A. Borel, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 1223–1228, doi: 10.1021/ci300563h.
- [295] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8, doi: 10.1107/S2053229614024218.
- [296] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122, doi: 10.1107/S0108767307043930.
- [297] L. Zsolnai, G. Huttner, XPMA **1994**, University of Heidelberg, <http://www.iucr.org/sincri-s-top/logiciel/xpma/xpzor.html>.
- [298] F. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 380–388, doi: 10.1107/S0108768102003890.
- [299] K. Brandenburg, Diamond V3.2f **2010**, Crystal Impact GbR (1997–2010), <http://www.crystalimpact.com/diamond/>.
- [300] TURBOMOLE V7.1 **2017**, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007.
- [301] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 283–290, doi: 10.1016/0009-2614(95)00621-A.
- [302] A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [303] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1986**, *33*, 8822–8824, doi: 10.1103/PhysRevB.34.7406.
- [304] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [305] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104, doi: 10.1063/1.3382344.
- [306] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577, doi: 10.1063/1.463096.
- [307] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152, doi: 10.1016/S0009-2614(98)00862-8.
- [308] F. Biegler-König, J. Schönbohm, AIM2000 V2.04
- [309] G. t. Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. v. Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967, doi: 10.1002/jcc.1056.
- [310] Amsterdam Density Functional (ADF) V2016.106 **2016**, Software for Chemistry & Materials (1995–2018).
- [311] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView V5.0.9 **2008**, Gaussian Inc. (2000–2008).
- [312] G. A. Andrienko, ChemCraft V1.8 <http://www.chemcraftprog.com>.
- [313] G. Knizia, IBOView V20150427 **2015**, <http://www.iboview.org/>.
- [314] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843, doi: 10.1021/ct400687b.
- [315] J. R. Shapley, *Inorganic Synthesis, Vol. 34*, Wiley-Interscience, New Jersey, **2004**.

A

ANHÄNGE

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und Symbole erläutert, sowie die ausführlichen Messdaten der röntgenkristallographisch vermessenen Strukturen angegeben. Des Weiteren werden die synthetisierten Verbindungen aufgeführt und deren spektroskopische und strukturelle Parameter tabellarisch zusammengefasst.

Inhalt des Kapitels

A.1 Abkürzungsverzeichnis	170
A.2 Symbolverzeichnis	171
A.3 Verbindungsverzeichnis	172
A.4 Kristallstrukturdaten	174
A.5 Spektroskopische Daten	177
A.6 Strukturelle Parameter	178

A.1 Abkürzungsverzeichnis

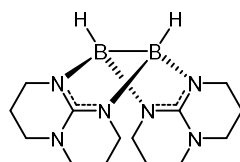
Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	Htbn	1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en
abs.	Absolut	Htbo	1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en
Äq.	Äquivalent(e)	Htbu	1,5,6-Triazabicyclo[3.5.0]undec-5-en
äq.	äquatorial	<i>i</i> -(Al)	<i>iso</i> - (Alkylketten vorangestellt)
AIM	<i>Atoms In Molecules</i>	<i>i</i> -(Ar)	<i>ipso</i> - (Aromaten vorangestellt)
asym.	Asymmetrisch	Ibn	1,3-Dibenzylimidazol-2-yliden
ax.	axial	IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee-Yang-Parr	IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
ber.	berechnet	IR	Infrarot (~780 nm bis 1 mm)
BP86	Becke88-Perdew86	lok.	Lokal
Bu	Butyl-Gruppe	M	Molekül
bzw.	beziehungsweise	<i>m</i> -	<i>meta</i> -
ca.	circa	Me	Methyl-Gruppe
CAAC	Cyclo(alkyl)(amino)carben	Mes	1,3,5-Trimethylbenzyl-Gruppe
cat	Catechol (O ₂ C ₆ H ₄)	Mpind	1,1,7,7-Tetramethyl-3,3,5,5-tetra-propyl- <i>s</i> -hydrindacen-4-yl-Gruppe
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>	<i>n</i> -	<i>n</i> - (lineare Alkylkette)
Cy	Cyclohexyl-Gruppe	neop	Neopentylglykolat (OCH ₂ CMe ₂ CH ₂ O)
cod	Cyclooctadienyl-Gruppe	NHC	N-heterozyklische Carbene
D3	Dispersionskorrektur DFT-D3	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
DCM	Dichlormethan	<i>p</i> -	<i>para</i> -
DFT	Dichtefunktionaltheorie	pin	Pinakolat (OCMe ₂ CMe ₂ O)
Dip	2,6-Di(<i>iso</i> -propyl)phenyl-Gruppe	Ph	Phenyl-Gruppe
dmpm	bis(dimethylphosphin)methan	ppm	<i>parts per million</i> (10 ⁻⁶ , Anteile pro Million)
DMSO	Dimethylsulfoxid	Pr	Propyl-Gruppe
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl-Gruppe	rel.	Relativ
EI	<i>Electron Ionisation</i>	RMSD	<i>Root-Mean-Square Deviation</i> (Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung)
ESI	<i>Electrospray Ionisation</i>	sym.	symmetrisch
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)	SIMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-Dihydroimidazol-2-yliden-Gruppe
Et	Ethyl-Gruppe	SV(P)	<i>Split Valence Polarization</i>
exp.	experimentell	<i>t</i> -	<i>tertiär</i> -
Hal	Halogenid-Gruppe	THF	Tetrahydrofuran
hpp	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- α]pyrimidinat	Tf	Trifluormethansulfonat-Gruppe
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>	TMS	Tetramethylsilan
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Höchstes besetztes Molekülorbital)	Trt	Triphenylmethyl-Gruppe
HR	<i>High Resolution</i> (hochaufgelöst)	ttp	Tetra(<i>p</i> -tolyl)porphyrin
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>	TZVPP	<i>Triple-Zeta Valence double-polarization</i>
Htbd	1,4,6-Triazabicyclo[3.5.0]dec-4-en	Verb.	Verbindung

A.2 Symbolverzeichnis

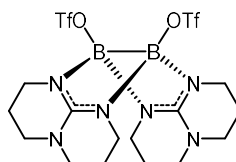
Symbol	Bezeichnung	Einheit	Bezeichnung
α	Winkel	°	Grad
d	Bindungsabstand	Å	Ångström
D^0	Standardbindungsdissoziationsenthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
δ	Chemische Verschiebung im NMR	ppm	parts per million
$f_B^-(q)$	Fukui-Minus-Funktion der Mulliken-Ladung	e	Elementarladung
$f_{B-B}^-(\rho)$	Fukui-Minus-Funktion der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der B–B-Bindung	$e\cdot\text{Å}^{-3}$	Elementarladung pro Kubik-Ångström
E_{HOMO}	HOMO-Orbitalenergie	eV	Elektronenvolt
G^0	Standard Gibbs-Energie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
$G(\rho)$	Lagrange kinetische Energie	$e\cdot\text{Å}^{-3}$	Elementarladung pro Kubik-Ångström
I	Kernspin	-	-
I_X	Xte adiabatische Gasphasen-Ionisationsenergie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
${}^nJ_{AB}$	Kopplungskonstante	Hz	Hertz
k	Geschwindigkeitskonstante	$(\text{l/mol})^{n-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Abhängig von Reaktionsordnung n
$L(\rho)$	Laplace-Operator der Elektronendichte $L(\rho) = -\frac{1}{4}\nabla^2(\rho_{B-B})$	au	Atomare Einheit
μ	Chemisches Potential	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
η	Härte nach Pearson	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
PA	Protonenaffinität	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
q	Elektrische Ladung	e	Elementarladung
ρ	Elektronendichte	$e\cdot\text{Å}^{-3}$	Elementarladung pro Kubik-Ångström
t	Zeit	min h d	Minute(n) Stunde(n) Tag(e)
T	Temperatur	K °C	Kelvin Grad Celsius
V	Volumen	ml μl	Milliliter Mikroliter
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl im IR	cm^{-1}	Schwingungen pro Zentimeter

A.3 Verbindungsverzeichnis

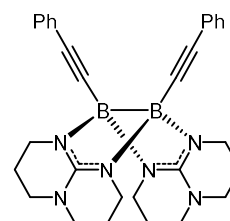
Neutrale, symmetrische Diboran(4)-Verbindungen



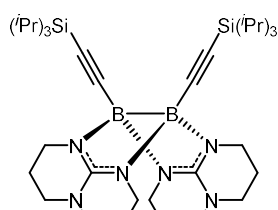
$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$
300.02 g·mol⁻¹



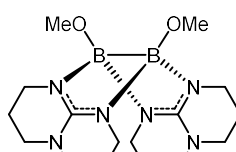
$[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$
596.13 g·mol⁻¹



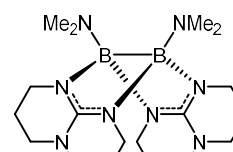
$[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$
500.26 g·mol⁻¹



$[(\text{iPr})_3\text{SiB}(\mu\text{-hpp})_2]$
660.76 g·mol⁻¹

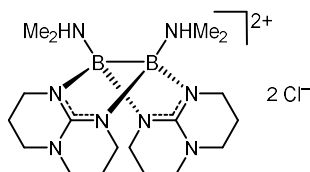


$[(\text{MeO})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$
360.08 g·mol⁻¹

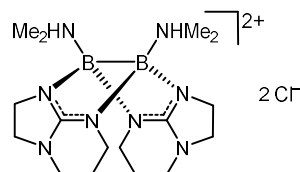


$[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$
386.16 g·mol⁻¹

Kationische, symmetrische Diboran(4)-Verbindungen

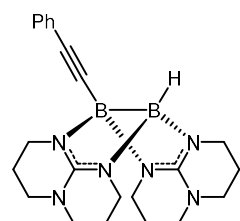


$\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]\text{Cl}_2\}$
458.28 g·mol⁻¹



$\{[(\text{Me}_2\text{HN})\text{B}(\mu\text{-tbn})_2]\text{Cl}_2\}^{xx}$
430.25 g·mol⁻¹

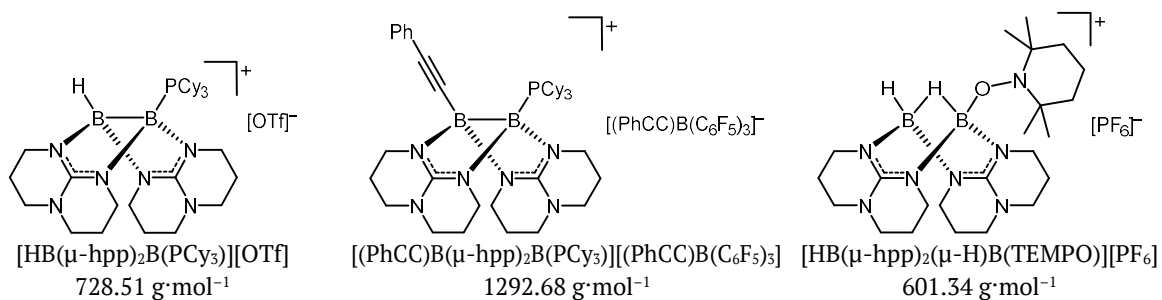
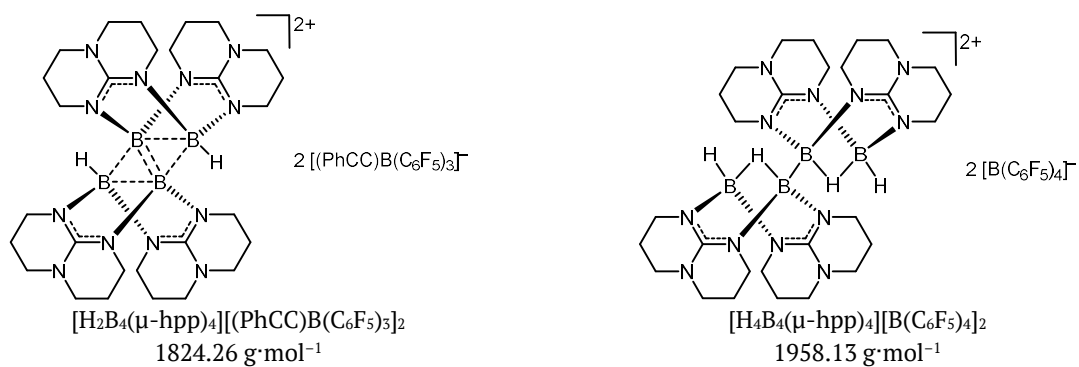
Neutrale, asymmetrische Diboran(4)-Verbindungen



$[(\text{PhCC})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}]$
400.14 g·mol⁻¹

^{xx} In der Strukturformel ist das Isomer mit äquivalenten Boratomen gezeigt, es gibt zusätzlich noch das Isomer mit zwei Fünfringen an einem und zwei Sechsringen am anderen Boratom.

Kationische, asymmetrische Diboran(4)-Verbindungen

Kationische B_4 -Verbindungen

A.4 Kristallstrukturdaten

Verbindung	[(PhCC)B(μ -hpp)] ₂ ·2CH ₂ Cl ₂	[((¹ Pr) ₅ SiCC)B(μ -hpp)] ₂
Ansatznummer	jh324a	jh356a
CCDC-Nr.	1585620	-
SHELXT-Version	SHELXL-2016/6	SHELXL-2016/6
Summenformel	C ₅₂ H ₃₈ B ₂ Cl ₄ N ₆	C _{57.50} H _{69.75} B ₂ N ₆ O _{0.38} Si ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	669.10	688.54
Messtemperatur / K	120	120
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a / Å	8.710(2)	15.046(3)
b / Å	12.033(2)	20.895(4)
c / Å	19.074(4)	28.002(6)
α / °	93.53(3)	90
β / °	99.26(3)	96.50(3)
γ / °	110.89(3)	90
Zellvolumen V / Å ³	1827.9(7)	8747(3)
Formeleinheit pro Zelle	2	8
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.217	1.046
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.354	0.113
F_{000}	700	3022
Kristalldimension / mm ³	0.30 x 0.25 x 0.07	0.50 x 0.20 x 0.15
Kristallform	Plättchen	Nadeln
Kristallfarbe	Farblos	Farblos
Messbereich θ / °	1.1 bis 30.0	2.1 bis 27.5
Indexbereich	-10 < h < 11 -15 < k < 15 -24 < l < 24	-19 < h < 19 -27 < k < 27 -36 < l < 36
Gemessene Reflexe	15250	145794
Unabhängige Reflexe	8279 [$R_{\text{int}} = 0.0541$]	19997 [$R_{\text{int}} = 0.3002$]
Daten Restriktionen Parameter	8279 0 397	19997 0 900
Anpassungsgüte F^2	1.030	1.041
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0634$ $wR_2 = 0.1340$	$R_1 = 0.1048$ $wR_2 = 0.2192$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1295$ $wR_2 = 0.1563$	$R_1 = 0.2817$ $wR_2 = 0.2892$
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.697 und -0.503	0.566 und -0.279

Verbindung	[(MeO)B(μ -hpp)] ₂	[(Me ₂ N)B(μ -hpp)] ₂
Ansatznummer	jh367	jh124
CCDC-Nr.	1585618	1585621
SHELXT-Version	SHELXL-2017/1	
Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ B ₂ N ₆ O ₂	C ₁₈ H ₃₆ B ₂ N ₈
Molmasse / g·mol ⁻¹	360.08	386.17
Messtemperatur / K	120	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	8.361(17)	13.837(3)
<i>b</i> / Å	9.2410(18)	9.539(2)
<i>c</i> / Å	23.393(5)	15.937(3)
α / °	90	90
β / °	90.30(3)	96.01(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	1807.4(6)	2092.0(7)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.323	1.226
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.088	0.076
<i>F</i> ₀₀₀	776	840
Kristalldimension / mm ³	0.50 x 0.50 x 0.50	0.40 x 0.40 x 0.30
Kristallform	Würfel	Würfel
Kristallfarbe	Farblos	Farblos
Messbereich θ / °	1 bis 26	1 bis 26
Indexbereich	-11 < <i>h</i> < 11 -13 < <i>k</i> < 13 -32 < <i>l</i> < 32	-17 < <i>h</i> < 18 -11 < <i>k</i> < 12 -20 < <i>l</i> < 20
Gemessene Reflexe	10003	9330
Unabhängige Reflexe	5281 [<i>R</i> _{int} = 0.0186]	4811 [<i>R</i> _{int} = 0.0381]
Daten Restriktionen Parameter	5281 0 247	4811 0 257
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.038	1.031
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0651 <i>wR</i> ₂ = 0.1397	<i>R</i> ₁ = 0.0546 <i>wR</i> ₂ = 0.1249
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0509 <i>wR</i> ₂ = 0.1516	<i>R</i> ₁ = 0.0944 <i>wR</i> ₂ = 0.1423
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.839 und -0.384	0.356 und -0.214

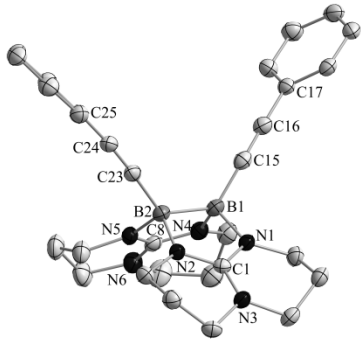
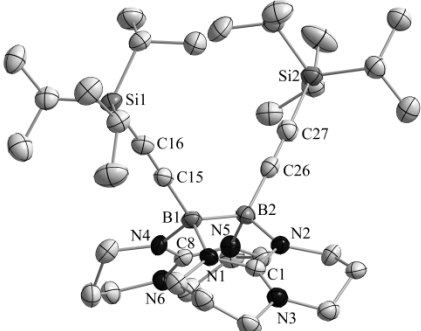
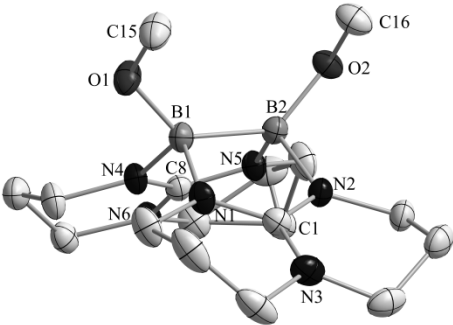
Verbindung	$[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)]_2[\text{OTf}]$
Ansatznummer	jh379a	jh371b
CCDC-Nr.	-	-
SHELXT-Version	SHELXL-2017/1	SHELXL-2016/6
Summenformel	$\text{C}_{19.50}\text{H}_{14}\text{B}_{1.50}\text{ClF}_{10}\text{N}_5$	$\text{C}_{33}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_3\text{PS}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	532.00	728.50
Messtemperatur / K	120	120
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a / Å	12.320(3)	9.830(2)
b / Å	13.060(3)	15.821(3)
c / Å	15.330(3)	23.472(5)
α / °	107.33(3)	90
β / °	105.05(3)	91.87(3)
γ / °	106.46(3)	90
Zellvolumen V / Å ³	2092.6(9)	3648.4(13)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.689	1.326
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.286	0.191
F_{000}	1066	1560
Kristalldimension / mm^3	0.40 x 0.35 x 0.35	0.20 x 0.20 x 0.10
Kristallform	Würfel	Unregelmäßig
Kristallfarbe	Farblos	Farblos
Messbereich θ / °	1.0 bis 27.0	1.0 bis 26.0
Indexbereich	-17 < h < 17 -18 < k < 18 -21 < l < 21	-12 < h < 12 -20 < k < 20 -30 < l < 30
Gemessene Reflexe	36767	51870
Unabhängige Reflexe	12136 [$R_{\text{int}} = 0.0353$]	8373 [$R_{\text{int}} = 0.1522$]
Daten Restriktionen Parameter	12136 0 639	8373 0 442
Anpassungsgüte F^2	1.019	1.083
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0490$ $wR_2 = 0.1299$	$R_1 = 0.1166$ $wR_2 = 0.3196$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0636$ $wR_2 = 0.1395$	$R_1 = 0.1736$ $wR_2 = 0.3562$
Max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.063 bis -0.547	0.192 bis -0.779

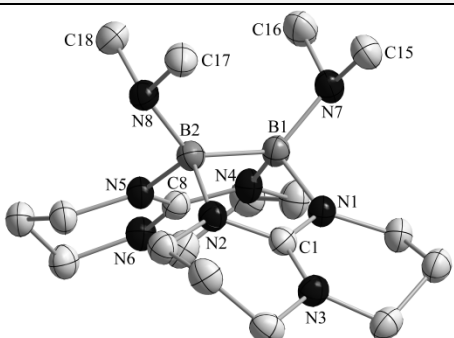
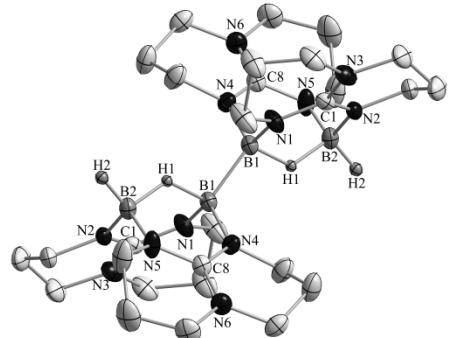
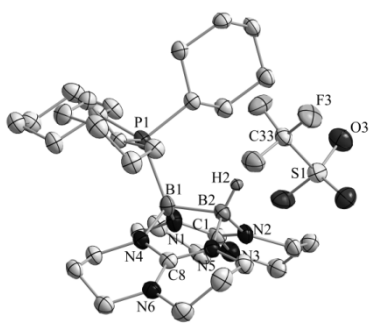
A.5 Spektroskopische Daten

Verbindung	$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$ d ₂ -DCM	$\delta(^{11}\text{B})$ d ₂ -DCM	$\delta(^{19}\text{F})$ d ₂ -DCM	$\delta(^{31}\text{P})$ d ₂ -DCM
B ₂ Cl ₂ (NMe ₂) ₂	-	37.46	-	-
[HB(μ-hpp)] ₂	2.18	-2.39	-	-
[H ₃ B ₂ (μ-hpp) ₂] ⁺	3.34 1.68	-1.21	-	-
[H ₂ B(hppH) ₂] ⁺	2.47	-10.96	-	-
[(TfO)B(μ-hpp)] ₂	-	4.66	-77.85	-
[(PhCC)B(μ-hpp)] ₂	-	-5.50	-	-
[((ⁱ Pr) ₃ SiCC)B(μ-hpp)] ₂	-	-5.95	-	-
[ClB(μ-hpp)] ₂	-	3.64	-	-
[ⁿ BuB(μ-hpp)] ₂	-	-1.39	-	-
[(MeO)B(μ-hpp)] ₂	-	3.35	-	-
[(HO)B(μ-hpp)] ₂	-	1.38 ^{xxi}	-	-
[(Me ₂ N)B(μ-hpp)] ₂	-	1.56	-	-
{[(Me ₂ HN)B(μ-hpp)] ₂ }Cl ₂	-	1.33	-	-
{[(Me ₂ HN)B(μ-tbn)] ₂ }Cl ₂	-	6.17 (b) 2.87 (a) -0.56 (b)	-	-
[HB(μ-hpp) ₂ B(PCy ₃)] [HB(C ₆ F ₅) ₃]	3.63 2.26	-2.48 -25.47	-133.95 -164.80 -167.67	5.66
[HB(μ-hpp) ₂ B(CCPh)] [HB(C ₆ F ₅) ₃]	3.63 2.02	-5.52 -7.82 -25.47	-133.90 -164.78 -167.64	-
[H ₂ B ₄ (μ-hpp) ₄] [HB(C ₆ F ₅) ₃] ₂	3.63 2.89	17.59 -8.78	-	-
[(PhCC)B(μ-hpp) ₂ B(PCy ₃)] [(PhCC)B(C ₆ F ₅) ₃]	-	-2.67 -4.21 -20.90	-132.61 -163.83 -167.33	4.98

^{xxi} Das ¹¹B-NMR-Spektrum wurde nur in d₈-THF aufgenommen.

A.6 Strukturelle Parameter

Molekülstruktur	Strukturparameter																
 <p>[(PhCC)B(μ-hpp)]₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B} [Å]</td> <td>B1–B2 1.767(5)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-C} [Å]</td> <td>B1–C15 1.581(4), B2–C23 1.578(6)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N} [Å]</td> <td>B1–N1 1.564(4), B1–N4 1.566(4), B2–N2 1.564(4), B2–N5 1.572(4)</td> </tr> <tr> <td>d_{N-C} [Å]</td> <td>N1–C1 1.339(3), N2–C1 1.334(4), N3–C1 1.356(4)</td> </tr> <tr> <td>d_{C-C} [Å]</td> <td>C15–C16 1.211(4), C16–C17 1.438(4)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{N-B-N} [°]</td> <td>N1–B1–N4 111.6(2), N2–B2–N5 111.2(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{B-B-C} [°]</td> <td>B1–B2–C23 128.0(3), B2–B1–C15 127.7(3)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{C-B-B-C}$ [°]</td> <td>C15–B1–B2–C23 7.1(5)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.767(5)	d_{B-C} [Å]	B1–C15 1.581(4), B2–C23 1.578(6)	d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.564(4), B1–N4 1.566(4), B2–N2 1.564(4), B2–N5 1.572(4)	d_{N-C} [Å]	N1–C1 1.339(3), N2–C1 1.334(4), N3–C1 1.356(4)	d_{C-C} [Å]	C15–C16 1.211(4), C16–C17 1.438(4)	\angle_{N-B-N} [°]	N1–B1–N4 111.6(2), N2–B2–N5 111.2(2)	\angle_{B-B-C} [°]	B1–B2–C23 128.0(3), B2–B1–C15 127.7(3)	$\angle_{C-B-B-C}$ [°]	C15–B1–B2–C23 7.1(5)
d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.767(5)																
d_{B-C} [Å]	B1–C15 1.581(4), B2–C23 1.578(6)																
d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.564(4), B1–N4 1.566(4), B2–N2 1.564(4), B2–N5 1.572(4)																
d_{N-C} [Å]	N1–C1 1.339(3), N2–C1 1.334(4), N3–C1 1.356(4)																
d_{C-C} [Å]	C15–C16 1.211(4), C16–C17 1.438(4)																
\angle_{N-B-N} [°]	N1–B1–N4 111.6(2), N2–B2–N5 111.2(2)																
\angle_{B-B-C} [°]	B1–B2–C23 128.0(3), B2–B1–C15 127.7(3)																
$\angle_{C-B-B-C}$ [°]	C15–B1–B2–C23 7.1(5)																
 <p>[(ⁱPr)₅SiCC)B(μ-hpp)]₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B} [Å]</td> <td>B1–B2 1.742(8)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-C} [Å]</td> <td>B1–C15 1.591(9), B2–C26 1.560(8)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N} [Å]</td> <td>B1–N1 1.573(7), B1–N4 1.551(7), B2–N2 1.581(7), B2–N5 1.589(7)</td> </tr> <tr> <td>d_{N-C} [Å]</td> <td>N1–C1 1.321(6), N2–C1 1.332(7), N3–C1 1.348(5)</td> </tr> <tr> <td>d_{C-X} [Å]</td> <td>C15–C16 1.224(8), C16–Si1 1.811(6)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{N-B-N} [°]</td> <td>N1–B1–N4 110.6(4), N2–B2–N5 110.3(4)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{B-B-C} [°]</td> <td>C15–B1–B2 126.5(5), C26–B2–B1 126.9(5)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{C-B-B-C}$ [°]</td> <td>C15–B1–B2–C26 15.1(9)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.742(8)	d_{B-C} [Å]	B1–C15 1.591(9), B2–C26 1.560(8)	d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.573(7), B1–N4 1.551(7), B2–N2 1.581(7), B2–N5 1.589(7)	d_{N-C} [Å]	N1–C1 1.321(6), N2–C1 1.332(7), N3–C1 1.348(5)	d_{C-X} [Å]	C15–C16 1.224(8), C16–Si1 1.811(6)	\angle_{N-B-N} [°]	N1–B1–N4 110.6(4), N2–B2–N5 110.3(4)	\angle_{B-B-C} [°]	C15–B1–B2 126.5(5), C26–B2–B1 126.9(5)	$\angle_{C-B-B-C}$ [°]	C15–B1–B2–C26 15.1(9)
d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.742(8)																
d_{B-C} [Å]	B1–C15 1.591(9), B2–C26 1.560(8)																
d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.573(7), B1–N4 1.551(7), B2–N2 1.581(7), B2–N5 1.589(7)																
d_{N-C} [Å]	N1–C1 1.321(6), N2–C1 1.332(7), N3–C1 1.348(5)																
d_{C-X} [Å]	C15–C16 1.224(8), C16–Si1 1.811(6)																
\angle_{N-B-N} [°]	N1–B1–N4 110.6(4), N2–B2–N5 110.3(4)																
\angle_{B-B-C} [°]	C15–B1–B2 126.5(5), C26–B2–B1 126.9(5)																
$\angle_{C-B-B-C}$ [°]	C15–B1–B2–C26 15.1(9)																
 <p>[(MeO)B(μ-hpp)]₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B} [Å]</td> <td>B1–B2 1.773(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-O} [Å]</td> <td>B1–O1 1.463(2), B2–O2 1.465(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N} [Å]</td> <td>B1–N1 1.587(2), B1–N4 1.560(2), B2–N2 1.594(2), B2–N5 1.563(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{N-C} [Å]</td> <td>N1–C1 1.336(2), N2–C1 1.337(2), N3–C1 1.363(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{O-C} [Å]</td> <td>O1–C15 1.402(2), O2–C16 1.400(2)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{N-B-N} [°]</td> <td>N1–B1–N4 110.8(1), N2–B2–N5 111.4(1)</td> </tr> <tr> <td>\angle_{B-B-O} [°]</td> <td>B1–B2–O2 133.6(1), B2–B1–O1 132.4(1)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{O-B-B-O}$ [°]</td> <td>O1–B1–B2–O2 3.4(2)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.773(2)	d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.463(2), B2–O2 1.465(2)	d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.587(2), B1–N4 1.560(2), B2–N2 1.594(2), B2–N5 1.563(2)	d_{N-C} [Å]	N1–C1 1.336(2), N2–C1 1.337(2), N3–C1 1.363(2)	d_{O-C} [Å]	O1–C15 1.402(2), O2–C16 1.400(2)	\angle_{N-B-N} [°]	N1–B1–N4 110.8(1), N2–B2–N5 111.4(1)	\angle_{B-B-O} [°]	B1–B2–O2 133.6(1), B2–B1–O1 132.4(1)	$\angle_{O-B-B-O}$ [°]	O1–B1–B2–O2 3.4(2)
d_{B-B} [Å]	B1–B2 1.773(2)																
d_{B-O} [Å]	B1–O1 1.463(2), B2–O2 1.465(2)																
d_{B-N} [Å]	B1–N1 1.587(2), B1–N4 1.560(2), B2–N2 1.594(2), B2–N5 1.563(2)																
d_{N-C} [Å]	N1–C1 1.336(2), N2–C1 1.337(2), N3–C1 1.363(2)																
d_{O-C} [Å]	O1–C15 1.402(2), O2–C16 1.400(2)																
\angle_{N-B-N} [°]	N1–B1–N4 110.8(1), N2–B2–N5 111.4(1)																
\angle_{B-B-O} [°]	B1–B2–O2 133.6(1), B2–B1–O1 132.4(1)																
$\angle_{O-B-B-O}$ [°]	O1–B1–B2–O2 3.4(2)																

Molekülstruktur	Strukturparameter														
 <p>$[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$</p>	<table border="1"> <tr> <td>$d_{\text{B-B}}$ [Å]</td> <td>B1–B2 1.766(3)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{B-N}}$ [Å]</td> <td>B1–N1 1.586(3), B1–N4 1.589(2), B1–N7 1.534(2), B2–N2 1.577(3), B2–N5 1.574(2), B2–N8 1.536(2)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{N-C}}$ [Å]</td> <td>N1–C1 1.345(2), N2–C1 1.337(2), N3–C1 1.355(2), N7–C15 1.448(3), N7–C16 1.445(3)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{N-B-N}}$ [°]</td> <td>N1–B1–N4 110.3(1), N2–B2–N5 109.8(1)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B-B-N}}$ [°]</td> <td>N7–B1–B2 132.9(2), N8–B2–B1 131.7(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{N-B-B-N}}$ [°]</td> <td>N7–B1–B2–N8 1.0(3)</td> </tr> </table>	$d_{\text{B-B}}$ [Å]	B1–B2 1.766(3)	$d_{\text{B-N}}$ [Å]	B1–N1 1.586(3), B1–N4 1.589(2), B1–N7 1.534(2), B2–N2 1.577(3), B2–N5 1.574(2), B2–N8 1.536(2)	$d_{\text{N-C}}$ [Å]	N1–C1 1.345(2), N2–C1 1.337(2), N3–C1 1.355(2), N7–C15 1.448(3), N7–C16 1.445(3)	$\angle_{\text{N-B-N}}$ [°]	N1–B1–N4 110.3(1), N2–B2–N5 109.8(1)	$\angle_{\text{B-B-N}}$ [°]	N7–B1–B2 132.9(2), N8–B2–B1 131.7(2)	$\angle_{\text{N-B-B-N}}$ [°]	N7–B1–B2–N8 1.0(3)		
$d_{\text{B-B}}$ [Å]	B1–B2 1.766(3)														
$d_{\text{B-N}}$ [Å]	B1–N1 1.586(3), B1–N4 1.589(2), B1–N7 1.534(2), B2–N2 1.577(3), B2–N5 1.574(2), B2–N8 1.536(2)														
$d_{\text{N-C}}$ [Å]	N1–C1 1.345(2), N2–C1 1.337(2), N3–C1 1.355(2), N7–C15 1.448(3), N7–C16 1.445(3)														
$\angle_{\text{N-B-N}}$ [°]	N1–B1–N4 110.3(1), N2–B2–N5 109.8(1)														
$\angle_{\text{B-B-N}}$ [°]	N7–B1–B2 132.9(2), N8–B2–B1 131.7(2)														
$\angle_{\text{N-B-B-N}}$ [°]	N7–B1–B2–N8 1.0(3)														
 <p>$[\text{H}_4\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$</p>	<table border="1"> <tr> <td>$d_{\text{B-B}}$ [Å]</td> <td>B1–B1 1.739(4), B1–B2 2.258(3)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{B-N}}$ [Å]</td> <td>B1–N1 1.525(2), B1–N4 1.535(2), B2–N2 1.515(2), B2–N5 1.507(2)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{N-C}}$ [Å]</td> <td>N1–C1 1.344(2), N2–C1 1.334(2), N3–C1 1.344(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{N-B-N}}$ [°]</td> <td>N1–B1–N4 113.8(2), N2–B2–N5 117.3(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B-B-B}}$ [°]</td> <td>B2–B1–B1 129.8(2)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B-B-B-B}}$ [°]</td> <td>B2–B1–B1–B2 0.0(2)</td> </tr> </table>	$d_{\text{B-B}}$ [Å]	B1–B1 1.739(4), B1–B2 2.258(3)	$d_{\text{B-N}}$ [Å]	B1–N1 1.525(2), B1–N4 1.535(2), B2–N2 1.515(2), B2–N5 1.507(2)	$d_{\text{N-C}}$ [Å]	N1–C1 1.344(2), N2–C1 1.334(2), N3–C1 1.344(2)	$\angle_{\text{N-B-N}}$ [°]	N1–B1–N4 113.8(2), N2–B2–N5 117.3(2)	$\angle_{\text{B-B-B}}$ [°]	B2–B1–B1 129.8(2)	$\angle_{\text{B-B-B-B}}$ [°]	B2–B1–B1–B2 0.0(2)		
$d_{\text{B-B}}$ [Å]	B1–B1 1.739(4), B1–B2 2.258(3)														
$d_{\text{B-N}}$ [Å]	B1–N1 1.525(2), B1–N4 1.535(2), B2–N2 1.515(2), B2–N5 1.507(2)														
$d_{\text{N-C}}$ [Å]	N1–C1 1.344(2), N2–C1 1.334(2), N3–C1 1.344(2)														
$\angle_{\text{N-B-N}}$ [°]	N1–B1–N4 113.8(2), N2–B2–N5 117.3(2)														
$\angle_{\text{B-B-B}}$ [°]	B2–B1–B1 129.8(2)														
$\angle_{\text{B-B-B-B}}$ [°]	B2–B1–B1–B2 0.0(2)														
 <p>$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}(\text{PCy}_3)][\text{OTf}]$</p>	<table border="1"> <tr> <td>$d_{\text{B-B}}$ [Å]</td> <td>B1–B2 1.745(10)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{B-P}}$ [Å]</td> <td>B1–P1 2.074(8)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{B-N}}$ [Å]</td> <td>B1–N1 1.546(9), B1–N4 1.548(8), B2–N2 1.562(9), B2–N5 1.569(8)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{N-C}}$ [Å]</td> <td>N1–C1 1.357(8), N2–C1 1.336(8), N3–C1 1.350(8)</td> </tr> <tr> <td>$d_{\text{P-C}}$ [Å]</td> <td>P1–C15 1.859(6), P1–C21 1.852(7), P1–C27 1.839(6)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{N-B-N}}$ [°]</td> <td>N1–B1–N4 115.4(5), N2–B2–N5 113.1(5)</td> </tr> <tr> <td>$\angle_{\text{B-B-P}}$ [°]</td> <td>P1–B1–B2 112.8(4)</td> </tr> </table>	$d_{\text{B-B}}$ [Å]	B1–B2 1.745(10)	$d_{\text{B-P}}$ [Å]	B1–P1 2.074(8)	$d_{\text{B-N}}$ [Å]	B1–N1 1.546(9), B1–N4 1.548(8), B2–N2 1.562(9), B2–N5 1.569(8)	$d_{\text{N-C}}$ [Å]	N1–C1 1.357(8), N2–C1 1.336(8), N3–C1 1.350(8)	$d_{\text{P-C}}$ [Å]	P1–C15 1.859(6), P1–C21 1.852(7), P1–C27 1.839(6)	$\angle_{\text{N-B-N}}$ [°]	N1–B1–N4 115.4(5), N2–B2–N5 113.1(5)	$\angle_{\text{B-B-P}}$ [°]	P1–B1–B2 112.8(4)
$d_{\text{B-B}}$ [Å]	B1–B2 1.745(10)														
$d_{\text{B-P}}$ [Å]	B1–P1 2.074(8)														
$d_{\text{B-N}}$ [Å]	B1–N1 1.546(9), B1–N4 1.548(8), B2–N2 1.562(9), B2–N5 1.569(8)														
$d_{\text{N-C}}$ [Å]	N1–C1 1.357(8), N2–C1 1.336(8), N3–C1 1.350(8)														
$d_{\text{P-C}}$ [Å]	P1–C15 1.859(6), P1–C21 1.852(7), P1–C27 1.839(6)														
$\angle_{\text{N-B-N}}$ [°]	N1–B1–N4 115.4(5), N2–B2–N5 113.1(5)														
$\angle_{\text{B-B-P}}$ [°]	P1–B1–B2 112.8(4)														

LISTE WISSENSCHAFTLICHER BEITRÄGE

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen

- I. "Tuning the nucleophilicity of electron-rich diborane(4) compounds with bridging guanidinate substituents by substitution"
J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 2009-2017, doi: 10.1039/C7DT04433J.



Vorträge auf Tagungen

- V. „Darstellung und Untersuchung doppelt substituierter Diboran(4)-Verbindungen“
Deutsche Borchemikertagung, Lichtenfels, **2017**.
- IV. „Untersuchung zur Dimerisierung von Lewis-Basen-stabilisierten Diboranyl-Kationen“
Deutsche Borchemikertagung, Hirschberg, **2016**.
- III. „Erzeugung von Diboranyl-Dikationen ausgehend vom doppelten Boronium-Kation $\{[(Me_2HN)B(\mu-hpp)]_2\}^{2+}$ “
Deutsche Borchemikertagung, Blaubeuren, **2015**.
- II. „Untersuchung der Chemie des doppelten Boronium-Kations $\{[(Me_2HN)B(\mu-hpp)]_2\}^{2+}$ “
Deutsche Borchemikertagung, Durbach, **2014**.
- I. „Darstellung neuer doppelter Boronium- und Boronium-Kationen und Untersuchung ihrer Chemie“
Deutsche Borchemikertagung, Reimlingen, **2013**.

DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die stete Unterstützung und die mir gewährte Freiheit bei meinen Untersuchungen bedanken. Die vielen hilfreichen Gespräche und die darin gezeigte Begeisterung brachte mir die faszinierende und abwechslungsreiche Chemie des Elementes Bor näher. Selbst in den langen Zeiten, in denen ich der Chemie jeden Fortschritt mühsam abringen musste, konnte ich durch das mir entgegengebrachte Vertrauen stets an den Rückschlägen wachsen und lernen etwas Positives daraus mitzunehmen.

Priv.-Doz. Dr. Joachim Ballmann danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Große Beiträge zu dieser Arbeit haben die Werkstätten und Analytik-Abteilungen des Chemischen Instituts geleistet: *Beate Termin* danke ich für ihren Einsatz an der NMR-Automation, spätestens bei ihrer Abwesenheit merkt man, wieviel sie zu einem reibungslosen Ablauf beiträgt. *Cornelia Vetter, Ute Gärtner* und *Irene Gruber* von der Elementaranalyse danke ich für die zügigen Messungen, vor allem bei der Flut meiner Proben in der kritischen Phase dieser Arbeit. Den Mitarbeitern der OCI-Masseabteilung, *Dr. Jürgen Gross, Iris Mitsch, Norbert Nieth* und *Doris Lang*, gilt ebenfalls mein Dank. Unseren Glasbläsern *Silke Bender* und *Manuel Kaufmann* danke ich für die zügigen Reparaturarbeiten (sofern das Stück nicht aus Weichglas war). *Martin Dörner* und *Heidrun Haungs* bin ich für die stete Versorgung mit Chemikalien dankbar. Besonderer Dank gilt *Oliver Steck, Christian Rozé* und *Dr. Bodo Martin* für die Wartung und stetige Verbesserung der EDV-Infrastruktur – eine unterschätzte Aufgabe, die erst Beachtung findet, wenn Etwas nicht länger funktioniert. *Olaf Hübner* danke ich hierfür ebenfalls, insbesondere die Betreuung der Infrastruktur des Arbeitskreises (bzw. alles mit einem Computer) und die geduldige Einweisung in Linux. Die Zusammenarbeit mit euch als Admin war unkompliziert und vor allem äußerst lehrreich.

Karin Gissmann danke ich nicht nur für ihre fortwährende Unterstützung von uns Doktoranden, sondern auch für das Abnehmen des ganzen bürokratischen Dschungels von Institut und Dekanat. Vermutlich habe ich nur die Oberfläche davon gesehen, aber alleine das reichte mir schon.

Ohne die ständigen Bemühungen von *Dr. Elisabeth Kaifer* und *Ute Wild* am Röntgendiffraktometer hätte es die Strukturen dieser Arbeit nie gegeben. Viel zu oft konnten (und mussten) sie aus öligem Pulver noch brauchbaren Kristall finden. Unseren erfahrenen Laboranten *Petra Walter* und *Simone Leingang* bin ich für ihre hilfreichen Tipps zur praktischen Arbeitsweise dankbar, durch die ich letztlich die Schutzgas-Chemie meistern konnte.

Meinem langjährigen Praktikumsbuddy und Studiumskollegen *David Fridolin Schrempp* danke ich für den reibungslosen Ablauf beim Betreuen unserer Gruppen, den vielen Extra-Gelegenheiten für mich unsere Studenten zu prüfen und seine stets hilfreichen Vorschläge zu meiner Arbeit.

Benjamin Eberle bin ich für die vielen Gespräche über tägliche Technik-Probleme und Anekdoten dankbar. Mit wem sonst hätte ich über Blockchain, WebDAV-NAS-Dienste und den Raspberry Pi reden können? Ebenso dankbar bin ich dir für die gemeinsamen Versuche die NMR-Software zu updaten, die Risiko-Spielabende und die ständige Kritik an meinem Lösungsskript fürs Praktikum. *Sven Wiesner* danke ich für die unterhaltsamen Zeiten im Großraumlabor mit Wunsch-dir-was-Freitag sowie die lustigen Momente in der Mittagspause (zumindest seit ich damit angefangen habe).

Markus Frick ... wo soll ich bloß anfangen? Dankbar sein für die Zeit mit dir oder für das Ende dieser Zeit? Auch wenn ein Teil von mir froh ist dein Chaos los zu sein, werde ich die Zeiten mit dir vermissen. Im Nachhinein lacht man ja sowieso über alles, selbst über protoniertes Diboran, Ölbad-Havarien und die berüchtigten Borchemikertagungen. Es war auf jeden Fall nie langweilig mit dir und trotz unserer gegensätzlichen Charaktere war die Stimmung im Labor, selbst in frustrierenden Zeiten, immer unvergleichlich! Leider werde ich mich wohl den Rest meines Lebens an die traumatisierenden Lieder von Mickie Krause *et al.* erinnern können.

Großem Dank bin ich auch *Jana Elias* verpflichtet, für ihre treffenden Ratschläge zu allen Lebenslagen und ihrem Beitrag zur Labor-Stimmung. Die offenen Gespräche mit dir über belanglose bis tiefsinnige Themen haben den Laboralltag an vielen Tagen um vieles angenehmer gemacht. Zuletzt bin ich dir auch wegen der gemeinsamen Front gegen Markus' Musikgeschmack und merkwürdigen Ansichten dankbar.

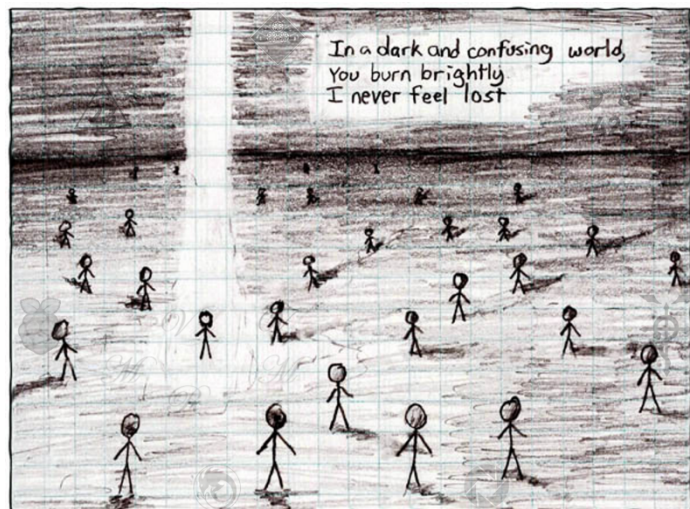
Ebenso bin ich meinen anderen Kollegen des *LaBors* sowie der Borchemie des Arbeitskreises im Allgemeinen dankbar. *Sebastian Litters* war der Ruhepol des Labors und mir immer ein Vorbild was Organisation und Gründlichkeit angeht – zumindest ohne den übertriebenen Part. *Arne Wagner*, meinem Vorgänger der IT-Administration, danke ich für seine Empfehlung für diese Aufgabe. Aber ich bin ihm auch für seinen klar strukturierten Python-Code dankbar, der mich motiviert hat mir diese Sprache anzueignend, sowie für seine Ratschläge zu Bor-bezogenen Problemstellungen. *Anna Widera* danke ich für die vielen konstruktiven Gespräche und gemeinsamen Überlegungen.

Simone Stang, meiner ersten Boxpartnerin danke ich für ihre Hilfestellungen und Erklärungen zu all meinen Fragen, ihre ruhige Art sowie für ihren Kaktus.

Meinen Forschungspraktikanten *Tobias Schenck* und *Jean Thusek* danke ich für ihre Zeit und ihr Engagement mir bei meiner Forschung zu helfen, auch wenn meine Borchemie sich nicht als das dankbarste Thema erwies. An dieser Stelle danke ich auch meinen primären Korrekturlesern *Benjamin Eberle* und *Markus Frick* sowie den sekundären Korrekturlesern *Jana Elias* und *Anna Widera* für ihren Beitrag zur Verbesserung dieser Arbeit.

Thomas Jannack und *Roxana Lorenz* danke ich für die unterhaltsamen Diskussionen in der morgendliche Kaffeepause, *Christoph Krämer* für die Gesellschaft beim Zusammenschreiben dieser Arbeit, sowie *Fabian Ebner* und *Nina Kramer* für die Treffen an der Glovebox. Darüber hinaus möchte ich mich ausdrücklich bei allen Mitgliedern des AK Himmels (und selbstverständlich Grebs) bedanken, nicht nur im Labor, sondern gleichermaßen abseits davon herrschte immer eine heitere und solidarische Atmosphäre, wengleich ich abseits eher rar anzutreffen war.

Besonderer Dank gilt natürlich meiner Frau *Verena Horn*, die mir während dieser Arbeit das Jawort gab und mich auch ansonsten in unzählbaren Belangen unterstützt und motiviert hat. Ohne dich wäre weder diese Arbeit noch ich das, was sie jetzt sind! Außerdem danke ich dir dafür, dass du meine Nerdigkeit nicht bloß akzeptierst, sondern ergänzt; angefangen von Comics, Spielen und Serien bis hin zum eigenen Server, Programmieren und Löten. Und danke für die Organisation unseres Haushalts und einfach Allem (inklusive Hochzeit), wodurch ich den Kopf während dieser Arbeit frei hatte. Ebenso danke ich deinem Familienzweig für ihr fortwährendes Interesse und ihre Unterstützung.



Selbstverständlich bin ich *meinen Eltern und meiner Schwester* zutiefst dankbar. Sie unterstützen mich immer bei sämtlichen Vorhaben und gaben mir Rückhalt bei allen Problemen. Auch wenn Chemie von der Juristerei weit entfernt ist, haben sie sich immer bemüht meinen Weg mit mir zu gehen.

Zuletzt danke ich meinen Freunden, die mich all die Jahre durch mein Leben begleitet haben, insbesondere *Max Damaschke* und meinem WC3-Partner *Jan Reischert*. Meiner langjährigen Freundin *Dr. Regine Garcia Boy* danke ich für ihre in mir geweckte Begeisterung für die Naturwissenschaften und Judo.

Versicherung an Eides statt

Versicherung an Eides statt gemäß § 8 Abs. 3 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.

- I. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Synthese guanidinatstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen und Untersuchung ihrer Nukleophilie“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
- II. 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.
- III. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
- IV. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
- V. Die Bedeutung der Versicherung an Eides statt und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen Versicherung an Eides statt sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen und Gewissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

.....
Datum, Ort

.....
Unterschrift (Julian Horn)